

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JOHN WILLIAN KOTOWSKI

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO NAY UTILIZANDO CASCA DE ARROZ COMO
PRECURSOR DE SÍLICA: ASPECTOS GERAIS**

CURITIBA

2021

JOHN WILLIAN KOTOWSKI

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO NAY UTILIZANDO CASCA DE ARROZ COMO
PRECURSOR DE SÍLICA: ASPECTOS GERAIS**

**Synthesis of zeolite NAY utilizing rice husk as silica precursor: General
Aspects**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues.

CURITIBA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

JOHN WILLIAN KOTOWSKI

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO NAY UTILIZANDO CASCA DE ARROZ COMO
PRECURSOR DE SÍLICA: ASPECTOS GERAIS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari
Rizzo Domingues.

Data de aprovação: 03/dezembro/2021

Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Erika Pereira Felix
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Juliana Regina Kloss
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues pela oportunidade, dedicação, paciência e incentivo no decorrer desse trabalho. Principalmente, em um momento turbulento de pandemia, em que houve a necessidade de total readequação do projeto.

As professoras Erika Pereira Felix e Juliana Regina Kloss, por aceitarem participar da banca e contribuírem com sugestões para a melhoria do trabalho.

Agradeço a toda minha família por todo o apoio durante esses anos. Aos meus pais, meu irmão Johnatham e avó Vera. Agradeço ao Carlos Augusto que sempre me apoiou, incentivou e não me deixou desanimar nos momentos mais difíceis.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelos anos de aprendizado e experiência, pelo crescimento pessoal e profissional que proporcionou. Em especial, sou grato a todos os professores do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR.

Em suma, agradeço a todos que me apoiaram até esse momento da conclusão de curso.

RESUMO

A ciência de materiais é responsável pelo estudo das propriedades, estrutura e aplicação de materiais. Dentre as inúmeras propriedades, destaca-se a porosidade, uma vez que alguns sólidos apresentam um grau dessa característica. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabelece uma classificação dos materiais porosos com base no tamanho do diâmetro dos poros em: micro porosos, meso porosos e macro porosos. Dentre os materiais micro e meso porosos, destacam-se as zeólitas. As zeólitas são alumino silicatos cristalinos contendo elementos alcalinos ou alcalinos terrosos como íons de compensação (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}). São formadas por uma rede de tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, que são ligados entre si pelos quatro vértices, através do oxigênio. Muitas propriedades físico-químicas são atribuídas as zeólitas, tanto de origem natural, quanto de origem sintética, permitindo que sejam aplicadas nas mais diversas áreas, tais como catalisadores, adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares. Entretanto, as zeólitas naturais apresentam na composição uma grande quantidade de impurezas, de forma que a composição dos minerais extraídos varia de maneira significativa entre os depósitos inorgânicos. Sendo assim, é de interesse um estudo sobre as condições de síntese para sua obtenção. Este trabalho tem como proposta uma revisão bibliográfica sobre a síntese de zeólita da família faujasita do tipo NaY, um material micro poroso, através da apresentação dos parâmetros reacionais de síntese como: temperatura, tempo de reação, envelhecimento do gel precursor, uso de sementes, e a introdução da possibilidade de substituição de reagentes sintéticos por fontes alternativas. Dessa forma, foram apresentados estudos que utilizam a sílica obtida da casca de arroz para a síntese de zeólita do tipo NaY, em que a qualidade do produto cristalino obtido foi caracterizada, principalmente, através da difração de raios-X (DRX). Por tanto, a zeólita faujasita do tipo NaY apresenta pico característico e intenso na difração de raios-X próximo de 2θ igual a 6° . Outras técnicas tornam-se complementares para a caracterização de zeólitas, como análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS), e de análise molecular por espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Então, através da revisão bibliográfica, foi possível afirmar que as melhores condições de síntese para uma zeólita faujasita tipo NaY ocorre em uma reação de duas etapas, com envelhecimento do gel precursor e uso de sementes. Além também, que o tempo ótimo de reação ocorre em 24 horas na síntese hidrotérmica.

Palavras-chave: zeólita NaY; síntese de materiais zeolíticos; casca de arroz; caracterização de materiais.

ABSTRACT

Materials science is responsible for the study of the properties, structure and application of materials. Among the numerous properties, porosity stands out, since some solids have a degree of this characteristic. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) establishes a classification of porous materials based on the size of the pore diameter into: microporous, mesoporous and macroporous. Among the micro and mesoporous materials, zeolites stand out. Zeolites are crystalline aluminosilicates containing alkaline and alkaline earth elements as compensating ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}). They are formed by a network of tetrahedrons of the type $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$, which are linked together by the four vertices, through oxygen. Many physicochemical properties are attributed to zeolites, both of natural and synthetic origin, allowing them to be applied in the most diverse areas, being used as catalysts, adsorbents, ion exchangers and molecular sieves. However, natural zeolites have a large amount of impurities in their composition, so that the composition of extracted minerals varies significantly between inorganic deposits. Thus, there is a need for research on the optimal conditions for zeolite synthesis. This work proposes a review on the synthesis of zeolite from the Faujasite family of the NaY type, a microporous material, through the presentation of the synthesis reaction parameters such as: temperature, reaction time, precursor gel aging, use of seeds, and the introduction of the possibility of substituting synthetic reagents for alternative sources. Thus, studies using silica obtained from rice husks for the synthesis of NaY-type zeolite were presented, in which the quality of the crystalline product obtained is characterized, mainly, through X-ray diffraction (XRD). As such, the NaY-type faujasite zeolite presents a characteristic and intense peak in X-ray diffraction at approximately 2θ equal to 6° . Other techniques become complementary for the characterization of zeolites, such as morphological analysis by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and molecular analysis by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Then, through the review, it was possible to affirm that the best synthesis conditions for a Faujasite-type NaY zeolite occurs in a two-step reaction, with aging of the precursor gel and the use of seeds. Furthermore, the optimal reaction time occurs within 24 hours in hydrothermal synthesis.

Keywords: zeolite NaY; synthesis of zeolitic materials; rice rusk; material characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Casca de arroz.....	10
Figura 2 - Estrutura tridimensional de uma zeólita	15
Figura 3 - Unidades secundárias de construção (SBUs) dos mais variados tipos encontrados em zeólitas	17
Figura 4 - Representação da estrutura de quatro zeólitas (faujasita ou zeólitas X e Y; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita Teta-1 ou ZSM-22)	18
Figura 5 - Diagrama esquemático de uma zeólita tipo faujasita	18
Figura 6 - Síntese de zeólita: (a) seleção de matérias-primas, (b) preparação de gel denso e suspensões coloidais determinadas pelo tipo de matéria-prima e condições de preparação, e (c) cristalização de zeólitas	21
Figura 7 - Esquema geral de síntese de zeólitas	22
Figura 8 - Síntese hidrotérmica de zeólita em que os materiais de partida são convertidos em meio aquoso, através da mineralização em produtos cristalinos	24
Quadro 1 - Principais parâmetros variáveis de uma reação de síntese de zeólitas	25
Figura 9 - Fluxograma dos processos de obtenção de sílica da casca de arroz	30
Quadro 2 - Uma visão geral das diferentes estratégias de síntese de zeólitas tipo NaY, utilizando casca de arroz como precursor de sílica.....	31
Figura 10 - Difractograma de zeólita NaY comercial	35
Figura 11 - Espectro na região do infravermelho obtido para a zeólita NaY comercial.....	37
Figura 12 - Imagem obtida através da análise de microscopia eletrônica de varredura em 20000x de zeólita NaY comercial.....	38
Quadro 3 - Caracterizações de zeólitas NaY obtidas através da sílica de casca de arroz	39
Figura 13 - O padrão de DRX para a síntese em duas etapas em diferentes tempos de cristalização	42
Figura 14 - Imagens obtidas através da análise de microscopia eletrônica de varredura em amostras preparadas por via de duas etapas cristalizadas em: (a) 24h - produto NaY (b) 48 h - produto NaP	43
Figura 15 - Fluxograma geral da obtenção de sílica, síntese hidrotérmica e caracterizações	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros de materiais pela IUPAC.....	10
Tabela 2 - Componentes químicos obtidos após a calcinação de casca de arroz, determinados por fluorescência de raios-X (FRX)	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos específicos.....	12
3	METODOLOGIA	13
4	ZEÓLITAS.....	14
4.1	Um breve histórico sobre as zeólitas	14
4.2	Estrutura básica das zeólitas	15
4.3	Unidades de construção secundária e sub unidades estruturais....	16
4.4	Zeólitas tipo Faujasitas	19
4.5	Propriedades gerais das zeólitas	19
5	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	21
5.1	Influência dos parâmetros de síntese	24
6	EXTRAÇÃO DE SÍLICA DA CASCA DE ARROZ	28
7	VISÃO GERAL DAS DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS	31
8	CARACTERIZAÇÕES DE ZEÓLITAS.....	35
8.1	Análise de estrutura cristalina por difração de raios X (DRX).....	35
8.2	Análise molecular por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	36
8.3	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS)	37
9	CARACTERIZAÇÕES DE ZEÓLITAS NAY DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE	39
10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sempre acompanharam a evolução do homem em uma busca permanente por melhorias em sua qualidade de vida. Desde a pré-história, diversos desses foram utilizados por nós, como pedra, madeira, ossos, peles, e quaisquer outros objetos que fossem necessários para atender ao desenvolvimento dos seres humanos ao longo dos tempos (SANTOS et al., 2016).

Nos dias atuais, a ciência de materiais é a atividade responsável por esse desenvolvimento, o qual possibilita a realização de estudos, desde o descobrimento de matérias-primas alternativas, até mesmo a aplicação dessas em um determinado produto, o que é necessário para que aconteça o progresso em todos os campos da indústria e tecnologia, e por consequência, por novos materiais para o desenvolvimento da sociedade (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Consequentemente, os materiais estão extremamente ligados ao nosso cotidiano. Dentre as inúmeras características desses, destaca-se a porosidade, uma vez que alguns sólidos apresentam um grau dessa propriedade, a qual é reflexo da presença de cavidades, canais ou interstícios dentro do material. De modo que, o controle da estrutura porosa de um sólido é de grande importância industrial, uma vez que materiais porosos são utilizados na síntese de catalisadores, adsorventes industriais, membranas, cerâmicas e trocadores iônicos (BRUCE; O'HARE; WALTON, 2010; DAVIS, 2002; SLATER; COOPER, 2015).

Assim, sólidos porosos são de grande interesse científico e tecnológico, uma vez que possuem capacidade de interagir com átomos, íons e moléculas, não apenas em suas superfícies, mas em todo o material. Por tanto, aplicações tradicionais de materiais porosos são alcançadas de forma excelente em sólidos conhecidos como zeólitas, que são materiais classificados como micro e meso porosos (DAVIS, 2002; SLATER; COOPER, 2015). As zeólitas, possuem uma estrutura tridimensional composta por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ (RÍOS R. et al., 2012).

Dessa forma, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) estabelece uma classificação dos materiais porosos com base no tamanho do diâmetro dos poros. As denominações descritas com os diâmetros de poros estão representadas na Tabela 1 (BRUCE; O'HARE; WALTON, 2010; DAVIS, 2002).

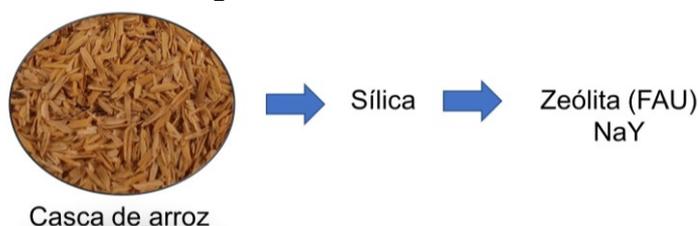
Tabela 1 - Classificação dos poros de materiais pela IUPAC

Classificação	Diâmetro de poros
Micro poros	< 2 nm
Meso poros	2 nm < Diâmetro < 50 nm
Macro poros	> 50 nm

Fonte: Autoria própria

Com o objetivo de se obter zeólitas, que são alumino silicatos cristalinos de estrutura micro e/ou meso porosas, com determinadas características, é necessário o controle dos parâmetros reacionais durante a síntese, como: fontes de sílica e alumínio, temperatura, tempo de reação, envelhecimento do gel precursor, entre outros. Tais parâmetros irão impactar as propriedades físico-químicas do material final (AWALA et al., 2015; ZAAROUR et al., 2014).

Inúmeros desses parâmetros são relatados e investigados, a fim de se estabelecer as condições ótimas de síntese de zeólitas, para a obtenção de produtos mais puros e uniformes. Do mesmo modo, trabalhos recentes indicam a utilização da sílica obtida através da casca de arroz, representada pela Figura 1, para síntese de zeólitas faujasitas do tipo Y.

Figura 1 - Casca de arroz

Fonte: Adaptada de AHMAD et al., (2016)

Através da calcinação ou extração alcalina, esse resíduo agrícola assim é utilizado como fonte alternativa de sílica comercial (EDAÑOL et al., 2018; WANG et al., 2018). O uso da casca de arroz para obtenção da sílica se mostra interessante, pois normalmente essa é processada e posteriormente queimada, sendo descartada de modo inadequado no meio ambiente (MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015).

Contudo, trabalhos recentes indicam a utilização da sílica obtida através da casca de arroz para síntese de zeólitas faujasitas do tipo Y. Nesse caso, a formação do produto cristalino é qualificada através dos padrões característicos de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (RAHMAN; HASNIDA; WAN NIK, 2009).

Por todos esses aspectos, mostra-se interessante a análise de estudos, através de uma revisão bibliográfica, sobre a síntese de zeólita do tipo Y. Principalmente, com o objetivo de avaliar as melhores condições reacionais para esse fim, além de, agregar valor ao resíduo agroindustrial, casca de arroz, para que possa ser utilizado como substituto de um reagente sintético de sílica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar, por meio de uma breve revisão bibliográfica, as condições de reação mais apropriadas de síntese de zeólita do tipo NaY, utilizando a casca de arroz como fonte alternativa de sílica.

2.2 Objetivos específicos

- Introduzir o desenvolvimento presente na literatura de periódicos sobre a síntese de zeólita tipo NaY, utilizando a casca de arroz como fonte alternativa de sílica;
- Apresentar os principais parâmetros reacionais da síntese hidrotérmica de zeólita do tipo NaY, como: temperatura, tempo de reação, envelhecimento e uso de semente;
- Apontar os principais padrões característicos de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) de zeólita do tipo NaY;
- Considerações gerais acerca dos melhores parâmetros para experimentos de síntese de zeólita NaY.

3 METODOLOGIA

A revisão feita nesse trabalho baseou-se na pesquisa nos portais do Google Scholar, Portal de Periódicos CAPES e *Sciencedirect*. A pesquisa se dividiu em duas partes, sendo: Introdução ao conhecimento geral sobre zeólitas e, publicações que abordam a utilização da sílica da casca de arroz para síntese de zeólita faujasita tipo NaY.

Como um critério de qualidade, os materiais consultados foram selecionados através do filtro de relevância. Dessa forma, os principais materiais pesquisados e revisados foram de revistas científicas especializadas como: *Nature Materials*, *Porous Materials*, *Microporous and Mesoporous Materials*, *Journal of Catalysis*, *Materials Characterization*, *Catalysis Today*, entre outras.

Os termos buscados foram “zeolite”, “zeolite rice husk”, “zeolite rice hull”, “rice husk ash”, “hydrothermal treatment”, “zeolite silica”, “zeolite Y” e “alternative sources zeolite”. Não foram feitas restrições relativas ao ano de publicação dos artigos pesquisados.

Todavia, os trabalhos consultados para conhecimento das melhores condições de síntese de zeólita faujasita tipo NaY, tinham somente a casca de arroz como única fonte alternativa de sílica. Essa restrição foi imposta pelo motivo de que existem na literatura recente trabalhos que abordam misturas de casca de arroz com outras fontes alternativas, como caulim ou cinzas volantes de carvão.

4 ZEÓLITAS

4.1 Um breve histórico sobre as zeólitas

Em 1756, o químico e mineralogista sueco Alex Fredrik Cronstedt introduziu o termo “zeólita” após observações que ao aquecer o material sólido em que estava estudando, esse apresentava borbulhamento pela perda de água em forma de vapor através dos poros. Ele combinou as palavras gregas “*zein*” que significa ferver, e “*lithos*” que significa pedra, para formar a palavra zeólita, assim, dando o significado de pedras que fervem para o mineral (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

Todavia, as zeólitas foram amplamente ignoradas pelos químicos durante a maior parte dos próximos 200 anos. Ainda assim, em 1850, cerca de 20 tipos de zeólitas já tinham sido identificadas, mas somente eram usadas como decoração em departamentos de Química e Mineralogia. Nessa época, as zeólitas naturais eram consideradas minerais raros, encontradas somente como cristais isolados de rochas basálticas, as quais nunca eram identificadas em grandes depósitos de materiais relativamente puros (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

Em 1854, o mineralogista Georges Friedel, talvez tenha sido o primeiro a relatar as propriedades de adsorção de líquidos orgânicos por zeólitas desidratadas. Em 1858, o químico alemão Eichorn apresentou pela primeira vez as propriedades de troca iônica das zeólitas (FLANIGEN, 1991). Posteriormente, em 1862, o químico francês Henry Etienne Saint-Claire Deville deu o primeiro relato sobre a síntese de zeólitas, o qual sintetizou a *levynite* (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

A chegada das zeólitas ao campo comercial, como um trocador iônico, ocorreu em 1905, por Robert Gans na Alemanha. Com o objetivo de amaciamento de águas em escala comercial, utilizando uma zeólita sintética de silicato de sódio e alumínio, a qual chamou de “Permutite” (COLLINS, 2010).

Os primeiros estudos sobre o uso de zeólitas como catalisadores, foram apresentados em 1960, no 2º Congresso Internacional de Catálise realizado em Paris, no qual foi feito o primeiro anúncio público da existência de atividade catalítica em zeólitas do tipo Y, além também de atividade de troca de cátions. Outra conclusão de grande importância foi de que a catálise ocorria dentro das cavidades das zeólitas (catálise intra cristalina), sendo responsáveis pela observação de catálise seletiva (MASTERS; MASCHMEYER, 2011).

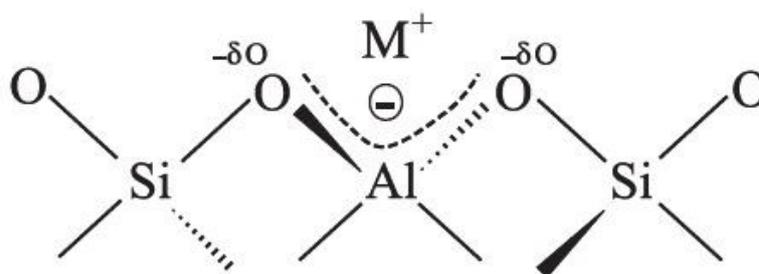
Tendo em vista os aspectos observados, as zeólitas são reconhecidas por mais de duzentos anos, embora inicialmente os cientistas não conheçam suas propriedades físicas e químicas atraentes. Dessa forma, durante a década de 1970, as zeólitas ganharam interesse da comunidade científica, principalmente devido as valiosas descobertas de propriedades com potencial de aplicação nas mais diversas áreas industriais (KESRAOUI-OUKI; CHEESEMAN; PERRY, 2010).

4.2 Estrutura básica das zeólitas

Os alumino silicatos podem possuir estruturas amorfas ou ordenadas, e as últimas podem ser micro e/ou meso porosas. Assim, os alumino silicatos cristalinos e de estrutura micro e meso porosa são denominados de zeólitas. Todavia, pela definição da IZA (*International Zeolite Association*), zeólita é entendida em um sentido mais amplo. Nessa, incluem-se materiais naturais e sintéticos, bem como peneiras moleculares e outros materiais (com micro poros e meso poros) que possuam propriedades e/ou estruturas relacionadas (BRAGA; MORGON, 2007).

A estrutura básica desse grupo de materiais é formada pela combinação de tetraedros do tipo TO_4 , na qual o T representa os átomos de alumínio ou silício. O alumínio apresenta uma trivalência, de modo que induz cargas negativas na estrutura, que necessita de cátions de compensação para neutralização global, como é representado pela Figura 2 (MARTINS; CARDOSO, 2006).

Figura 2 - Estrutura tridimensional de uma zeólita

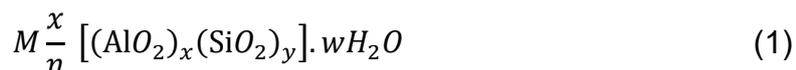


Fonte: MARTINS; CARDOSO (2006)

As zeólitas são alumino silicatos cristalinos e hidratados que possuem elementos do grupo dos metais alcalinos (I) e metais alcalinos terrosos (II) como cátions de compensação, principalmente sódio, potássio, cálcio, bário e estrôncio. A estrutura tridimensional dos alumino silicatos sugere que eles são ligados de forma

infinita através do compartilhamento do átomo de oxigênio entre os tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ (KESRAOUI-OUKI; CHEESEMAN; PERRY, 2010).

A fórmula empírica geral representada pela Equação 1 demonstra a estrutura da célula unitária das zeólitas em um contexto geral, na qual “x” e “y” são iguais ao número total de tetraedros, “n” representa a valência do cátion de compensação “M” e “w” o número de moléculas de água.



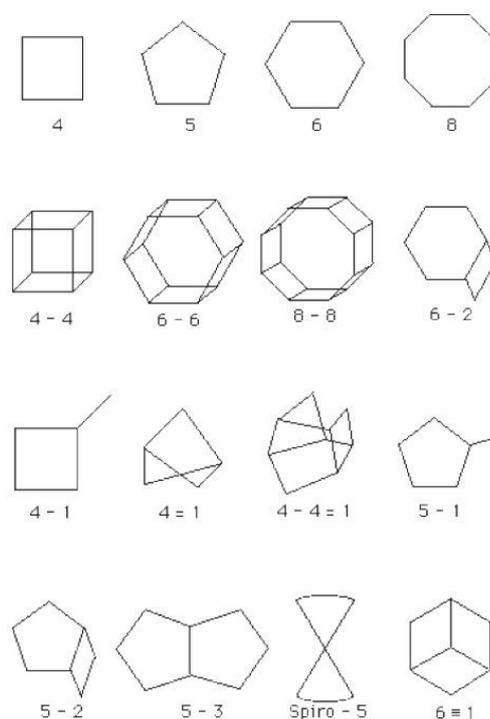
Essa célula unitária básica tetraédrica forma redes tridimensionais bastante diversificadas, que possuem espaços vazios e lacunas, formando os poros característicos do material zeolítico.

A necessidade de descrição precisa das características estruturais das zeólitas levou ao desenvolvimento de estratégias sistemáticas para o estudo das redes tridimensionais (3D) presentes nas estruturas cristalinas desses materiais, uma vez que isso é necessário para tornar viável a descrição das propriedades provenientes das mesmas. Além disso, o número infinito de possíveis redes 3D formadas a partir de subunidades básicas como anéis, poliedros, cadeias coplanares e não-coplanares, redes bidimensionais (2D), entre outras, também enfatizaram a necessidade de organização e classificação que são comuns a vários tipos de zeólitas. Em virtude disso, foram estabelecidas as unidades finitas de construção secundária (SBU - *Secondary Building Units*), para a realização de uma descrição e classificação estrutural desses materiais devido à alta diversidade estrutural (LI; MOLINER; CORMA, 2018).

4.3 Unidades de construção secundária e sub unidades estruturais

Em vista de que as unidades primárias formadoras de zeólitas são os tetraedros TO_4 , as unidades de construção secundárias (SBUs - *Secondary Building Units*) são os arranjos geométricos desses tetraedros teóricos usados na descrição estrutural e são utilizadas para organizar todas as estruturas de zeólitas. Isso ocorre pois os tetraedros TO_4 formam anéis, poliedros, cadeias coplanares e não-coplanares, redes bidimensionais (2D), entre outros tipos de arranjos, como é representado na Figura 3 (ARMBRUSTER; GUNTER, 2001).

Figura 3 - Unidades secundárias de construção (SBUs) dos mais variados tipos encontrados em zeólitas



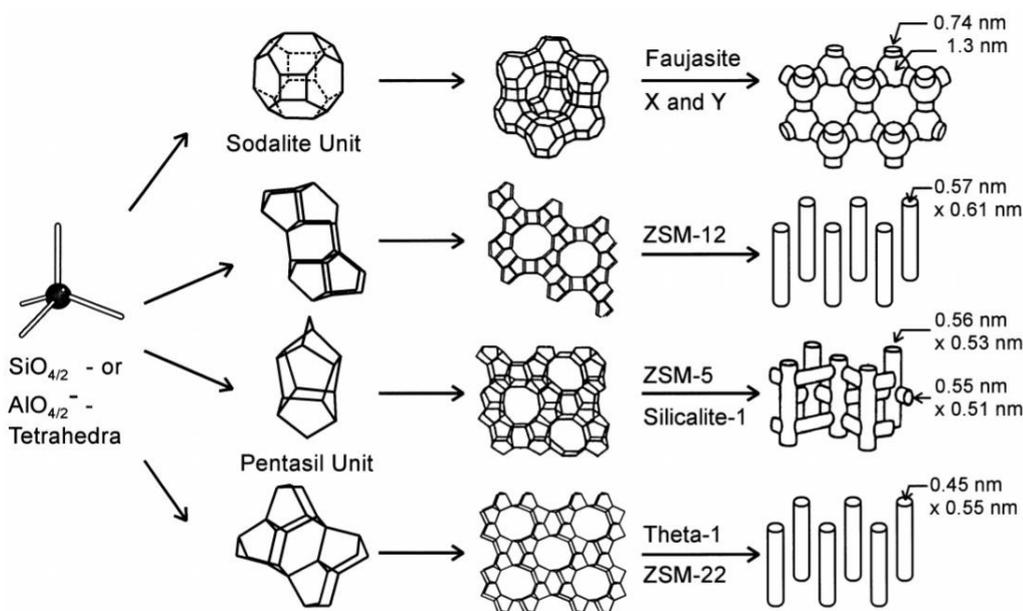
Fonte: BRAGA; MORGON (2007)

Posteriormente, as combinações das unidades de estrutura secundárias no espaço possibilitam a construção de unidades terciárias, mais complexas, chamadas de Subunidades Estruturais (SSUs - *Structural SubUnits*). Várias formas de combinações são possíveis. Assim, as unidades terciárias combinadas entre si formam uma estrutura caracterizada pela presença de canais em diferentes formas, mas com dimensões específicas, que determinam os tipos de estrutura e família de zeólitas (BRAGA; MORGON, 2007). Essas famílias são descritas e identificadas pela IZA (*International Zeolite Association*) através de um código de três letras. Esse código é chamado de Código de Tipo de Estrutura (FTC - *Framework Type Code*), que identifica uma determinada família de zeólitas (MOZGAWA; KRÓL; BARCZYK, 2011).

De acordo com o banco de dados da IZA (*International Zeolite Association*), existem atualmente mais de 240 estruturas descritas, as quais são formadas pelas diferentes combinações das SBUs e SSUs no espaço, representando a construção de unidades terciárias mais complexas. Dessa forma, a associação descreve um atlas de tipos de estruturas de zeólitas que são publicados e atualizados frequentemente. Por exemplo, o código LTA para (*"Linde Type A"*, referente à *"Linde Division"* da organização *Union Carbide*), MOR para a topologia mordenita, e FAU para as zeólitas

com a topologia faujasita. Outros exemplos são apresentados na Figura 4, na qual representam de modo esquemático a unidade básica da construção de zeólitas, tetraedros TO_4 , posteriormente as unidades terciárias, e por fim algumas famílias de zeólitas com os tamanhos característicos de poros. (BRAGA; MORGON, 2007; KULPRATHIPANJA, 2010).

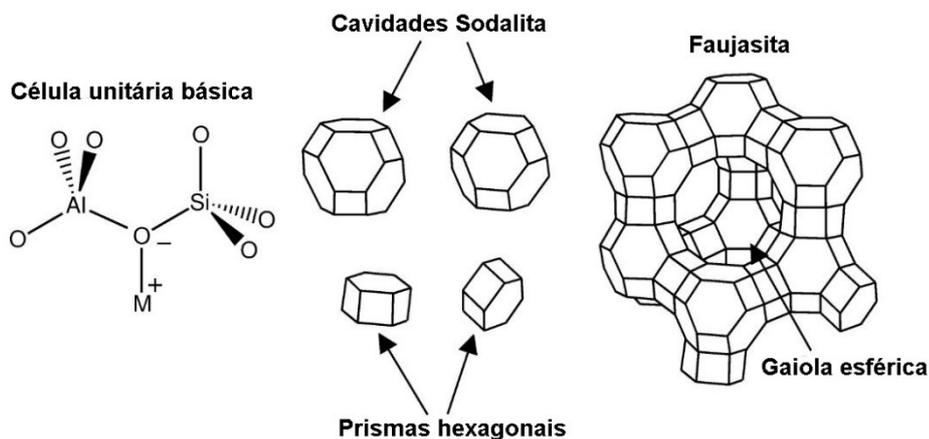
Figura 4 - Representação da estrutura de quatro zeólitas (faujasita ou zeólitas X e Y; zeólita ZSM-12; zeólita ZSM-5 ou silicalita-1; zeólita Teta-1 ou ZSM-22)



Fonte: WEITKAMP (2000)

As zeólitas da família das faujasitas (FAU) são descritas pela união de um prisma hexagonal e um octaedro truncado, como representado na Figura 5, esse último denominado de cavidade sodalita ou cavidade β (BRAGA; MORGON, 2007).

Figura 5 - Diagrama esquemático de uma zeólita tipo faujasita



Fonte: Adaptada de DAVIS (2003)

4.4 Zeólitas tipo Faujasitas

As zeólitas da família faujasita (FAU) são divididas em duas classes, X e Y, as quais apresentam características isoestruturais, ou seja, morfologias cristalinas idênticas (JUNIOR; NEVES; ANGÉLICA, 2015). Entretanto, a composição química é diferente, resultando em propriedades físicas distintas. A diferença da relação Si/Al é a característica que guia essa divisão, na qual a relação Si/Al para a zeólita X é de 1 a 1,5, enquanto para a zeólita Y, varia de 1,5 até 3. De modo que essa diferença acarreta em uma maior capacidade de troca catiônica na zeólita X, e uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica na zeólita Y (JUNIOR; NEVES; ANGÉLICA, 2015).

As zeólitas X e Y exibem uma estrutura tridimensional de poros, na qual as unidades estruturais básicas são gaiolas de sodalita e prismas hexagonais que são montadas para formar uma grande gaiola esférica, apresentando diâmetro de 1,3 nm, com poros de 0,71 a 0,73 nm (AWALA et al., 2015). Sendo assim, caracterizam-se como materiais micro porosos segundo a definição estabelecida pela IUPAC.

Há um grande impacto das zeólitas do tipo FAU na indústria de refino de petróleo e cadeia petroquímica. Esses alumino silicatos cristalinos são utilizados para o controle e desempenho catalítico, o que são reflexos das propriedades do tamanho de seus cristais e poros. O uso de zeólitas do tipo Y pode melhorar a seletividade catalítica e aumentar o rendimento do óleo diesel, além também de serem utilizadas na indústria de química fina (MINTOVA; VALTCHEV, 2007).

Dessa forma, a zeólita Y tem sido amplamente utilizada na indústria devido ao seu tamanho característico de poro e estabilidade hidrotérmica (LI et al., 2013; WANG et al., 2010).

4.5 Propriedades gerais das zeólitas

O caráter de grande interesse em zeólitas se dá pela variação da composição química dos poros das paredes desse material cristalino, como também, do diâmetro e geometria desses. Assim, essas características fazem das zeólitas prováveis de serem utilizadas em uma grande variedade de aplicações, como em áreas de adsorção, separação, catálise e troca iônica (JIANG; YU; CORMA, 2010). Entre as principais características, pode-se destacar (LUNA; SCHUCHARDT, 2001):

- Grande área superficial e capacidade de adsorção;

- Propriedades de adsorção altamente hidrofóbicas ou altamente hidrofílicas;
- Estrutura que possibilita a criação de sítios ativos, como sítios ácidos, na qual a força e concentração podem ser controladas, de modo a suprir as necessidades da aplicação desejada;
- Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- Complexa rede de canais com diferentes tipos de seletividade e formas. A seletividade pode ser de produto, de reagente e de estado de transição.

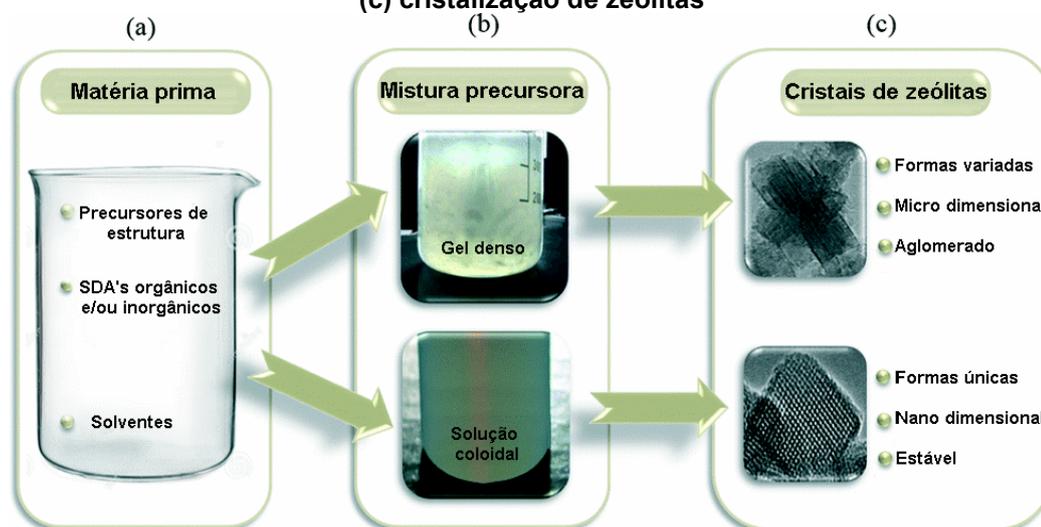
A variedade de propriedades das zeólitas é reflexo dos mais variados tipos de alumino silicatos existentes. As zeólitas naturais podem ser encontradas em regiões com intensa atividade vulcânica, podendo destacar-se as zeólitas das famílias das clinoptilolitas, erionitas, faujasitas, mordenitas, entre outras, que representam a diversidade estrutural desses minerais e são classificadas de acordo com a topologia de estrutura. A zeólita do tipo faujasitas é o “ingrediente” chave de catálise do craqueamento catalítico fluido (CCF), fornecendo seletividade de produto e grande parte da atividade catalítica, assim possui considerável importância no âmbito industrial (AWALA et al., 2015).

5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Com o objetivo de se obter zeólitas com características e propriedades determinadas, é necessário o total controle do processo de síntese, ou seja, há necessidade de avaliar os inúmeros parâmetros reacionais que podem ser variáveis, para assim impactar nas propriedades físico-químicas do material final (ZAAROUR et al., 2014). A formação de zeólitas é controlada pelos parâmetros de síntese, como composição do gel, condições de envelhecimento, temperatura e tempo de reação, além também, dos tipos de solvente e razões molares (WANG et al., 2013).

Assim, a química dos precursores iniciais para a síntese de zeólitas (fontes naturais de reagentes ou não, solventes e aditivos) é de grande importância. As misturas precursoras podem se apresentar como sólidos secos, gel líquido, gel denso, suspensões aquosas ou suspensões leitosas antes do método térmico de síntese, como é representado na Figura 6 (WANG et al., 2013).

Figura 6 - Síntese de zeólita: (a) seleção de matérias-primas, (b) preparação de gel denso e suspensões coloidais determinadas pelo tipo de matéria-prima e condições de preparação, e (c) cristalização de zeólitas



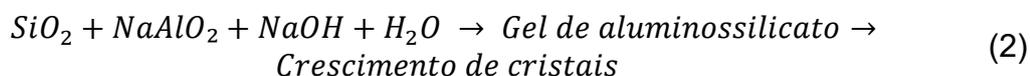
Fonte: Adaptada de GRAND; AWALA; MINTOVA (2016)

Entre os métodos térmicos de síntese, destacam-se principalmente três: ionotérmico, solvotérmico e hidrotérmico. O método hidrotérmico considerado a principal via para a síntese das zeólitas (KHALEQUE et al., 2020). Como características, esse método utiliza a água como solvente, fato que apresenta um custo mais baixo, necessita de um recipiente selado, geralmente feito de polipropileno ou autoclave de aço revestido de teflon para a síntese, altas temperaturas e pressão (KHALEQUE et al., 2020; RIVAS CARDONA, 2011).

Durante a síntese hidrotérmica, realizada em sistemas de reações fechados, ocorre a polimerização dos tetraedros TO_4 , nucleação espontânea e também os crescimentos dos cristais de zeólita, como representado pela Figura 7 (ZAAROUR et al., 2014). Logo, pode-se dividir a síntese de zeólitas em 3 etapas: a formação do gel precursor, nucleação, e crescimento de cristais (LI et al., 2013). Esse processo ocorre em condições ótimas de reação hidrotermal em níveis variáveis de temperatura e em tempos diferentes de síntese (de minutos até dias). Assim, as zeólitas são espécies metaestáveis e se deixadas em seu melhor meio de síntese, essas se converterão em materiais mais estáveis (GRAND; AWALA; MINTOVA, 2016). A formação de produtos zeolíticos mais estáveis é reflexo de mudanças relativamente pequenas do sistema e das condições de operação de síntese (ZAAROUR et al., 2014).



O principal método para obtenção de zeólitas da família das faujasitas também é a síntese hidrotérmica; esse processo ocorre naturalmente na produção de vários minerais, como sílica cristalina e outras zeólitas. A síntese hidrotérmica pode ser descrita e resumida pela reação representada pela Equação 2 (KARAMI; ROHANI, 2009), em que os reagentes precursores são a sílica, normalmente na forma coloidal, aluminato de sódio, hidróxido de sódio e água, que são juntamente adicionados sob agitação vigorosa até a homogeneização (KARAMI; ROHANI, 2009).



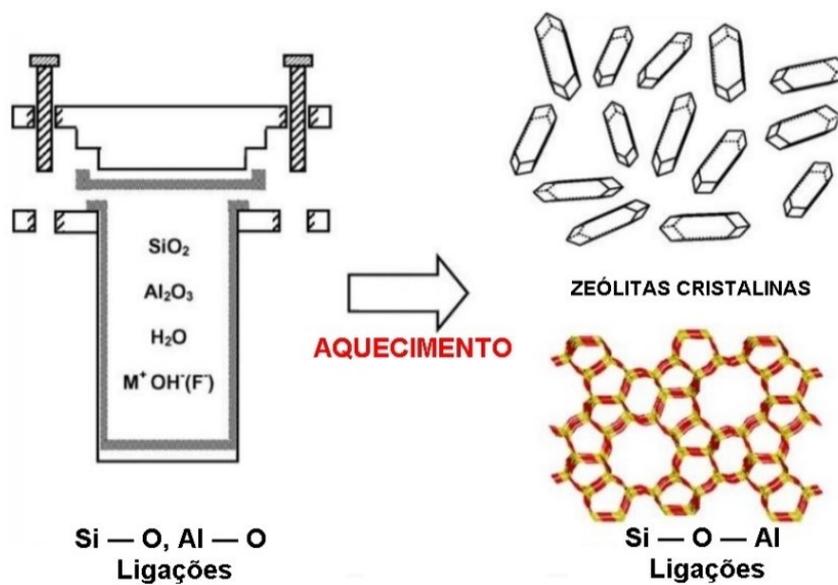
Assim, uma típica síntese hidrotérmica pode ser resumida nas seguintes etapas (CUNDY; COX, 2005):

1. Reagentes amorfos, fontes de sílica e alumina são misturados com uma fonte de cátion, em condições básicas (pH alto);
2. A mistura de precursores é aquecida, em temperaturas acima de 100°C, normalmente, em uma autoclave;
3. Os reagentes permanecem amorfos durante algum tempo;
4. Após um período de indução, zeólitas cristalinas já podem ser detectadas;
5. Com o passar do tempo, o material amorfo é substituído por uma massa de cristais;
6. Recuperação do produto por meio de lavagem, filtração e secagem.

Desse modo, os elementos (Si, Al) presentes nos reagentes precursores irão compor o material microporoso, que inicialmente estão usualmente na forma de óxidos, com ligações Si-O e Al-O. Durante a reação hidrotermal, junto com o agente mineralizante (normalmente hidróxido de um metal alcalino), o produto zeolítico é obtido (CUNDY; COX, 2005). As ligações Si-O-Al são formadas como representado na Figura 8.

Portanto, faz-se necessário que se desenvolvam pesquisas acerca da escolha das condições ótimas de reação para a otimização do produto zeolítico final, principalmente na área industrial, de modo que o material necessário para a síntese possa ser preparado de forma reprodutível e com as mesmas especificações, por uma rota sintética estabelecida (CUNDY; COX, 2005).

Figura 8 - Síntese hidrotérmica de zeólita em que os materiais de partida são convertidos em meio aquoso, através da mineralização em produtos cristalinos



Nesse sentido, pesquisas vem sendo desenvolvidas visando a de síntese de zeólitas por meio de métodos controlados, para estabelecer quais as variáveis de reação que vão influenciar diretamente no processo de cristalização do produto final (CUNDY; COX, 2005).

5.1 Influência dos parâmetros de síntese

As zeólitas são sintetizadas por processos químicos que resultam em um estado de estruturas e poros mais uniformes comparado com as zeólitas naturais. As principais matérias primas úteis para a síntese envolvem desde produtos químicos puros com sílica e alumina (reagentes sintéticos), minerais disponíveis na terra, ou até mesmo subprodutos da indústria (JHA; SINGH, 2016).

De forma geral, a síntese envolve uma mistura composta por uma fonte de silício e alumínio combinada com água, em condições de pH controlado. Embora a preparação sintética seja relativamente simples, o processo de nucleação e crescimento que ocorre entre a mistura inicial e a fase final de zeólita desejada é bastante complicado, e há uma grande diversidade de propostas dos mecanismos de reação envolvidos durante o processo. (RIVAS CARDONA, 2011).

A partir das misturas precursoras iniciais, a temperatura, a pressão e o tempo de reação de um processo de síntese devem ser bem determinados, uma vez que a variação de qualquer um desses parâmetros permite a síntese de materiais com diversas estruturas e composições químicas (CHAVES LIMA et al., 2019). Além disso,

o controle do sistema de reação antes e durante a síntese afeta as sub etapas envolvidas no processo, a espontaneidade das fases formadas e o aspecto dos cristais, assim como as dimensões de poros e morfologias (CHAVES LIMA et al., 2019; CUNDY; COX, 2005). Portanto, estudos são necessários para definir as condições ótimas de uma síntese. Os principais parâmetros de reação apresentados em diferentes trabalhos estão organizados no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais parâmetros variáveis de uma reação de síntese de zeólitas

Parâmetros reacionais	Descrição e/ou função
Temperatura	As faixas de temperatura de cristalização de zeólitas podem variar desde temperaturas ambientais (25 - 60°C), baixas (90-120°C), moderadas (120-200°C) e altas ($\geq 250^\circ\text{C}$). O aumento da temperatura facilita a superação da energia de ativação para a formação de núcleos dos cristais, podendo alterar o tempo de reação (indução) (CHAVES LIMA et al., 2019).
Tempo de reação	Geralmente, a síntese de zeólitas ocorre por períodos de tempo entre várias horas, dias ou até mesmo semanas (PAL et al., 2013; SEVERANCE et al., 2014). Do ponto de vista industrial a redução do tempo de cristalização é um aspecto essencial, assim são comuns estudos de síntese visando a pesquisa cinética do processo (CHAVES LIMA et al., 2019).
Envelhecimento do gel precursor	Consiste em deixar a mistura de reação em repouso por um período de tempo antes do tratamento térmico, geralmente em temperatura ambiente, levando à cristalização inicial. Tem como principal objetivo favorecer o estágio de nucleação, permitindo reduzir o tamanho dos cristais e diminuir o tempo necessário no reator hidrotérmico (CHAVES LIMA et al., 2019; CUNDY; COX, 2005).
Tratamento térmico com agitação ou estático	A síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser realizada em fornos rotativos ou estáticos. A agitação tem a função de homogeneização dos reagentes e melhor distribuição de calor no sistema. De forma geral, em sistemas sob agitação, cristais menores são obtidos. (CHAVES LIMA et al., 2019; CUNDY; COX, 2005).
Basicidade e acidez (pH)	Geralmente a síntese ocorre em meio alcalino, com o pH variando de 9 a 13, ou até mesmo em condições aproximadamente neutras. Os ânions OH^- têm uma função catalítica, incluindo mineralização e mobilização no processo de cristalização. Ou seja, a alcalinidade mais alta aumenta a solubilidade das fontes de Si e Al (NAZIR; YEONG; CHEW, 2020).
Pressão	Em sínteses com temperaturas acima de 100 °C, geralmente o sistema funciona por pressão autógena, gerada pelo próprio reator fechado (Pressão de vapor saturado de água na temperatura usada na síntese) (CHAVES LIMA et al., 2019).
Água	Atua como solvente na reação por síntese hidrotérmica. O vapor de água promove a cristalização da zeólita, já que possui o papel no estabelecimento da pressão autógena no sistema de reação (CHAVES LIMA et al., 2019; YU, 2007). É necessário o controle do grau de pureza, pois espécies iônicas atuam diretamente na cristalização, assim, essas podem influenciar profundamente no resultado da síntese, promovendo a formação de fases indesejadas e interferindo em todo o processo (CHAVES LIMA et al., 2019).
Agentes mineralizantes	Atuam como catalisadores, convertendo os reagentes em espécies reativas e ionicamente móveis. As fontes mais utilizadas são hidróxidos de metais alcalinos, ácido fluorídrico ou sais de flúor (CHAVES LIMA et al., 2019; CUNDY; COX, 2005).
Cátions orgânicos e inorgânicos	Hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos e óxidos de metais alcalinos-terrosos, sais (fluorídricos, clorídricos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e

	outros), bases orgânicas e hidróxidos de amônio, especialmente bases quaternárias. (PETKOWICZ, 2009).
Uso de sementes	Adição de sementes de cristais de zeólita a qual se deseja sintetizar na mistura reacional. Possuem o objetivo de diminuir o tempo de reação e direcionar a formação de um material específico, aumentando a qualidade da cristalização. Isso ocorre, pois, as sementes fornecem núcleos para o crescimento dos cristais em que ocorre a formação de cristais menores aderidos a superfície da semente, ou seja, cristais “filhos” colados ao cristal “mãe”, que são as sementes (VIEIRA; RODRIGUES E; MARTINS, 2014).
Fontes de alumínio	Aluminatos de metais alcalinos, óxidos alcalinos de alumínio, sais de alumínio e sedimentos minerais, (PETKOWICZ, 2009).
Fontes de silício	Sílica coloidal, silicatos e silicatos hidratados, vidros solúveis, géis de sílica, vidros sintéticos e de sílica, minerais como: argilominerais e feldspatos, basalto e outras misturas de minerais (PETKOWICZ, 2009). Fontes alternativas como: caulim, cinzas volantes de carvão, resíduos agrícolas como a casca de arroz (KHALEQUE et al., 2020).

Fonte: Autoria própria

Nota-se que os trabalhos presentes na literatura analisam o impacto de um ou no máximo dois parâmetros reacionais. Isso deve ocorrer porque analisar todas as possibilidades seria uma tarefa extremamente complicada, já que uma modificação mínima em uma única variável acarreta em drásticas mudanças no produto final.

Diante disso, destacam-se principalmente as variáveis temperatura e o tempo de reação utilizados na síntese hidrotérmica, o que é comumente estudado pelas literaturas (NAZIR; YEONG; CHEW, 2020).

Também, é comum o estudo do envelhecimento do gel precursor (NAZIR; YEONG; CHEW, 2020). Quando esse é realizado, a síntese hidrotérmica é caracterizada em duas etapas, sendo a primeira o envelhecimento do gel precursor e a segunda a síntese hidrotérmica propriamente dita. De forma oposta, quando não realizado o envelhecimento, a síntese é realizada em uma etapa ou etapa única.

No entanto, segundo VIEIRA; RODRIGUES E; MARTINS (2014), um número pequeno de trabalhos são relatados na literatura sobre a síntese de zeólitas na presença de sementes (cerca de 6 %), além de que um grupo pequeno de estruturas são frequentemente estudadas com o uso desse artifício. Todavia, as faujasitas incluem-se nesse pequeno grupo.

Ademais, recentemente, estudos publicados visam a substituição dos reagentes sintéticos de sílica por fontes alternativas, principalmente utilizando a casca de arroz, um resíduo agroindustrial, como fonte de sílica (LI et al., 2021). Essas publicações estabelecem uma rota alternativa para uma abordagem de síntese verde, utilizando substituições para o reagente sintético de sílica. De modo que o leitor obtenha a consciência da possibilidade da substituição desses por outras fontes, e se

sinta estimulado a considerar essa tendência em futuras pesquisas. A discussão sobre o método e as condições otimizadas da extração de sílica, que é anterior a síntese hidrotérmica da zeólita, torna-se indispensável nesses estudos.

6 EXTRAÇÃO DE SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

A sílica (SiO_2) é o óxido mais abundante da crosta terrestre, a qual é amplamente utilizada em aplicações tecnológicas e é um dos mais valiosos compostos químicos inorgânicos. A sílica natural, como a encontrada em resíduos agrícolas, pode fornecer uma fonte alternativa para substituir reagentes comerciais durante a síntese de zeólitas. Dessa forma, a casca de arroz está entre os resíduos agrícolas que são amplamente estudados para que sejam convertidos em produtos finais mais valiosos (MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015).

De fato, do ponto de vista prático, o uso de sílica de casca de arroz se mostra vantajoso, uma vez que muitas vezes essa é processada e posteriormente queimada em grande quantidade, principalmente em países produtores de arroz. Isso torna-se um grande problema de poluição ambiental e traz riscos à saúde, sobretudo pela poluição da água, do solo e ar (KUMAR et al., 2016; NASKAR; KUNDU; CHATTERJEE, 2011). Além disso, a sílica da casca de arroz é mais barata do que outros tipos de sílica comumente usados, como a sílica coloidal (PANDIANGAN et al., 2017).

A casca de arroz contém aproximadamente 30 % de sílica hidratada e 70 % de compostos orgânicos, os quais são removidos através do processo de calcinação. Existe também o processo de obtenção da sílica por meio da extração alcalina, porém não é uma via tão comum (WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH, 2008).

O processo de extração de sílica por meio da calcinação resulta em dióxido de silício, e segue normalmente as seguintes etapas (MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015; WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH, 2008; YUSOF; NIZAM; RASHID, 2010):

1. Inicialmente, com o objetivo de remoção da sujeira aderida à casca de arroz, é feita uma lavagem com grande quantidade de água de torneira e posterior enxague com água deionizada;
2. As impurezas metálicas normalmente são retiradas através de um pré-tratamento por meio de refluxo com ácido (ácido clorídrico ou ácido sulfúrico) por algumas horas (cerca de 3 horas);

3. A mistura da casca de arroz com o ácido é filtrada, e lavada repetidamente com água até o filtrado ficar neutro;
4. Após o tratamento ácido, a casca de arroz é seca em estufa e pirolisada em mufla em temperaturas que variam de 500 °C a 600 °C, por 5 a 6 horas.

Assim, em um estudo realizado por WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH (2008), com o objetivo de obtenção de sílica por meio do uso da casca de arroz, esse apresentou como resultado, através de técnica de fluorescência de raios-X (FRX), que o componente principal obtido foi SiO₂ com pureza de aproximadamente 98% em massa. Além, de pequenas quantidades de outros óxidos inorgânicos que estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 - Componentes químicos obtidos após a calcinação de casca de arroz, determinados por fluorescência de raios-X (FRX)

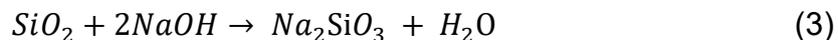
Componente	(% massa)
SiO ₂	97,96
Al ₂ O ₃	00,56
K ₂ O	00,06
CaO	00,98
Fe ₂ O ₃	00,02

Fonte: WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH (2008)

Por outro lado, o método de obtenção de sílica por extração alcalina ocorre resultando em silicato de sódio e segue, normalmente, as seguintes etapas (EDAÑOL et al., 2018; MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015):

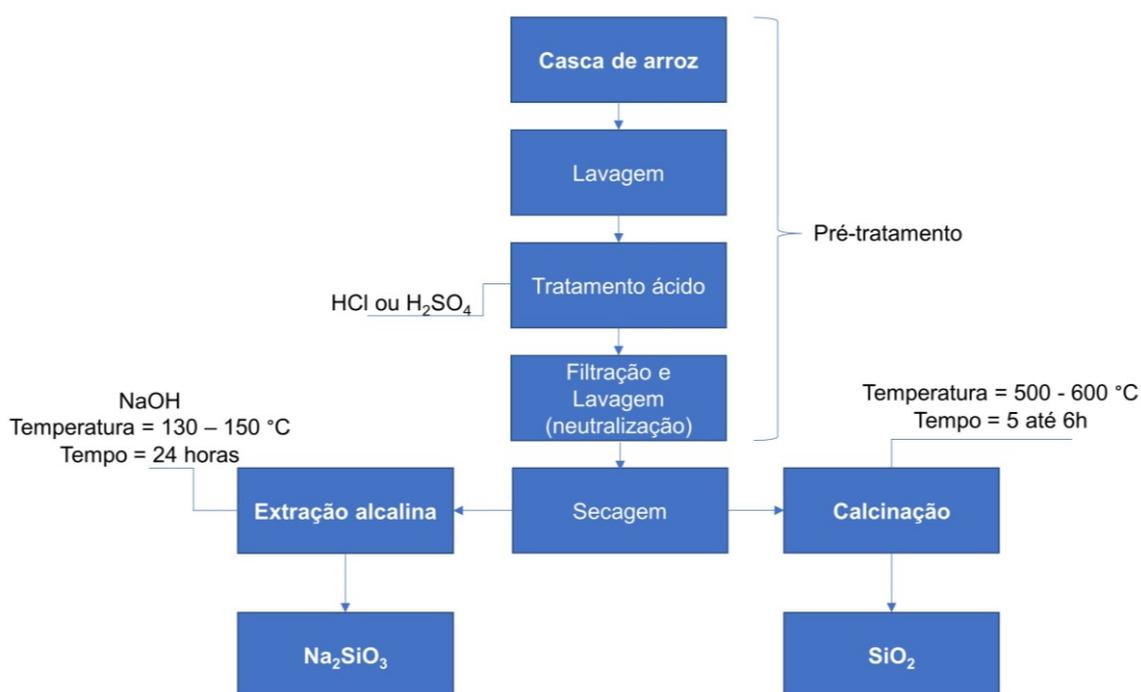
1. Inicialmente, com o objetivo de remoção da sujeira aderida à casca de arroz, é feita uma lavagem com grande quantidade de água de torneira e posterior enxague com água deionizada;
2. As impurezas metálicas normalmente são retiradas através de um pré-tratamento por meio de refluxo com ácido (ácido clorídrico ou ácido sulfúrico) por algumas horas (cerca de 3 horas);
3. Após o tratamento ácido, a casca de arroz é seca em estufa. Após, essa é misturada com hidróxido de sódio e aquecida em temperaturas que variam de 130 °C a 150 °C por 24 horas, com reposição de água para manter o volume

inicial do processo. O filtrado estará na forma de silicato de sódio como representado pela Equação 3.



O processo de obtenção de sílica da casca de arroz é resumido através do fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma dos processos de obtenção de sílica da casca de arroz



Fonte: Autoria própria

Após a obtenção da sílica, essa pode ser utilizada como reagente na síntese de zeólitas das mais variadas famílias. As faujasitas ganham destaque, principalmente na sua forma sódica, com o tipo NaY, em que diferentes rotas sintéticas são propostas para a obtenção de uma condição ótima de síntese (KHALEQUE et al., 2020).

7 VISÃO GERAL DAS DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS

No Quadro 2 estão organizadas as publicações de algumas rotas sintéticas para obtenção de zeólitas do tipo NaY, em que diferentes parâmetros reacionais são avaliados. O método de extração de sílica da casca de arroz e o resultado obtido são esquematizados.

Quadro 2 - Uma visão geral das diferentes estratégias de síntese de zeólitas tipo NaY, utilizando casca de arroz como precursor de sílica

Parâmetros reacionais	Extração de sílica	Condições e Método de Síntese (zeólita)	Resultado	Referência
Envelhecimento do gel precursor Uso de semente	Com pré-tratamento por lixiviação ácida – Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) por 24 horas. Método: Calcinação. Temperatura de 500 °C, por 6 horas.	1) Reagentes precursores misturados em reator de tampa roscada com agitação por 2h. 2) Mistura envelhecida por 24h em temperatura ambiente. 3) Reação hidrotérmica por 22h em 90°C com e sem adição de sementes	Adição de sementes e o envelhecimento da mistura mostrou-se favorável para a síntese de zeólita NaY pura. A preparação da zeólita NaY sem sementes resultou em uma mistura de zeólita NaY e NaP.	(RAHMAN; HASNIDA; WAN NIK, 2009)
Envelhecimento do gel precursor Uso de semente	Não informado se houve pré-tratamento por lixiviação ácida. Método: Calcinação. Temperatura de 600 °C, por 1 hora em reator de fluxo em pistão.	1) Três tipos de rota de síntese foram estudados. 2) Uma rota em duas etapas, com envelhecimento e uso de gel semente. 3) Uma rota em etapa única, sem envelhecimento e sem uso de gel semente. 4) Uma rota em duas etapas, com envelhecimento e sem o uso de gel semente. 5) Todas as rotas foram realizadas por reação hidrotérmica por 22h em 100°C.	A zeólita NaY foi sintetizada com sucesso a partir da sílica de casca de arroz com alta pureza, através da adição de sementes e envelhecimento anterior ao processo de síntese hidrotérmica. A zeólita sintetizada sem semente e sem técnica do envelhecimento consistiram na mistura de zeólita NaA e NaY. A zeólita sintetizada com envelhecimento e sem técnica de semente obteve principalmente a mistura de zeólita NaP e NaY.	(YUSOF; NIZAM; RASHID, 2010)
Envelhecimento do gel precursor	Com pré-tratamento por lixiviação ácida – Ácido clorídrico (HCl) por 3 horas.	1) O gel da mistura precursora e o de semente foram misturados lentamente e divididos em dois tipos de rota de síntese.	A rota sintética de uma etapa, sem envelhecimento, produziu a formação de uma fase mista de zeólita NaY e NaP. Também, na rota	(WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH, 2008)

Tempo de reação	Método: Calcinação. Temperatura de 550 °C, por 6 horas.	2) Zeólita NaY obtida por reação hidrotérmica em rota sintética de etapa única. Sem envelhecimento do gel precursor, esse foi cristalizado por 24 h em 90 °C. 3) Zeólita NaY obtida por reação hidrotérmica em rota sintética de duas etapas. Em que a primeira foi o envelhecimento do gel precursor por 24h em temperatura ambiente, seguido da cristalização por 22h, 24 h, 48h e 72h em 90 °C.	em duas etapas, o tempo de cristalização mais longo resultou em uma fase mista contendo NaY e zeólita NaP. Entretanto, NaY pura foi obtida na rota sintética de duas etapas cristalizada por 24h em 90 °C.
Fonte de sílica sintética ou alternativa	Sem pré-tratamento. Casca de arroz adicionada a solução de (NaOH) em garrafa de teflon. Método: Extração alcalina. Temperatura: 130 – 150 °C, por 24 horas, acompanhada de adição periódica de água.	1) Reagentes precursores misturados até completa dissolução. 2) O gel precursor foi submetido ao envelhecimento por 24h e subsequente aquecimento a 95 °C por 72h. 3) Também foi realizada síntese com as mesmas condições reacionais, porém com fonte sintética de sílica.	O simples método de extração de sílica via extração alcalina se torna válido. O estudo revelou que a casca de arroz pode ser utilizada como fonte de sílica para a síntese de zeólita NaY, a qual possui estrutura semelhante com a zeólita NaY sintetizada com sílica comercial. (EDAÑOL et al., 2018)
Envelhecimento do gel precursor Tempo de reação	Pré-tratamento por lixiviação ácida – Ácido clorídrico (HCl) Método: Calcinação. Temperatura de 550 °C, por 6 horas.	1) A solução de silicato de sódio foi preparada a partir da casca de arroz e misturada com aluminato de sódio sob agitação até ficar homogênea e deixado sem perturbação por 24h em temperatura ambiente. 2) O gel resultante da mistura precursora foi dividido em duas porções. 3) Uma porção foi deixada para envelhecer em temperatura ambiente por 24h e cristalizada a 110 °C por 12h, 24h, 36h e 48 h (rota por 2 etapas). A outra porção foi cristalizada diretamente, em 110 °C por 24h (rota de uma etapa).	A zeólita NaY obtida pela rota de duas etapas apresentou um bom grau de cristalinidade, em uma condição ótima de reação em 24h e 110 °C. Entretanto, a síntese realizada em etapa única obteve zeólita NaP. (MOHAMED; MKHALID; BARAKAT, 2015)

Fonte: Autoria própria

Através da análise dos parâmetros e condições reacionais propostos pelos estudos expostos no Quadro 2, percebe-se que o método de extração de sílica mais utilizado é o de calcinação, incluindo o pré-tratamento com ácido para remoção de impurezas metálicas. Em contraposição, o método de obtenção de sílica por extração alcalina foi utilizado somente por EDAÑOL et al., (2018).

Em relação à síntese em etapa única ou duas etapas, por meio da análise dos resultados finais obtidos, percebe-se que a zeólita NaY é melhor sintetizada em duas etapas, ou seja, com o envelhecimento do gel precursor inicial. Quando esse envelhecimento não é feito, o produto obtido geralmente é uma mistura de zeólita NaY e NaA ou NaY e NaP. Zeólitas do tipo NaA e NaP não fazem parte da família das faujasitas, são pertencentes, respectivamente, a família LTA (*Linde Type A*) e família GIS (*Gismondine*), não sendo de interesse dos estudos consultados (HUO et al., 2012; JULBE et al., 2016).

Além disso, o uso de semente na síntese se mostra eficiente, uma vez que direciona a formação do material específico desejado, que nos casos apresentados é a NaY com alto grau de pureza.

Quanto aos parâmetros reacionais relacionados à síntese hidrotérmica, temperatura e tempo de reação, é perceptível que os estudos utilizam um intervalo de temperatura muito próximo, entre 90 °C e 110 °C. Além disso, quando são estudados os tempos de reação, a condição ocorre em 24h, uma vez que tempos maiores direcionam a formação de misturas de fases de zeólitas, como NaP com NaY. Entretanto, como exceção, o estudo apresentado por EDAÑOL et al., (2018) sintetizou zeólita NaY em tempo de reação de 72h.

Os resultados dos materiais obtidos através da variação dos diferentes parâmetros reacionais são avaliados através de técnicas de caracterização como difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos são comparados com dados da literatura ou, com mais frequência, com a realização das mesmas técnicas de caracterização com uma zeólita NaY comercial. Isso é realizado com o objetivo de averiguar as zeólitas sintetizadas possuem os mesmos padrões de uma zeólita NaY disponível no mercado. Além dessas caracterizações, alguns trabalhos como de MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015) e HUANG et al., (2010) avaliam a textura de sólidos cristalinos através da adsorção/dessorção de N₂ pelo método de B.E.T. Isso ocorre com o objetivo da obtenção de informações acerca

da área específica (S_{BET}) e volume de poro (V_p), sendo parâmetros extremamente relevantes na seleção de um material sólido para atuar como adsorvente e/ou catalisador em uma possível aplicação.

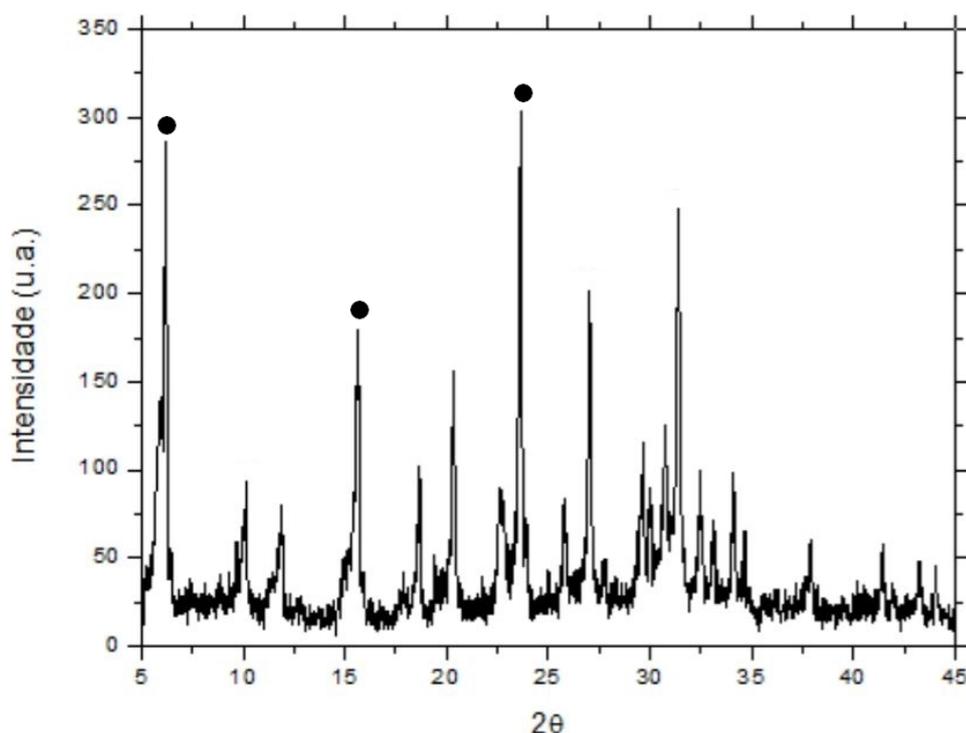
8 CARACTERIZAÇÕES DE ZEÓLITAS

8.1 Análise de estrutura cristalina por difração de raios X (DRX)

Uma maneira eficaz de verificar a estrutura cristalina é por meio da difração de raios X. O método é baseado no fato de que todo material cristalino tem seu próprio padrão característico de difração de raios X, como se fosse uma impressão digital (VAN HOOFF; ROELOFSEN, 1991). No caso de zeólitas, os padrões de difração são também coletados e registrados em um banco de dados pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA), de modo que os picos característicos de difração de cada família desses materiais são bem conhecidos (VAN HOOFF; ROELOFSEN, 1991). Assim, o DRX se torna a técnica mais utilizada na caracterização da química de zeólitas (BRADLEY et al., 2010).

A Figura 10 representa o difratograma de raios X de uma zeólita NaY comercial obtido por HEMP (2018) na faixa 2θ de 0 a 45° . O principal pico representativo de uma NaY é presente com grande intensidade em aproximadamente $2\theta = 6^\circ$ (RAHMAN; HASNIDA; WAN NIK, 2009). Outros picos característicos são presentes em aproximadamente 2θ igual $15,8^\circ$ e $23,7^\circ$ e são marcados por pontos (●) (TAUFIQURRAHMI; MOHAMED; BHATIA, 2011).

Figura 10 - Difratograma de zeólita NaY comercial



Fonte: Adaptada de HEMP (2018)

A intensidade do pico característico da estrutura NaY se mostra importante, uma vez que as intensidades relativas do pico qualifica o nível de cristalização da amostra, o qual é determinado pelo tipo e posição de todos os átomos em uma célula unitária do cristal (HANA; SURCHI, 2014).

8.2 Análise molecular por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise molecular através da espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem o objetivo de verificar as ligações TO_4 características das zeólitas. Assim, pode-se obter informações sobre a formação de zeólitas após a síntese, através das vibrações estruturais características. Essas vibrações são observadas na região espectral de 1400 a 300 cm^{-1} (CHESTER; DEROUANE, 2010).

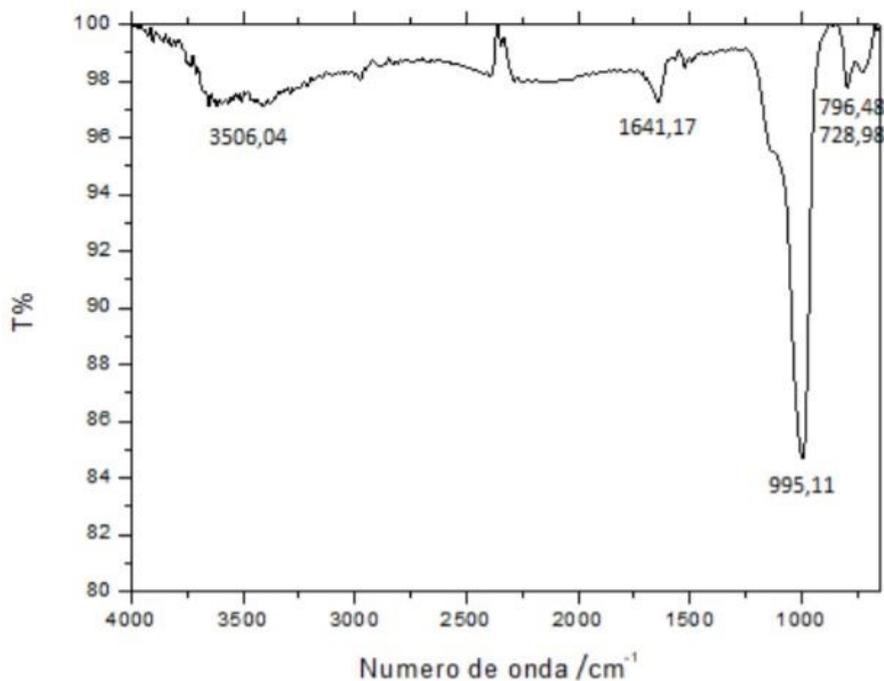
As principais bandas características às vibrações dos tetraedros TO_4 (T = Si ou Al) são:

- Banda na região de 1100-1000 cm^{-1} , que representa o estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 (CHESTER; DEROUANE, 2010);
- Banda na região de 500-450 cm^{-1} , que representa a flexão da ligação T-O (OLIVEIRA et al., 2014);
- Na região entre 795-780 cm^{-1} , a banda representa o estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 (OLIVEIRA et al., 2014);
- Banda na região de 590-540 cm^{-1} aparece devido a vibrações dos diferentes poliedros das estruturas zeolíticas (OLIVEIRA et al., 2014);
- A vibração em 1640 cm^{-1} é uma banda de deformação de água adsorvida, uma vez que as zeólitas possuem propriedades hidrofílicas (RÍOS R. et al., 2012).

A Figura 11 representa o espectro de infravermelho da zeólita NaY comercial obtido por HEMP (2018), em que pode-se observar as principais absorções

características do material, especialmente a banda próxima da região de 1000 cm^{-1} , que representa o estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 .

Figura 11 - Espectro na região do infravermelho obtido para a zeólita NaY comercial



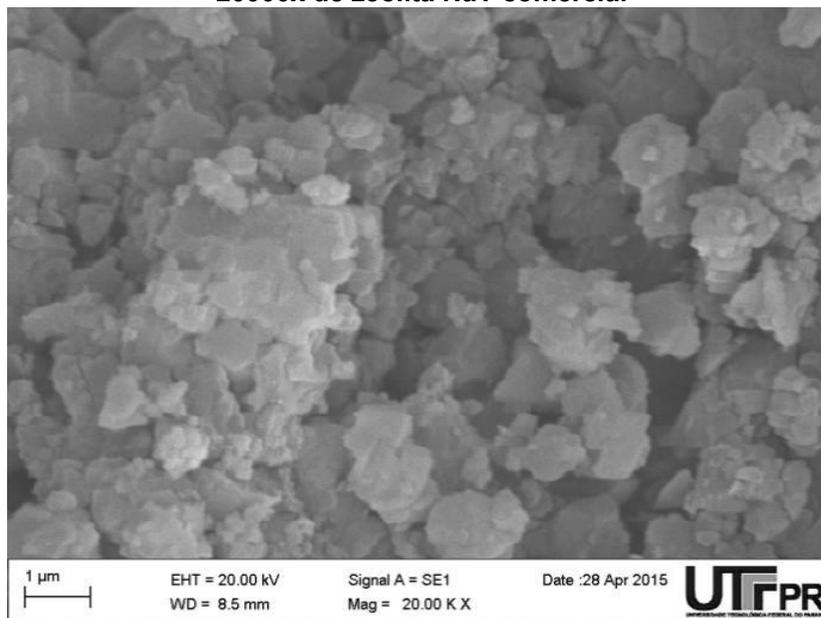
Fonte: HEMP (2018)

8.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia (MEV-EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica versátil para estudar a morfologia das zeólitas (VAN HOOFF; ROELOFSEN, 1991). Dessa forma, é possível obter o padrão da superfície de sólidos através da análise das topologias (OMISANYA et al., 2012). Além disso, a técnica de microscopia eletrônica quando acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia, permite microanálises que fornecem a análise elementar (Al, Si, O, Na, entre outros) nos pontos selecionados localizados na superfície externa do material zeolítico. Assim, o EDS permite identificar quais são os elementos presentes e suas proporções mássicas relativas em pontos da amostra, realizando uma análise semi quantitativa (HANA; SURCHI, 2014)

A Figura 12 representa a micrografia com ampliação de 20000x de uma zeólita NaY comercial obtida por VIANA (2017). Nessa, é possível observar o padrão morfológico das formas poliédricas dos cristais.

Figura 12 - Imagem obtida através da análise de microscopia eletrônica de varredura em 20000x de zeólita NaY comercial



Fonte: VIANA (2017)

Portanto, utilizar a combinação de mais técnicas de caracterização se mostra importante, uma vez que uma pode ser insuficiente para fornecer as informações detalhadas (BRADLEY et al., 2010). O uso de um microscópio eletrônico de varredura acoplado em um espectrômetro de dispersão de energia na caracterização de zeólitas mostra-se interessante, principalmente para o conhecimento da razão Si/Al. Uma vez que as zeólitas da família faujasitas (FAU) são divididas entre duas classes, X e Y, o que possibilita a distinção desses dois tipos de faujasitas.

Logo, existe a necessidade de confirmação da obtenção de determinado material zeolítico sintetizado em laboratório. Normalmente, isso ocorre comparando o material de síntese com o mesmo material disponível comercialmente. Esse é o caso dos estudos relativos à obtenção de zeólitas NaY, em que os autores comparam o material sintetizado com zeólitas NaY disponíveis no mercado.

9 CARACTERIZAÇÕES DE ZEÓLITAS NaY DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE

O Quadro 3 resume de modo esquemático as principais caracterizações realizadas nos procedimentos de síntese de NaY utilizando a casca de arroz como precursor de sílica, de acordo com a literatura consultada, apresentada anteriormente no Quadro 2. Também estão presentes as principais observações feitas pelos autores para a distinção dos produtos obtidos.

Quadro 3 - Caracterizações de zeólitas NaY obtidas através da sílica de casca de arroz

Caracterizações	Parâmetro reacional	Descrição	Referência
FTIR	2 etapas com semente	Espectro de FTIR da zeólita NaY com semente é extremamente semelhante ao da zeólita NaY comercial. Foram observadas as frequências de vibração da rede da zeólita na faixa de 300 a 1300 cm^{-1} que indicam que SiO_4 ou AlO_4 estão ligados, resultando no alongamento e flexão das unidades T-O. Forte absorção na região espectral abaixo de 1200 cm^{-1} .	(RAHMAN; HASNIDA; WAN NIK, 2009)
	2 etapas sem semente	Espectro de FTIR da zeólita NaY sem semente apresenta pouca semelhança ao da zeólita NaY comercial, porém ainda tem forte absorção na região espectral abaixo de 1200 cm^{-1} .	
DRX	2 etapas com semente	Principal pico característico de zeólita NaY observado exatamente em $2\theta = 6^\circ$, além de outros picos característicos de NaY se apresentarem muito nítidos.	
	2 etapas sem semente	Principal pico característico de zeólita NaY observado próximo de $2\theta = 6^\circ$, mas também apresentou um pico relevante após $2\theta = 10^\circ$, caracterizando presença de zeólita NaP. Presença de grande quantidade de pequenos picos que se referem à presença de material amorfo.	
MEV	2 etapas com semente	A morfologia da micrografia mostrou cristalinidade clara e nítida no material, sem presença de sujeira.	
	2 etapas sem semente	A morfologia da micrografia mostrou uma cristalinidade pouco clara e nítida, com presença de sujeira ou material amorfo que não reagiu.	
DRX	1 etapa sem semente	Principal pico característico de zeólita NaY observado próximo de $2\theta = 6^\circ$, mas também apresentou picos relevantes entre $2\theta = 7-10^\circ$, caracterizando presença de zeólita NaA.	(YUSOF; NIZAM; RASHID, 2010)
	2 etapas sem semente	Principal pico característico de zeólita NaY observado próximo de $2\theta = 6^\circ$, mas também apresentou um pico relevante logo após $2\theta = 10^\circ$, caracterizando presença de zeólita NaP.	
	2 etapas com semente	Principal pico característico de zeólita NaY observado exatamente em $2\theta = 6^\circ$, além de outros picos característicos de NaY se apresentarem muito nítidos.	
FTIR	2 etapas com semente	Foram observadas as frequências de vibração da rede da zeólita na faixa 400 a 1250 cm^{-1} . Absorção em 1005,8 cm^{-1} representativa do estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 . Absorção em 569,9 cm^{-1} que representa à flexão de ligação T-O. Absorção em 773,4 cm^{-1} , que representa o estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 .	

DRX	24h - 1 etapa	Principal pico característico de zeólita NaY observado próximo de $2\theta = 6^\circ$, mas também um pico relevante logo após $2\theta = 10^\circ$, caracterizando presença de zeólita NaP.		(WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH, 2008)	
	22h - 2 etapas	Principal pico característico de zeólita NaY observado próximo de $2\theta = 6^\circ$, mas também apresentou grande quantidade de pequenos picos que se referem à presença de material amorfo, que não reagiu.			
	24h - 2 etapas	Principal pico característico de zeólita NaY observado exatamente em $2\theta = 6^\circ$, com grande intensidade, além de outros picos característicos de NaY se apresentarem muito nítidos.			
	48h - 2 etapas	Principal pico característico de zeólita NaY não é observado. Todavia, há presença de pico relevante logo após $2\theta = 10^\circ$, caracterizando presença de zeólita NaP.			
	72h - 2 etapas	Pico dominante e com maior intensidade logo após $2\theta = 10^\circ$, caracterizando grande presença de zeólita NaP. Todavia apresenta picos secundários de zeólita NaY em $2\theta = 15,5^\circ, 20,3^\circ$ e $26,9^\circ$.			
Análise textural	Parâmetro de B.E.T	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)		
	24h - 1 etapa	382,10	0,194		
	22h - 2 etapas	440,10	0,220		
	24h - 2 etapas	625,10	0,320		
	48h - 2 etapas	12,71	0,002		
	72h - 2 etapas	31,13	0,006		
MEV	24h – 2 etapas	Partículas uniformes em tamanho e forma. Tamanho de partícula do cristal isolado de aproximadamente de 1 μm .			
FTIR	Extração alcalina	Espectro de FTIR apresenta quatro vibrações características de zeólita NaY. Forte absorção em 1000 cm^{-1} , representativa do estiramento assimétrico dos tetraedros TO_4 . Absorção em 800-700 cm^{-1} , que representa o estiramento simétrico dos tetraedros TO_4 . Absorção em 680-550 cm^{-1} , que representa à flexão de ligação T-O. Além de 500-400 cm^{-1} , absorção característica dos tetraedros internos das estruturas zeólitas		(EDAÑOL et al., 2018)	
DRX	Extração alcalina	O padrão de DRX obtido é semelhante ao de zeólita NaY comercial disponível. Há presença de picos agudos, indicando que a amostra analisada tem cristalinidade.			

DRX	24h - 1 etapa	Os picos característicos presentes em NaY comercial não foram observados. Todavia observou-se a presença de picos característicos de zeólita NaP com grande intensidade logo após $2\theta = 10^\circ$ e logo após $2\theta = 28^\circ$.	
	12h - 2 etapas	Presença de picos correspondentes com a zeólita NaY comercial, porém com pouca intensidade do pico característico em $2\theta = 6^\circ$.	
	24h - 2 etapas	Não foi observada diferença entre os picos correspondentes com a zeólita comercial. Presença intensa do pico característico de zeólita NaY em $2\theta = 6^\circ$.	
	36h - 2 etapas	Há presença de picos correspondentes de zeólita NaY comercial, porém com pouca intensidade do pico característico em $2\theta = 6^\circ$. Aparecimento de picos correspondentes de zeólita NaP em $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 28^\circ$, porém ainda sem grande intensidade.	
	48h - 2 etapas	Sem presença de picos correspondentes com a zeólita NaY comercial, porém há presença de picos característicos de zeólita NaP com grande intensidade, principalmente em logo após $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 28^\circ$.	
MEV	24h - 2 etapas	A morfologia da micrografia mostrou cristalinidade clara e nítida em que as partículas de NaY se apresentaram uniformes em forma e tamanho.	
	48h - 2 etapas	A morfologia da micrografia mostrou que o formato do cristal de NaP era aparentemente diferente do de NaY.	
Análise textural	Parâmetro de B.E.T	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
	24h - 1 etapa	406,6	0,190
	12h - 2 etapas	528,5	0,240
	24h - 2 etapas	716,6	0,350
	36h - 2 etapas	32,5	0,006
	48h - 2 etapas	18,6	0,002

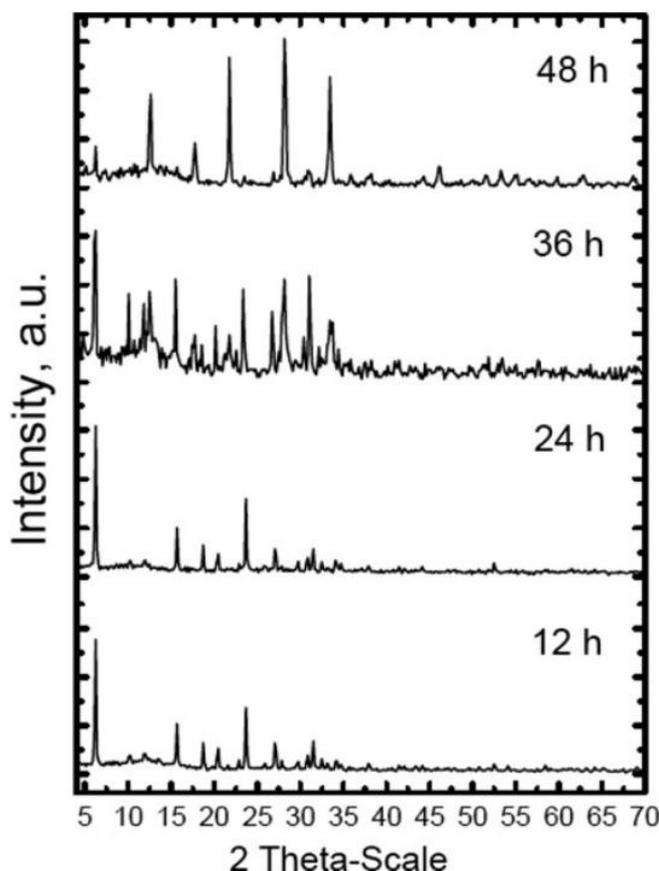
(MOHAMED; MKHALID;
BARAKAT, 2015)

Fonte: Autoria própria

O Quadro 3 permite analisar, segundo as observações obtidas pelos autores dos trabalhos referenciados, que a técnica de caracterização que fornece a melhor e a mais versátil confirmação de NaY é a de difração de raios X (DRX). Uma vez que, a partir dessa, é possível verificar a intensidade do pico característico de uma zeólita do tipo NaY em $2\theta = 6^\circ$. A DRX destaca-se pela possibilidade de verificar a formação de zeólitas em diferentes tempos de reação, principalmente pelo fato de que em alguns tempos de reação misturas de zeólitas do tipo NaP ou NaA são também formadas.

Em estudo realizado por MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015) é possível verificar essa característica, em que para a síntese de zeólita do tipo NaY com envelhecimento, verificou-se o pico característico desse tipo de zeólita com maior intensidade em 24h. Em contrapartida, em tempos de reação maiores, o pico representativo de uma NaY diminui de intensidade e, os característicos de zeólita NaP aumentam de intensidade, logo após $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 28^\circ$, o que é representado pela Figura 13.

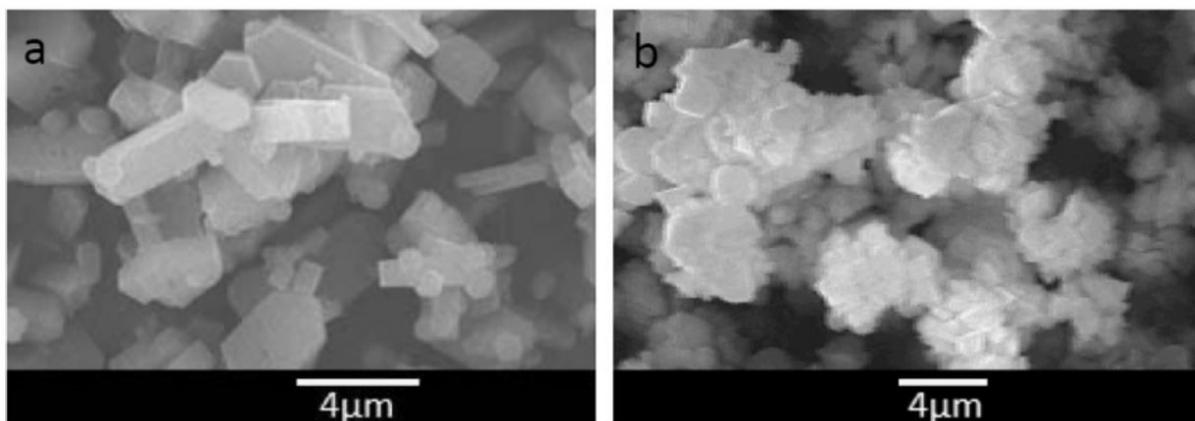
Figura 13 - O padrão de DRX para a síntese em duas etapas em diferentes tempos de cristalização



Fonte: MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015)

Também, é notável que os trabalhos consultados não utilizam as mesmas técnicas de caracterização seguida da confirmação de presença de zeólitas do tipo NaY após o DRX. Dessa forma, a microscopia eletrônica de varredura é utilizada como uma técnica complementar, em que permite a visualização da cristalinidade e uniformidade obtida no produto zeolítico, ou a presença de sujeira e material amorfo em diferentes condições reacionais. MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015) obteve as micrografias apresentadas na Figura 14, com a conclusão de que a forma do cristal da NaY é aparentemente diferente da NaP. Entretanto, a conclusão só pode ser obtida pela complementariedade que a técnica de DRX inicialmente trouxe, de que o produto obtido em tempo de reação de 24 horas foi majoritariamente NaY, e em 48 horas foi NaP.

Figura 14 - Imagens obtidas através da análise de microscopia eletrônica de varredura em amostras preparadas por via de duas etapas cristalizadas em: (a) 24h - produto NaY (b) 48 h - produto NaP



Fonte: MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015)

Os trabalhos mencionados no Quadro 3 não utilizaram a técnica de microscopia acoplada a um espectrômetro de dispersão de energia. Uma vez que as publicações não abordaram a microanálise semi quantitativa dos elementos presentes, assim não destacando a razão Si/Al das zeólitas sintetizadas.

A técnica de análise textural via método B.E.T mostra-se complementar a difração de raios-x nos estudos realizados por MOHAMED; MKHALID; BARAKAT (2015) e WITTAYAKUN; KHEMTHONG; PRAYOONPOKARACH (2008), uma vez que em tempos de reação maiores do que 24 horas, o produto obtido tinha volume de poro (V_p) e área específica (S_{BET}) menores, pois os principais produtos eram a zeólita NaP, com uma fase menos porosa, e não zeólita tipo NaY. Contudo, é visível que a análise textural foi a técnica de caracterização menos frequente realizada nos estudos

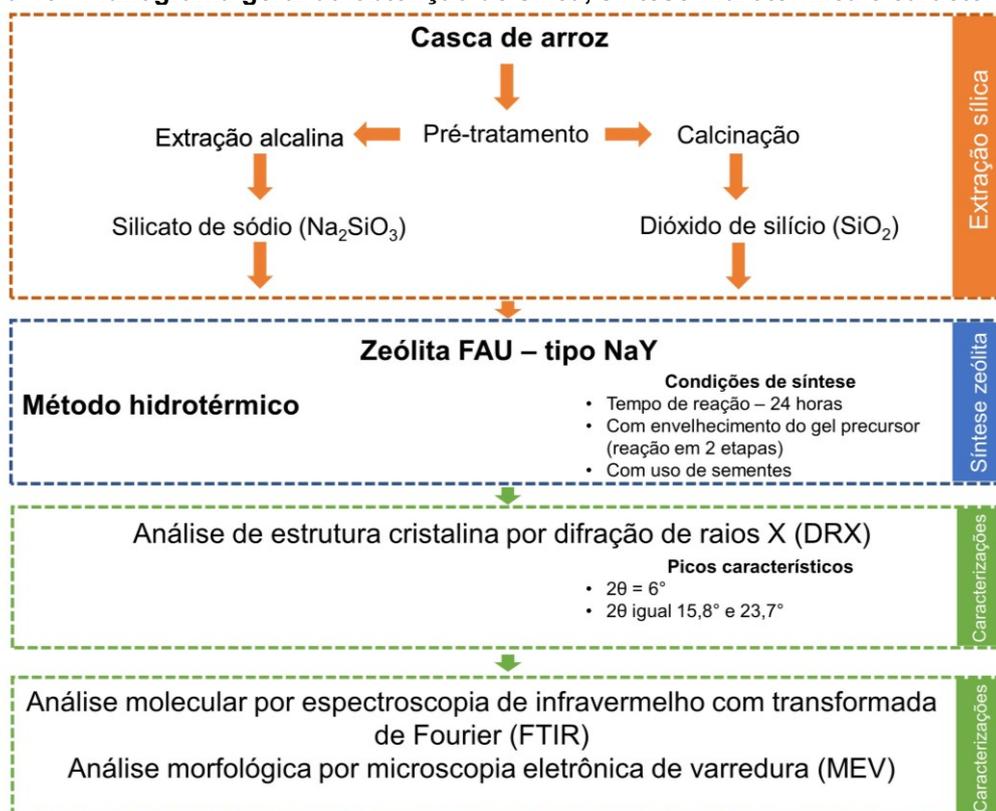
consultados. Percebeu-se que essa se torna mais comum quando os trabalhos possuem uma abordagem além da síntese de zeólitas, incluindo assim uma possível aplicação.

10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pela observação dos aspectos analisados durante a revisão bibliográfica do presente trabalho, torna-se necessário destacar que a síntese de zeólitas é um campo muito vasto da ciência de materiais. Uma vez que, as publicações consultadas apresentam uma grande pluralidade de parâmetros reacionais que podem ser variados para a obtenção de produtos mais puros ou, também, das melhores condições de síntese. Dessa forma, um conhecimento teórico sólido e de planejamento precedente à síntese de zeólitas em laboratório se torna indispensável.

Diante disso, buscou-se apontar as condições ótimas de síntese para a zeólita faujasita do tipo NaY, a qual é posterior a obtenção da sílica proveniente da casca de arroz. Segundo as referências consultadas, essa melhor ocorre em uma reação de duas etapas, sendo uma o envelhecimento do gel precursor e a outra o método hidrotérmico propriamente dito. Além do melhor tempo de reação, sendo 24 horas, com o uso de sementes durante a síntese. O processo de obtenção da sílica, da síntese hidrotérmica com as condições ótimas e da caracterização, é esquematizado de forma geral pelo fluxograma representado pela Figura 15.

Figura 15 - Fluxograma geral da obtenção de sílica, síntese hidrotérmica e caracterizações



Fonte: Autoria própria

Buscou-se a descrição das principais técnicas de caracterização utilizadas para a confirmação do produto obtido, sendo enfatizado que a difração de raios X (DRX) se apresenta como a técnica mais versátil para a análise, uma vez que possibilita a distinção do aparecimento de outras fases de zeólitas, como do tipo NaA e NaP.

Também, houve o propósito da introdução da possibilidade da substituição de reagentes sintéticos por fontes alternativas, de modo que trabalhos utilizando a casca de arroz, resíduo agroindustrial, para a obtenção de sílica, foram apresentados. Dessa forma, ilustrou-se a existência de trabalhos dessa natureza na literatura, entretanto, destaca-se a necessidade de maiores estudos, principalmente no Brasil. Em virtude que os trabalhos mencionados se limitam a países do continente asiático como Arábia Saudita, Tailândia, Malásia e Filipinas.

Por consequência, espera-se para estudos futuros que as informações reunidas nessa revisão bibliográfica sejam úteis e possam contribuir para a síntese de zeólitas faujasitas em laboratório. Sobretudo, por se tratar de um levantamento geral e introdutório que apresenta as possibilidades as quais podem ser escolhidas para estudos mais específicos. Almeja-se de que zeólitas do tipo NaY sejam sintetizadas com fontes alternativas de reagentes e ainda, futuramente, estudadas para possíveis aplicações de adsorção e/ou troca iônica.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, W. et al. Extraction of nano-silicon with activated carbons simultaneously from rice husk and their synergistic catalytic effect in counter electrodes of dye-sensitized solar cells. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1–11, 2016.
- ARMBRUSTER, T.; GUNTER, M. E. Crystal structures of natural zeolites. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, p. 1–67, 2001.
- AWALA, H. et al. Template-free nanosized faujasite-type zeolites. **Nature Materials**, v. 14, n. 4, p. 447–451, 2015.
- BRADLEY, S. A. et al. **Zeolite Characterization**. [s.l: s.n.].
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.
- BRUCE, D. W.; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Porous Materials**. [s.l: s.n.].
- CHAVES LIMA, R. et al. **Zeolite Synthesis: General Aspects**. [s.l: s.n.].
- CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite characterization and catalysis: A tutorial**. [s.l: s.n.].
- COLLINS, C. H. Alguns Antecedentes da Cromatografia por Troca Iônica. **Scientia Chromatographica**, v. 2, p. 13–17, 2010.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.
- DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813–821, 2002.
- DAVIS, R. J. New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 396–405, 2003.
- EDAÑOL, Y. D. G. et al. Utilizing Silica from Rice Hull for the Hydrothermal Synthesis of Zeolite Y. **KIMIKA**, v. 29, n. 1, p. 17–21, 6 jun. 2018.
- FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2–27, 2012.
- FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 58, n. C, p. 13–34, 1991.
- GRAND, J.; AWALA, H.; MINTOVA, S. Mechanism of zeolites crystal growth: New findings and open questions. **CrystEngComm**, v. 18, n. 5, p. 650–664, 2016.
- HANA, A. M.; SURCHI, K. M. Comparison the Properties of Zeolite Nay Synthesized By Different Procedures. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 6, p. 22–29, 2014.
- HEMP, A. O. **Síntese e caracterização da zeólita NaY, e sua modificação com**

cobre, na adsorção de SO₂ sintético. [s.l: s.n.].

HUANG, Y. et al. Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, n. 3, p. 167–175, 2010.

HUO, Z. et al. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 137–140, 2012.

JANSEN, J. C. The preparation of oxide molecular sieves: A. Synthesis of zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, n. iii, p. 175–227, 2001.

JHA, B.; SINGH, D. N. Basics of Zeolites. In: **Springer Singapore**. [s.l: s.n.]. p. 5–31.

JIANG, J.; YU, J.; CORMA, A. Extra-large-pore zeolites: bridging the gap between micro and mesoporous structures. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 18, p. 3120–3145, 2010.

JULBE, A. et al. Encyclopedia of Membranes. **Encyclopedia of Membranes**, 2016.

JUNIOR, C. A. F. R.; NEVES, R. F.; ANGÉLICA, R. S. Síntese de zeólita do tipo faujasita : comparação entre caulim beneficiado e caulim Flint. **Cerâmica**, v. 61, p. 259–268, 2015.

KARAMI, D.; ROHANI, S. A Novel Approach for the Synthesis of Zeolite Y. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 10, p. 4837–4843, 20 maio 2009.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, C. R.; PERRY, R. ChemInform Abstract: Natural Zeolite Utilization in Pollution Control: A Review of Applications to Metals' Effluents. **ChemInform**, v. 25, n. 32, p. no-no, 2010.

KHALEQUE, A. et al. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. **Environmental Advances**, v. 2, p. 100019, dez. 2020.

KULPRATHIPANJA, S. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials Molecular Heterogeneous Catalysis Concepts of Modern Catalysis and Kinetics Handbook of Porous Solids Catalysts for Fine Chemical Synthesis**. [s.l: s.n.].

KUMAR, A. et al. Recovery of value added products from rice husk ash to explore an economic way for recycle and reuse of agricultural waste. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 15, n. 1, p. 47–65, 2016.

LI, C.; MOLINER, M.; CORMA, A. Building Zeolites from Precrystallized Units: Nanoscale Architecture. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 47, p. 15330–15353, 2018.

LI, P. et al. Investigation on phase transformation mechanism of zeolite NaY under alkaline hydrothermal conditions. **Materials Characterization**, v. 86, p. 221–231, 2013.

LI, Y. et al. Conversion of biomass ash to different types of zeolites: a review. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 43, n. 14, p. 1745–1758, 2021.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise.

Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites - From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 2–3, p. 423–438, 2011.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A.; BARAKAT, M. A. Rice husk ash as a renewable source for the production of zeolite NaY and its characterization. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 48–53, 1 jan. 2015.

NASKAR, M. K.; KUNDU, D.; CHATTERJEE, M. Coral-like hydroxy sodalite particles from rice husk ash as silica source. **Materials Letters**, v. 65, n. 23–24, p. 3408–3410, 2011.

NAZIR, L. S. M.; YEONG, Y. F.; CHEW, T. L. Methods and synthesis parameters affecting the formation of FAU type zeolite membrane and its separation performance: a review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 8, n. 3, p. 553–571, 2020.

OLIVEIRA, T. G. et al. Adsorção de CO₂ em peneiras micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 610–617, 2014.

OMISANYA, N. O. et al. Synthesis and characterisation of zeolite a for adsorption refrigeration application. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, n. 6, p. 3746–3754, 2012.

PAL, P. et al. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 314–321, 2013.

PETKOWICZ, D. I. **Zeólitas Sintetizadas Com Fontes Alternativas De Silício E Alumínio. Aplicação Em Fotocatálise**. [s.l: s.n.].

RAHMAN, M. M.; HASNIDA, N.; WAN NIK, W. B. Preparation of Zeolite Y Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source. **Journal of Scientific Research**, v. 1, n. 2, p. 285–291, 22 abr. 2009.

RÍOS R., C. A. et al. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by-products: Potential catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 61–67, 2012.

RIVAS CARDONA, A. Investigation of Zeolite Nucleation and Growth Using Nmr Spectroscopy. n. December, p. 185, 2011.

SANTOS, A. V et al. O Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4–11, 2016.

SEVERANCE, M. et al. Rapid crystallization of faujasitic zeolites: Mechanism and application to zeolite membrane growth on polymer supports. **Langmuir**, v. 30, n. 23, p. 6929–6937, 2014.

SLATER, A. G.; COOPER, A. I. Function-led design of new porous materials.

Science, v. 348, n. 6238, p. aaa8075, 2015.

TAUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Nanocrystalline zeolite Y: Synthesis and characterization. **Al-Khwarizmi Engineering Journal**, v. 17, n. 1, 2011.

VAN HOOFF, J. H. C.; ROELOFSEN, J. W. Chapter 7 Techniques of Zeolite Characterization. In: **Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology**. [s.l: s.n.]. v. 102p. 241–283.

VIANA, A. **Síntese e caracterização de zeólita NaY**. [s.l: s.n.].

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES E, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WANG, Y. et al. Preparation of zeolite ANA crystal from zeolite y by in situ solid phase Iso-structure transformation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 17, p. 5747–5754, 2010.

WANG, Y. et al. CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. **Materials Chemistry and Physics**, v. 207, p. 105–113, 2018.

WANG, Z. et al. Microporous and Mesoporous Materials NaY zeolite membranes with high performance prepared by a variable-temperature synthesis q. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 182, p. 250–258, 2013.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 1 jun. 2000.

WITTAYAKUN, J.; KHEMTHONG, P.; PRAYOONPOKARACH, S. Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 4, p. 861–864, 2008a.

WITTAYAKUN, J.; KHEMTHONG, P.; PRAYOONPOKARACH, S. **Synthesis and characterization of zeolite NaY from rice husk silica** **Korean J. Chem. Eng.** [s.l: s.n.].

YU, J. Synthesis of Zeolites. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l: s.n.]. v. 24p. 39–103.

YUSOF, A. M.; NIZAM, N. A.; RASHID, N. A. A. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. **Journal of Porous Materials**, v. 17, n. 1, p. 39–47, fev. 2010.

ZAAROUR, M. et al. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 11–21, 2014.