

# Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos

Denise Maria Malachini Miotto\* e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. e-mail: denisemmm@deq.uem.br

**RESUMO.** Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de adsorção de zeólitas modificadas, CaX e MgX, em contato com uma solução do subproduto do processo de extração de esteviosídeo, um adoçante extraído das folhas de *Stevia rebaudiana*. Os efeitos do processo de adsorção na estrutura zeolítica foram avaliados por meio de diversas técnicas de caracterização. As análises térmicas mostraram que os compostos adsorvidos sofrem pequenas mudanças estruturais sob aquecimento. A partir da espectroscopia ao infravermelho, foi verificado que o processo de adsorção não modifica a estrutura da zeólita. As medidas de área superficial e volume de poros indicaram que a adsorção ocorre preferencialmente na superfície externa e nos mesoporos. Finalmente, os resultados de acidez indicaram que a adsorção dos compostos orgânicos coloridos ocorre principalmente nos cátions de compensação.

**Palavras-chave:** zeólita X, adsorção, esteviosídeo.

**ABSTRACT.** Use of modified zeolites CaX and MgX as adsorbents of organic compounds. In this work, the adsorption capacity of modified zeolites, CaX and MgX, was evaluated in contact with a by-product solution of the stevioside extraction process, a sweetener extracted from *Stevia rebaudiana* leaves. The effects of adsorption process in the zeolitic structure were evaluated through several characterization techniques. Thermal analysis showed that the adsorbed compounds suffer small structural changes under heating. From infrared spectroscopy, it was verified that the adsorption process doesn't change the zeolite structure. Superficial area and pore volume indicated that adsorption occurs on the external surface and mesopores of the zeolite. Further acidity indicated that the adsorption of colored organic compounds occurs mainly on the compensation cations.

**Key words:** zeolite X, adsorption, stevioside.

## Introdução

A adsorção representa uma das principais aplicações industriais de zeólitas, tanto em processos de purificação como de separação. Sua estrutura microporosa, com poros de dimensões uniformes, permite a separação de compostos em função do tamanho das moléculas.

As zeólitas A e X têm sido largamente utilizadas como adsorventes em processos de separação e purificação. Ambas apresentam uma razão Si/Al baixa que lhes confere uma grande capacidade de troca iônica, resultando em elevado número de cátions de compensação presentes na estrutura zeolítica (Giannetto, 1990). Os cátions de compensação têm grande influência sobre a capacidade adsorviva de uma zeólita, tornando-a um

adsorvente eficiente para determinados sistemas e irrelevante em outros processos (Miotto, 2002).

Silva (1998) utilizou zeólitas A e X nas formas cálcica e bária na separação frutose-dextrana, verificando que somente frutose foi adsorvida na zeólita, garantindo total separação. As mesmas zeólitas modificadas foram utilizadas por Moraes (2000) na clarificação do extrato aquoso de *Stevia rebaudiana*. Somente a forma CaX obteve resultados satisfatórios com elevada clarificação (70%-80%), sem causar mudanças nas características iniciais do extrato e com pequena retenção do produto principal, o edulcorante esteviosídeo, presente na solução.

Kodaka (1977) patenteou um processo de purificação de esteviosídeo, o qual utiliza uma zeólita em pó como adsorvente para a clarificação do extrato aquoso de *Stevia rebaudiana*, porém, não

especificou nem o tipo nem a quantidade de zeólita utilizada.

Esteviosídeo é um adoçante extraído das folhas de *Stevia rebaudiana*, e o processo empregado pela Empresa Steviafarma Industrial (Maringá, Estado do Paraná) para sua extração gera um subproduto, denominado caramelo, que apresenta grande quantidade de compostos orgânicos de coloração escura, especialmente pigmentos folhares extraídos no processo e ainda teores significativos de adoçante não extraído. Nesse contexto, as zeólitas representam uma alternativa viável para purificação e clarificação da solução de caramelo, adsorvendo grande parte dos pigmentos e mantendo em solução apenas o adoçante de interesse (Miotto, 2002).

Miotto e Machado (2001) utilizaram zeólitas CaX e MgX como adsorventes da solução de caramelo, variando a quantidade de zeólita na clarificação da solução. Verificaram que, apesar da variação da quantidade de adsorvente, a capacidade de adsorção específica de cada grão de zeólita foi praticamente constante, isto porque a adsorção ocorreu preferencialmente na superfície externa dos cristais zeolíticos.

No presente trabalho foram analisados os efeitos do processo de adsorção na estrutura de zeólitas CaX e MgX, após saturação dos adsorventes, para purificação da solução de caramelo da Empresa Steviafarma Industrial S.A., sediada em Maringá - Estado do Paraná - Brasil.

A clarificação da solução de caramelo após adsorção foi quantificada por espectrofotometria UV-VIS. Os efeitos da adsorção na estrutura zeolítica foram avaliados por meio de técnicas de caracterização, tais como espectrometria de emissão por plasma, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia ao infravermelho, área superficial específica, volume de poros e acidez.

### Material e métodos

O material de partida foi a zeólita NaX do tipo Baylith WE894 da Bayer, na forma granulada, sendo as esferas de diâmetro entre 3,0 e 4,0mm. A composição química de NaX determinada por espectrometria de emissão por plasma aponta uma razão Si/Al de 1,49.

O procedimento de troca iônica da zeólita foi o mesmo utilizado por Moraes (2000): primeiramente, adicionou-se água deionizada à zeólita NaX, em um reator de teflon, mantendo o sistema sob agitação por 1 hora. Depois de estabilizado o sistema, adicionou-se uma solução de HCl 6% (plp) e corrigiu-se o pH para valores entre 5 e 6. O reator

foi mantido aquecido a 348K (temperatura de troca iônica) por meio de um banho termostático. Após estabilizada a temperatura, foi adicionada uma solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> a 20% (troca com Ca<sup>+2</sup>) ou uma solução de MgCl<sub>2</sub> a 18% (troca com Mg<sup>+2</sup>), permanecendo sob agitação a 348K por 24 horas. A suspensão foi, então, filtrada em funil de Büchner com trompa de vácuo, sendo feitas 3 lavagens: a primeira com solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> ou MgCl<sub>2</sub> e a segunda e terceira lavagens com água deionizada, todas na temperatura de 348K e com volume igual ao volume da torta. Finalmente, as zeólitas foram secas por 24 horas a 393K, sendo repetido o procedimento de troca por mais duas vezes. As quantidades de material adicionadas foram calculadas definindo-se um teor de 15% em massa de sólidos no reator.

A eficiência de troca iônica das zeólitas modificadas e a razão Si/Al da zeólita de partida foram determinadas pela técnica de espectrometria de emissão por plasma em Equipamento Varian, modelo Vista, realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) em São Carlos - São Paulo - Brasil.

O caramelo consiste em um pó marrom-esverdeado escuro, com sabor amargo e aroma adocicado. O adsorvato consiste em uma solução aquosa de caramelo na concentração de 4% (4 g/100 mL). A solução de caramelo 4% permaneceu em contato com as zeólitas modificadas CaX e MgX por 24 horas, sob agitação branda e temperatura ambiente. Foram realizadas quatro bateladas consecutivas de adsorção dos compostos coloridos presentes na solução de caramelo com os mesmos adsorventes, de modo que somente no primeiro contato as zeólitas se apresentavam sem uso e, nos demais, já estavam parcialmente adsorvidas. Esse procedimento teve como objetivo verificar a máxima capacidade de adsorção desses adsorventes frente ao adsorvato. Para tanto, foram realizadas varreduras no espectro visível (400 a 750 nm) da solução de caramelo 4%, antes e após adsorção, utilizando-se um Espectrofotômetro Shimadzu UV-1203, sendo determinada a porcentagem de clarificação do adsorvato em cada batelada de acordo com a Equação 1.

$$\% \text{Clarificação} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{Abs}_{\lambda} \text{ - após}}{\text{Abs}_{\lambda} \text{ - antes}} \right) \right] * 100 \quad (1)$$

Realizaram-se análises termogravimétricas com as zeólitas novas e saturadas para verificar os perfis de decomposição térmica dos adsorventes puros e saturados, e detectar possíveis mudanças de

comportamento resultantes da matéria orgânica adsorvida. Aplicou-se um aumento gradativo de temperatura (20K/min) às amostras até a temperatura de 1273K, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min, em Equipamento TGA-50 Shimadzu.

Na análise de calorimetria exploratória diferencial, foi utilizado o Equipamento DSC-50 Shimadzu. As amostras foram submetidas a um aumento gradativo de temperatura (20K/min) até 773K, sob atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 20 mL/min. Essa análise teve como objetivo a comparação dos perfis de energia consumida/liberada frente ao aquecimento pelas zeólitas novas e saturadas.

A espectroscopia ao infravermelho permite obter informações sobre modificações estruturais das zeólitas, determinação da sua cristalinidade e razão Si/Al estrutural. Foi utilizado o Espectrofotômetro FTIR BOMEM MB-100. As análises foram realizadas na faixa de número de onda entre 4000 e 400cm<sup>-1</sup>, utilizando-se pastilhas de KBr e zeólitas (1%). As zeólitas foram previamente secas e, em seguida, prensadas sob vácuo para formação das pastilhas. A partir dos espectros obtidos no infravermelho, foi possível calcular o número de Al da rede ( $N_{Al}$ ) pela Equação 2 proposta por Sohn *et al.* (1986):

$$N_{Al} = 1,007 * (838,8 - \mu_2) \quad (2)$$

em que  $\mu_2$  se refere ao número de onda (cm<sup>-1</sup>) da banda contida no intervalo 750-820cm<sup>-1</sup> do estiramento simétrico das vibrações externas.

Tendo-se os valores de  $N_{Al}$ , é possível calcular a razão Si/Al (R), de acordo com a seguinte relação:

$$R = \left( \frac{192}{N_{Al}} \right) - 1 \quad (3)$$

A cristalinidade das zeólitas pode ser determinada utilizando-se a relação proposta por Martins (1988):

$$\%Cristalinidade = 428,54 * \left[ \left( \frac{Abs_{550cm^{-1}}}{Abs_{450cm^{-1}}} \right) - 0,205 \right] \quad (4)$$

A porcentagem de cristalinidade é um valor relativo que pode ser maior ou menor que 100%. Martins (1988) convencionou a cristalinidade de 100% para uma dada zeólita e os valores encontrados são comparativos a ela. Nesse caso, atribuiu-se à zeólita NaX de partida cristalinidade de 100%, a fim

de verificar possíveis mudanças estruturais causadas após a troca iônica e pelo processo de adsorção.

O comportamento das zeólitas novas e saturadas, quanto à adsorção de nitrogênio, foi verificado em um Analisador de Sorção de Gás de Alta Velocidade - Versão 6.10 Quantachrome Nova/Série 1000, que utiliza o método estático de adsorção. As amostras foram pré-tratadas a 573K sob vácuo por 4 horas.

A partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio foram determinados vários parâmetros texturais relevantes, que tiveram como objetivo principal a comparação de valores entre o adsorvente puro e o adsorvente saturado. A área superficial específica total foi calculada pelo método BET. Pelo ajuste da curva "t" foram encontrados o volume de microporos e a área externa, que, subtraída da área BET, levou à estimativa da área de microporos. O volume de mesoporos foi determinado utilizando-se os dados de dessorção pelo método BJH.

A decomposição de álcoois, principalmente do isopropanol, tem sido usada como reação modelo para o estudo da acidez/basicidade de catalisadores sólidos. Os produtos formados são a propanona e o hidrogênio, gerados através da desidrogenação, e o propeno e a água, oriundos da desidratação. Os sítios básicos são responsáveis pela reação de desidrogenação, enquanto os sítios ácidos catalisam a reação de desidratação (Monteiro e Veloso, 2001).

A acidez das zeólitas novas e saturadas foi determinada por meio de teste catalítico, realizado em um reator tubular de aço, de leito fixo, com diâmetro externo de 6,35 mm. O leito era constituído por uma porção de lã de vidro com a finalidade de sustentação, colocando-se cerca de 50 mg de sílica, seguidos por 100 mg de zeólita e novamente 50 mg de sílica. Um termopar foi acoplado à parede externa do reator na altura do leito, e o reator, por sua vez, foi colocado dentro de um forno, que é ligado a um programador de temperatura. A ativação foi realizada sob fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min. O aquecimento foi gradual, com patamares de 10 minutos em 373, 473 e 573K, sendo mantido a 673K por 1 hora e 30 minutos, e retornando à temperatura de 623K para a reação. Alcançada a temperatura de reação, acionou-se o fluxo de isopropanol, iniciando-se o teste. Na saída do forno, o produto passava por dois condensadores, sendo o primeiro um tubo vertical resfriado com água e o segundo um separador gás-líquido resfriado com gelo, a fim de garantir uma separação eficiente entre os produtos líquidos e gasosos. As amostras líquidas foram retiradas a intervalos de 20 minutos, após a saída da primeira gota de produto condensado. Essas amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás Varian 3300 com

Coluna Carbowax 20M sobre Chromossorb, com detector de condutividade térmica, não acoplado em linha com a unidade de teste. As condições cromatográficas foram: temperatura da coluna, 373K; temperatura no injetor, 393K; temperatura no detector, 393K; vazão do gás de arraste, He, 30 mL/min; corrente de 85mA.

A acidez específica foi determinada pela Equação 5.

$$Acidez\ Específica = \frac{mol\ de\ propeno\ formado}{(área\ de\ catalisador * tempo)} \quad (5)$$

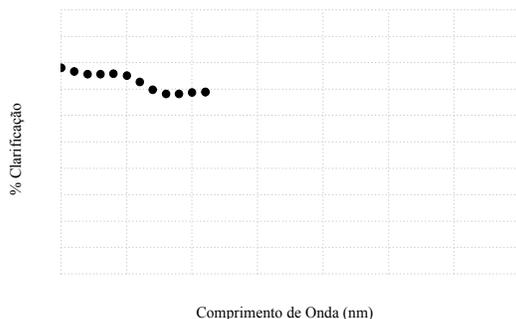
## Resultados e discussão

A Tabela 1 mostra os resultados encontrados nas análises de espectrometria de emissão por plasma realizadas com as zeólitas CaX e MgX. A eficiência de troca iônica foi abaixo do esperado, pois, apesar de não ser completa, esperava-se resultados próximos a 80% para zeólita X. Acredita-se que os valores mais baixos sejam devidos a efeitos difusivos nos grãos de zeólitas.

**Tabela 1.** Eficiência de troca iônica

Zeólita Modificada	Troca Iônica (%)
CaX	71,5
MgX	63,0

O comportamento das zeólitas CaX e MgX durante quatro dias de utilização como adsorventes da solução de caramelo 4% está mostrado nas Figuras 1 e 2.



**Figura 1.** Clarificação da solução de caramelo 4% com CaX

Na Figura 1, verifica-se que a curva de melhor resultado diz respeito ao comportamento da solução de caramelo 4% frente às zeólitas CaX novas, que foram denominadas CaX\_1Dia, pois se referem ao primeiro dia de utilização do adsorvente. A partir do segundo dia, as zeólitas já se encontravam parcialmente adsorvidas, e o perfil da curva variou em função do equilíbrio atingido em cada uma das bateladas. Observa-se que, de CaX\_1Dia para CaX\_2Dia, a clarificação foi reduzida, sendo de

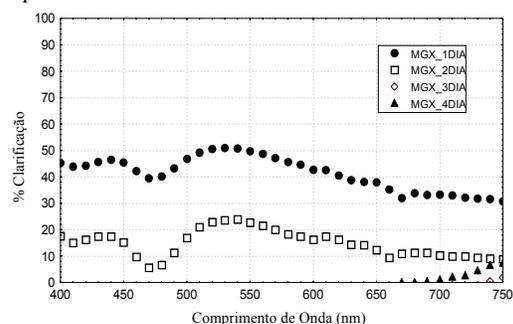
forma mais pronunciada para comprimentos de onda menores. Isto significa que os compostos que absorvem a luz visível nesses comprimentos de onda foram preferencialmente adsorvidos no primeiro contato, fazendo com que logo no início do segundo contato essas substâncias atingissem a capacidade máxima de adsorção, sem serem muito adsorvidas. Já com as demais substâncias, o equilíbrio foi atingido nos dois dias, e o pior desempenho no segundo contato se deve à redução de sítios disponíveis.

O terceiro contato (CaX\_3Dia) mostrou claramente a saturação da zeólita com relação a diversos compostos, pois somente aqueles de grande afinidade ainda conseguiram ser adsorvidos. A parte da curva que não aparece no gráfico resultou em valores negativos de clarificação, uma vez que a absorbância da solução após o contato com o adsorvente foi maior do que da solução-estoque. Isto pode ser explicado analisando-se a busca pelo equilíbrio. Como as zeólitas apresentavam-se muito saturadas, ao entrarem em contato com a solução-estoque, a concentração da maioria das substâncias coloridas era maior na zeólita do que na solução, ocorrendo dessorção.

Para CaX\_4Dia, verifica-se que a dessorção do terceiro dia fez com que a zeólita novamente fosse capaz de adsorver compostos da solução, e o perfil assemelhou-se aos demais dias.

Os perfis de clarificação foram alternados ao longo dos dias, e essa alteração de comportamentos leva à conclusão de que a adsorção ocorre fundamentalmente devido ao gradiente de concentração dos compostos em solução e no adsorvente.

Pela Figura 2, verifica-se que o comportamento de MgX é diferente de CaX ao longo das bateladas. Nos dois primeiros contatos, MgX\_1Dia e MgX\_2Dia, o comportamento foi idêntico, apenas com uma previsível redução no poder adsorvente de MgX na segunda batelada devido à redução dos sítios disponíveis.



**Figura 2.** Clarificação da solução de caramelo 4% com MgX

Para as terceira e quarta bateladas, MgX\_3Dia e MgX\_4Dia, a zeólita mostrou-se completamente saturada, e grande parte dos compostos adsorvidos foram desorvidos, de modo que, ao invés de ser clarificada, a solução foi concentrada.

Observa-se que a zeólita MgX apresenta menor capacidade de adsorção do que a CaX, pois o primeiro adsorvente apresentou-se saturado já no terceiro contato, enquanto o segundo desorveu alguns compostos na terceira batelada e recuperou sua capacidade de adsorção no quarto dia.

Em todas as análises de caracterização foram utilizadas as zeólitas saturadas após quatro bateladas de adsorção, que serão denominadas CaX\_sat e MgX\_sat.

A análise termogravimétrica realizada com as zeólitas novas NaX, CaX e MgX, e com as amostras saturadas CaX\_sat e MgX\_sat, tem seus resultados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Perda de massa durante análise termogravimétrica

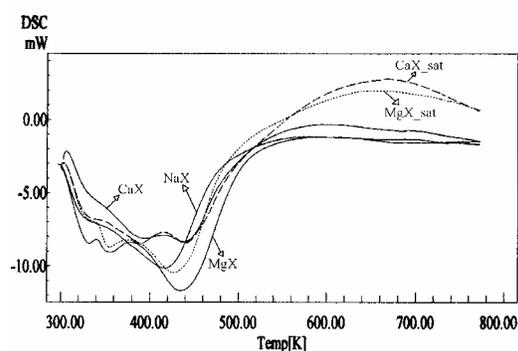
Amostra	Massa perdida (%)	Diferença de massa perdida (%)
NaX	11,70	###
CaX	22,05	10,35
MgX	21,71	10,01
CaX_sat	24,64	2,59
MgX_sat	23,75	2,04

A perda de massa resultante de NaX (11,70%) é característica de zeólita X e corresponde à perda de água. As zeólitas modificadas, CaX e MgX, obtiveram maiores reduções de massa frente ao aquecimento, chegando a 22,05% e 21,71%, respectivamente, devido ao aumento da hidratação da zeólita pela presença dos cátions hidratados  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . Com as amostras saturadas, CaX\_sat e MgX\_sat, encontram-se resultados de perda de massa um pouco superiores às zeólitas puras, sendo que a maior diferença é obtida com a zeólita CaX. Esse resultado concorda com o perfil de clarificação apresentado na saturação das zeólitas, que mostrou a maior capacidade de adsorção das zeólitas CaX.

As amostras analisadas por termogravimetria também foram submetidas à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 3.

A análise de DSC para uma zeólita X apresenta basicamente três regiões: a primeira é endotérmica e ocorre a temperaturas baixas (cerca de 473K), referente à evolução de água e outras substâncias voláteis presentes; a segunda região é exotérmica, acima de 1073K, e corresponde ao colapso da estrutura; e a terceira região, também exotérmica, corresponde à recristalização de uma nova fase que ocorre a temperaturas mais altas, acima de 1273K.

Como as análises foram realizadas até 773K, devido a limitações do equipamento, só foi possível analisar o pico endotérmico. Com a zeólita NaX, obteve-se uma curva com picos endotérmicos em toda sua extensão. Aparecem dois picos de máxima potência fornecida à amostra que são indicados por mínimos na curva - sendo o primeiro menos acentuado logo no início do aquecimento, a uma temperatura de 330K, e o segundo, mais pronunciado, que ocorreu a 415K - correspondentes à evolução de água de regiões distintas. A partir desse pico, a curva aumenta bruscamente até a temperatura de 550K, sendo mantido um perfil praticamente constante até o final do aquecimento, em 773K.



**Figura 3.** Curvas de DSC para zeólitas novas e saturadas

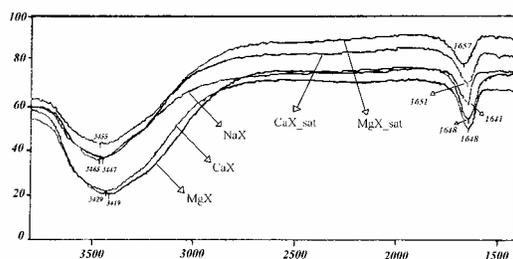
Na zeólita CaX, observa-se um perfil parecido ao da NaX, com a curva totalmente endotérmica. O mínimo a 330K foi levemente mascarado, e o mínimo a 415K foi dividido em dois novos mínimos, um a 390K e o outro a 440K, com intensidades próximas. Isso mostra que a introdução de cálcio como cátion de compensação provocou o aparecimento de água em nova fase, que, nesse caso, deve ser água de hidratação do íon  $\text{Ca}^{+2}$ . A curva cresce a partir desse ponto e chega ao máximo em 590K, mas não é mantida nesse patamar como em NaX, e há um pequeno decaimento até o final da análise em 773K, mostrando que a temperatura final é baixa para que se observe o colapso da estrutura.

O DSC da zeólita MgX também apresenta um comportamento próximo ao de NaX, com algumas diferenças nos mínimos. O primeiro mínimo é bem definido a 330K, o segundo aparece em 355K e o terceiro, mais acentuado, a 435K, os quais provavelmente consistem no desmembramento do pico a 415K de NaX, referentes à evolução da água em fases distintas. Assim como em NaX, a partir de 550K a curva se mantém praticamente constante, após subir acentuadamente de 435K a 550K. Observa-se que a MgX tem dois mínimos e o ponto de estabilização da curva em temperaturas menores

do que CaX, indicando sua maior estabilidade, já observada na análise termogravimétrica. O DSC de MgX utilizou uma massa um pouco maior do que nas análises de CaX e NaX, e supõe-se que isso tenha causado a acentuação do pico a 330K.

A curva de CaX\_sat obteve os mesmos mínimos principais de CaX em 390K e 440K, além de uma pequena acentuação do pico em 330K. Com o material orgânico adsorvido, a curva deixou de ter somente comportamento endotérmico, chegando a valores positivos de potência quando a curva atingiu a temperatura de 550K. Observa-se que a curva de DSC obtida para MgX\_sat apresenta redução no mínimo a 330K, enquanto os outros dois mínimos a 355K e 435K característicos de MgX foram mantidos, inclusive na diferença de intensidade entre eles, que continuou pronunciada, assim como em MgX. A curva adquire valores positivos de potência a partir de 550K. A região exotérmica encontrada nas amostras saturadas indicaria uma perda de estabilidade térmica, pois a estrutura poderia estar entrando em colapso em temperaturas mais baixas. No entanto, como a temperatura é muito baixa, acredita-se que estejam ocorrendo alterações estruturais no material adsorvido.

A espectroscopia ao infravermelho teve por objetivo, além de visualizar mudanças nos espectros (Figura 4), determinar a cristalinidade e razão Si/Al estrutural das zeólitas antes e após adsorção. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.



Transmitância/Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

**Figura 4.** Espectros no IR para zeólitas novas e saturadas

**Tabela 3.** Resultados obtidos com espectroscopia ao infravermelho

Amostra	Razão Si/Al estrutural	Cristalinidade (%)
NaX	1,19	100
CaX	1,20	115
MgX	1,04	111
CaX_sat	1,29	100
MgX_sat	1,14	99

A razão Si/Al encontrada para NaX (1,19) foi inferior àquela obtida na análise de espectrometria de emissão por plasma (1,49). Essa diferença se deve

ao fato da zeólita de partida estar na forma de grãos, provavelmente com silicato como material ligante. Desta forma, o silício medido na análise química não é somente o silício estrutural, mas também aquele presente no ligante, encontrando-se, assim, uma quantidade maior de silício na amostra do que a determinada pelo espectro no infravermelho. Na zeólita CaX, verificou-se que a razão Si/Al estrutural foi mantida praticamente igual a de NaX, mas, na amostra de MgX, encontrou-se um valor cerca de 13% inferior. Acredita-se que seja um efeito do íon, que desloca o estiramento simétrico das vibrações externas ( $\mu_2$ ) e faz com que o número de alumínio estruturais, calculados a partir desse número de onda, seja maior, e, conseqüentemente, a razão Si/Al seja menor. No entanto, esse efeito não chega a indicar mudanças estruturais na zeólita.

Quanto à cristalinidade, observou-se que as zeólitas modificadas apresentaram maiores valores. Esse aumento pode ser atribuído à retirada de material ligante não cristalino durante a troca iônica, em que o meio aquoso e a alta temperatura facilitam esse processo.

Analisando-se os resultados de CaX\_sat e MgX\_sat, observa-se um aumento da razão Si/Al e uma diminuição da cristalinidade com relação aos respectivos sólidos puros. O aumento da razão Si/Al se deve, provavelmente, à adsorção que ocorre nos cátions de compensação que neutralizam os tetraedros  $\text{AlO}_4^-$ , mascarando suas vibrações externas e alterando o espectro, de modo a elevar o parâmetro  $\mu_2$  retirado do mesmo. Utilizando-se a Equação (02), obtém-se um número reduzido de alumínio da estrutura zeolítica, aumentando, conseqüentemente, a proporção de silícios para alumínio presentes no adsorvente. Em relação à cristalinidade, sua redução pode ser devida à obstrução de canais e cavidades pelo material adsorvido.

As variações nos dois parâmetros avaliados não foram suficientes para evidenciar uma modificação estrutural, concluindo-se que a adsorção não altera a estrutura dos adsorventes.

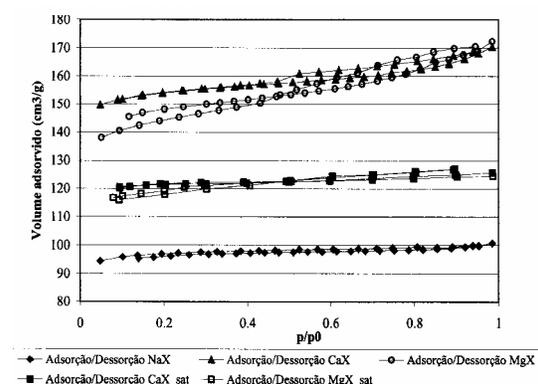
Os espectros da Figura 4 mostram apenas parte da varredura realizada no infravermelho, com o objetivo de mostrar variações qualitativas no número de onda e intensidade de dois picos característicos de zeólita X: o estiramento O-H de hidroxilas superficiais em  $3465\text{cm}^{-1}$  (terminais ligadas a grupos silanóis presentes na superfície externa) e a água de hidratação ligada à estrutura em  $1641\text{cm}^{-1}$ . Esses dados se referem ao espectro da NaX, considerado típico de zeólita X. Analisando-se o espectro da zeólita CaX observa-se uma intensificação do

estiramento O-H, que ocorre porque aumentam as hidroxilas; nesse caso, também devido à geração de acidez de Brønsted pela introdução do cátion divalente. Esse comportamento é esperado uma vez que as zeólitas modificadas têm maior acidez do que a zeólita de partida. O espectro de MgX também mostra um aumento de intensidade dos picos característicos devido à troca iônica, assim como em CaX.

A análise dos espectros das zeólitas saturadas revela uma redução da intensidade de absorção referente à hidroxila, indicando ocupação desses sítios por material adsorvido. A posição dos picos foi deslocada para números de onda maiores, de  $3429\text{cm}^{-1}$  em CaX para  $3447\text{cm}^{-1}$  em CaX\_sat e de  $3419\text{cm}^{-1}$  em MgX para  $3455\text{cm}^{-1}$  em MgX\_sat.

Também há sinal de desidratação, mostrando que a adsorção altera a hidratação dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ . Observa-se um desvio para uma região de maior número de onda, indo de  $1648\text{cm}^{-1}$  em CaX para  $1651\text{cm}^{-1}$  em CaX\_sat e de  $1648\text{cm}^{-1}$  em MgX para  $1657\text{cm}^{-1}$  em MgX\_sat.

As propriedades texturais, determinadas por meio das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, mostradas na Figura 5, estão indicadas nas Tabelas 4 e 5.



**Figura 5.** Isotermas de adsorção/dessorção de zeólitas novas e saturadas

**Tabela 4.** Área superficial específica das amostras novas e saturadas

Amostra	Área Superficial Total (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área Superficial de Microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área Superficial Externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NaX	266	263	3
CaX	447	424	23
MgX	425	406	19
CaX_sat	296	292	4
MgX_sat	321	317	4

Os resultados apresentados de área superficial total, área superficial de microporos e área superficial

externa estão de acordo com o esperado. Comparando-se a zeólita NaX de partida às modificadas, observa-se que houve um aumento considerável, passando de  $266\text{m}^2/\text{g}$  para  $447\text{m}^2/\text{g}$  e  $425\text{m}^2/\text{g}$  em CaX e MgX, respectivamente. Esse aumento foi causado pela redução de moléculas de cátions de compensação pela troca de  $2\text{Na}^+$  por  $1\text{Ca}^{+2}$  ou  $1\text{Mg}^{+2}$ , ou mais provavelmente, devido à retirada de material não-estrutural dos canais zeolíticos durante o procedimento de troca iônica. A maior área de CaX é resultado de uma troca iônica mais efetiva.

**Tabela 5.** Volume de poros das amostras novas e saturadas

Amostra	Volume Total de Poros ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	Volume de Microporos ( $\text{m}^3/\text{g}$ )	Volume de Mesoporos ( $\text{m}^3/\text{g}$ )
NaX	0,154	0,149	0,005
CaX	0,261	0,216	0,045
MgX	0,256	0,212	0,044
CaX_sat	0,190	0,186	0,004
MgX_sat	0,194	0,187	0,007

Entre as amostras CaX\_sat e MgX\_sat, obteve-se resultados de  $296\text{m}^2/\text{g}$  e  $321\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Verifica-se, portanto, que a maior eficiência e maior capacidade de adsorção da zeólita CaX na clarificação está relacionada aos resultados de área superficial, pois, mesmo apresentando maior área quando pura, a amostra de CaX após adsorção apresenta um valor menor. Esse comportamento é claramente evidenciado nas isotermas de adsorção/dessorção apresentadas na Figura 5.

Analisando-se a redução das áreas superficiais externas e microporosas das amostras saturadas em relação aos adsorventes novos, verifica-se que as áreas externas são proporcionalmente mais reduzidas. Isso mostra que a adsorção está ocorrendo preferencialmente e com mais facilidade na superfície externa, uma vez que a maioria das moléculas dos pigmentos é muito grande para penetrar nos microporos do interior do adsorvente.

Analisando-se os resultados de volume de poros, observa-se que ocorre um aumento tanto dos microporos quanto dos mesoporos após troca iônica, com o volume total de poros sendo elevado de  $0,154\text{cm}^3/\text{g}$  em NaX para  $0,261\text{cm}^3/\text{g}$  e  $0,256\text{cm}^3/\text{g}$  nas zeólitas CaX e MgX, respectivamente. Esse resultado concorda com o aumento já verificado na área superficial das zeólitas modificadas em relação à NaX, em que material não-cristalino é retirado dos canais zeolíticos durante a troca iônica.

As zeólitas saturadas CaX\_sat e MgX\_sat tiveram seus volumes de poros significativamente menores que os das zeólitas novas, observando-se que tanto microporos quanto mesoporos foram reduzidos devido à presença de compostos do caramelo

adsorvidos que bloquearam diversos espaços vazios, o que concorda com o observado na Figura 5. Calculando-se a porcentagem de redução dos microporos e mesoporos das duas amostras saturadas em relação às zeólitas novas, observa-se que a amostra CaX\_sat teve seu volume de microporos reduzido em 14% e de mesoporos reduzido em 91%. Para MgX\_sat, as reduções foram de 12% para microporos e 85% para mesoporos, indicando que a adsorção ocorreu preferencialmente nos mesoporos.

A curva de adsorção/dessorção para a zeólita NaX representa uma isoterma típica de zeólita X, indicando o comportamento de um material essencialmente microporoso. Nas isotermas das zeólitas CaX e MgX, verifica-se uma suave histerese, que se deve ao procedimento de troca iônica, em que ocorre um aumento da quantidade de mesoporos, devido à provável retirada de material ligante não-cristalino que preenchia os poros ou unia os cristalitos da zeólita NaX. Verifica-se, também, que o volume adsorvido foi aumentado após troca iônica, indicado pelos patamares alcançados em cada isoterma, sendo elevado de 100 cm<sup>3</sup>/g em NaX para cerca de 160cm<sup>3</sup>/g em CaX e MgX. Nas isotermas das zeólitas saturadas, CaX\_sat e MgX\_sat, ocorre uma redução da histerese, uma vez que a maioria dos mesoporos foram bloqueados pelo adsorvato, como visto nos resultados de volume de poros. Observa-se, também, que há uma redução no volume adsorvido, o que significa que, à medida que os poros de acesso mais fácil vão sendo preenchidos, a adsorção não cessa, mas sim, passa a ocorrer mais internamente, reduzindo progressivamente os espaços livres do adsorvente.

Os resultados de acidez específica dos adsorventes novos e saturados encontram-se na Tabela 6. A velocidade espacial horária por massa de catalisador (WHSV) utilizada foi de 1,655 mol<sub>isop</sub>/h.g<sub>cat</sub>. Nesse caso, o catalisador se refere às amostras de zeólitas novas e saturadas.

**Tabela 6.** Acidez específica das amostras novas e saturadas

Amostra	Acidez Específica (10 <sup>3</sup> mol <sub>propeno</sub> /h.m <sup>2</sup> )
NaX	0,897
CaX	2,929
MgX	2,463
CaX_sat	4,608
MgX_sat	3,581

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram que a troca iônica provocou um aumento acentuado na acidez com relação à zeólita de partida, sendo de 69,4% e 63,6% para as zeólitas CaX e MgX, respectivamente. Esse aumento deve-se, principalmente, à introdução de prótons H<sup>+</sup> gerados

na troca iônica, uma vez que os cátions Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup> hidratados em solução precisam ocupar de uma só vez dois sítios desocupados por Na<sup>+</sup>, sendo introduzidos na forma de dois cátions: CaOH<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> para troca com cálcio e MgOH<sup>+</sup> e H<sup>+</sup> para troca com magnésio. Os sítios ácidos gerados pelos cátions CaOH<sup>+</sup> e MgOH<sup>+</sup> também contribuem para a acidez total das zeólitas modificadas.

A acidez de CaX é superior à MgX provavelmente porque sua troca iônica foi mais efetiva, e foram gerados mais sítios ácidos em sua estrutura. Pode, também, ter havido a influência da capacidade do cátion MgOH<sup>+</sup> em reter o íon H<sup>+</sup>, por causa do seu menor tamanho em relação ao CaOH<sup>+</sup>, reduzindo, assim, a acidez.

As zeólitas saturadas, CaX\_sat e MgX\_sat, apresentaram resultados de acidez significativamente maiores do que os das zeólitas novas. Com a adsorção ocorrendo preferencialmente nos cátions CaOH<sup>+</sup> e MgOH<sup>+</sup>, esses sítios são bloqueados, de modo que os sítios H<sup>+</sup> continuam livres e acabam sendo fortalecidos com a diminuição do número de sítios totais disponíveis.

É importante ressaltar, no entanto, que a adsorção ocorre mais intensamente na superfície externa e somente os sítios mais externos sofrem esse aumento de força. Desta forma, as amostras mais adsorvidas sofrem um aumento global de acidez mais pronunciado, como verificado na Tabela 6, na qual CaX sofreu um aumento de 36,4% e MgX aumentou sua acidez em 31,2%.

Os resultados de acidez indicam que a adsorção ocorre preferencialmente em sítios formados pelos cátions de compensação próximos à superfície externa, sendo uma adsorção seletiva, apesar do tamanho das moléculas do adsorvato serem grandes quando comparadas aos poros da zeólita X.

## Conclusão

Os resultados de clarificação mostraram que a zeólita CaX representa um adsorvente mais eficaz na retenção dos compostos do caramelo, pois, apesar de ter estado saturada no terceiro contato, quando ocorreu predominantemente dessorção, recuperou seu poder adsorvente na quarta batelada.

As análises térmicas indicaram que as zeólitas modificadas tornaram-se mais suscetíveis ao aquecimento, pois os cátions de compensação são admitidos de forma hidratada. O material orgânico adsorvido sofre pequenas mudanças estruturais frente ao aquecimento e não é facilmente liberado pelas zeólitas, indicando uma forte interação com os sítios ativos zeolíticos.

Por meio da espectroscopia ao infravermelho, pode-se observar que as zeólitas não tiveram sua estrutura alterada pelos compostos adsorvidos, havendo apenas ocupação das hidroxilas superficiais e desidratação no processo de adsorção.

As propriedades texturais mostraram que a adsorção ocorre preferencialmente na superfície externa e nos mesoporos, regiões mais acessíveis.

A medida de acidez indicou que a adsorção ocorre preferencialmente sobre os cátions de compensação, deixando livres os sítios  $H^+$  gerados na troca iônica. Desta forma, quanto mais completa for a troca iônica, maior será o número de cátions de compensação e mais efetivo será o adsorvente resultante, e como a adsorção não altera suas propriedades intrínsecas, pode-se considerar que a reutilização do adsorvente consiste em uma hipótese válida.

#### Agradecimentos

À Empresa Steviafarma Industrial, pelo apoio financeiro concedido.

#### Referências

- GIANNETTO, G. *Zeolitas*. Caracas: Editora Innovación Tecnológica, 1990.
- KODAKA, K. Purification of sugar solution from Stevia dry leaves. *Japan Kokai Pat. Appl.* 76/27634 (Cl. A23L1/22), Japão, 1977.
- MARTINS, R.L. Infravermelho e adsorção de benzeno como técnicas alternativas para determinação da

cristalinidade de zeólitas Y. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 11., 1988, Guanajuato, *Anais...* Guanajuato: Consejo Nacional de Ciência e Tecnologia, 1988, p. 356-361.

MIOTTO, D.M.M. *Avaliação da purificação da solução do subproduto da extração do esteviosídeo por adsorção em zeólitas modificadas*. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

MIOTTO, D.M.M.; MACHADO, N.R.C.F. Análise das alterações catalíticas em zeólitas modificadas utilizadas como adsorventes. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE E 1º CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 2., 2001, Bento Gonçalves, *Anais...* Bento Gonçalves: Sociedade Brasileira de Catálise/Instituto Brasileiro de Petróleo, 2001, p.893-898.

MONTEIRO, J.L.F.; VELOSO, C.O. Estudo de Casos: Caracterização da basicidade de catalisadores sólidos. In: 2º CURSO IBEROAMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, 2001, São Carlos, p.480-513.

MORAES, E.P. *Clarificação do extrato aquoso de stevia rebaudiana bertonii através de adsorção em zeólitas modificadas*. 2000. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

SILVA, C.F. *Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose*. 1998. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas, Campinas, 1998.

SOHN, J.R. *et al.* Determination of aluminium content in dealuminated Y type Zeolites: a comparison based on unit cell size and wavenumber of IR Bands. *Zeolite*, Amsterdam, v.6, p.225-227, 1986.

*Received on October 29, 2002.*

*Accepted on November 21, 2002.*