

Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go

Synthesis of zeolite A from a new occurrence of kaolin in the region of Bom Jardim de Goiás-Go

W. L. L. Silva; S. P. Oliveira; R. R. Viana

Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, 78060-900, Cuiabá-MT, Brasil

weberlara@gmail.com

(Recebido em 28 de setembro de 2012; aceito em 28 de novembro de 2012)

O presente estudo teve como objetivo a síntese da zeólita A, utilizando como fonte de silício e alumínio caulinita, proveniente da região de Bom Jardim de Goiás, GO. As amostras coletadas foram caracterizadas, por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e fluorescência de raios X. O material foi submetido a uma temperatura de 700°C por 2 horas, para se obter a metacaulinita. Em seguida, a síntese foi realizada sob condições hidrotérmicas em solução de NaOH a 4,0 molar por 3h a 75 °C. Os difratogramas do material sintetizado mostraram uma estrutura cristalina típica da zeólita A, sendo observados, através de fotomicrografias cristais cúbicos característicos. Os espectros de absorção no infravermelho mostraram bandas em 453, 554 e 657 cm⁻¹, características de zeólitas A. A média das razões molares calculadas de SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/SiO₂ foram 1,226 e 0,334 respectivamente.

Palavras-chave: Caulinita; síntese; zeólita A

This work proposes the synthesis of zeolite A, using as source of silicon and aluminum a clay mineral from the region of Bom Jardim de Goiás, GO. The collected samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy, and X-ray fluorescence. The results showed that material is kaolinite, with presence of illite and quartz. This material was subjected to heat treatment in order to obtain metakaolin. Then, the synthesis was carried out under hydrothermal conditions in a solution of NaOH at 4,0 mol L⁻¹ for 3 hours at 75 °C. The diffractograms of the synthesized materials showed a typical crystalline structure of zeolite A, in the photomicrographs was observed the presence of characteristic cubic crystals. The infrared absorption spectrum showed characteristic bands at 453, 554, and 657 cm⁻¹. The average of the calculated molar ratio of SiO₂/Al₂O₃ and Na₂O/SiO₂ were 1.226 and 0.334 respectively.

Keywords: Kaolinite; synthesis; zeolite A

1. INTRODUÇÃO

Zeólita é um grupo de aluminossilicatos hidratados, compostos por elementos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e H₂O [1]. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas [1]. A fórmula geral dos minerais do grupo das zeólitas é M_{x/n}[(AlO₂)_x(SiO₂)_y]·mH₂O, onde o cátion M de valência n neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato. As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas [1,2], sendo as naturais formadas a partir da precipitação de fluídos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas [3]. As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre outros. A síntese é elaborada sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas, cujas variações nas condições de síntese, possibilita obter zeólitas com características estruturais e composições

químicas diferentes. A estrutura cristalina é construída pela ligação dos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, seja este de Al ou Si⁶. Assim, os tetraedros são unidos entre si, por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar subunidades e, finalmente, blocos de construção idênticos que se repetem, gerando estrutura cristalina [1]. As zeólitas com baixo teor de sílica são as NaA, NaX e NaY que são, amplamente utilizadas nas indústrias como materiais para troca iônica, adsorventes e catalisadores [2,4]. A utilização de matéria-prima natural para produção de zeólitas tem se mostrado economicamente vantajosa, quando comparado com a produção de zeólitas a partir de produtos químicos sintéticos. O argilomineral caulinita com a razão Si/Al de aproximadamente 1 tem sido convenientemente utilizada para produção de zeólitas com baixo teor de sílica. Com o aumento da utilização destas zeólitas em vários ramos da indústria, a produção de zeólitas por meios mais econômicos ganhou grande importância na ciência dos materiais [2].

Ainda que a síntese de zeólita A a partir de caulim seja amplamente conhecida, a utilização de caulim proveniente de diversas regiões deve ser estudado, pois materiais naturais de lugares diferentes poderão produzir resultados diferentes devido a impurezas presentes nos materiais naturais, assim os processos de sínteses devem ser reformulados para se adaptar a diferentes precursores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material de partida

As amostras de argila utilizadas neste trabalho foram coletadas em uma antiga pedreira denominada de Granito Serra Verde na região de Bom Jardim de Goiás (GO), e foram caracterizadas como caulinita [5]. Inicialmente, a amostra argilosa *in natura* foi beneficiada em um jogo de peneiras ABNT, cujo material utilizado para os ensaios foi o passante da peneira de 170 mesh, ou seja, de granulometria inferior de 0,088 mm.

2.2. Síntese da zeólita A

O processo de síntese ocorreu através de duas etapas. Na primeira, as amostras de caulinita foram calcinadas em mufla a 700°C por 2h, para que ocorresse a transformação da caulinita em metacaulinita [6]. Na segunda, a metacaulinita foi misturada com uma solução de NaOH a 4 mol L⁻¹ na proporção de 1,25g/ 25mL [2], então a mistura foi agitada por 3h a 400 rpm e 75°C [1], em seguida deixada em repouso por 24h e, logo após foi filtrada a vácuo e seca em estufa a 60°C por 24h [1]. Estas etapas foram realizadas em triplicata para verificar a reprodutibilidade do processo de síntese. As amostras foram chamadas de Z01, Z02 e Z03.

2.3. Caracterização química e mineralógica

Para a obtenção de difratogramas de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), monocromador e gerador de tensão 40kV e uma corrente elétrica de 30mA. A varredura de 2θ foi feita na faixa de 2 a 80°. As análises foram realizadas no LAMUTA/DRM/UFMT.

As fotomicrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu Superscan Scanning SSX-550, pertencente ao LACANM/UFMT. As amostras foram depositadas em um porta-amostra com fita adesiva de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro. As condições de análise foram feitas com tensão de 15 kV.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos através do espectrômetro Varian 660 - IR Series, com transformada de Fourier (FTIR), do Instituto de Física da UFMT. Para essas análises foram utilizadas pastilhas de KBr com 1% de amostra, cujos espectros foram coletados na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

As análises químicas foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios X com detector de energia dispersiva (EDS). O equipamento utilizado foi um Shimadzu EDX-700HS, com um

tempo de aquisição de 200 s por canal analítico, também pertencente ao LAMUTA/DRM/UFMT.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas da amostra natural, da metacaulinita e das amostras sintetizadas estão apresentados nas Figuras 1 e 2. O difratograma da amostra natural (Figura 1a) mostrou que a mesma se trata de um argilomineral natural, com a presença de caulinita (JCPDS 14-0614) e, duas outras fases, presentes em menores proporções identificadas como illita (JCPDS 02-0462) e quartzo (JCPDS 46-1045).

A amostra natural foi aquecida até 700°C e após esse aquecimento, foram coletados difratogramas (Figura 1b), onde observou-se a transformação de caulinita em metacaulinita, ocasionada pelo completo rompimento da estrutura cristalina. As fases illita e quartzo ainda estão presentes neste material, mostrando-se estáveis a essa temperatura.

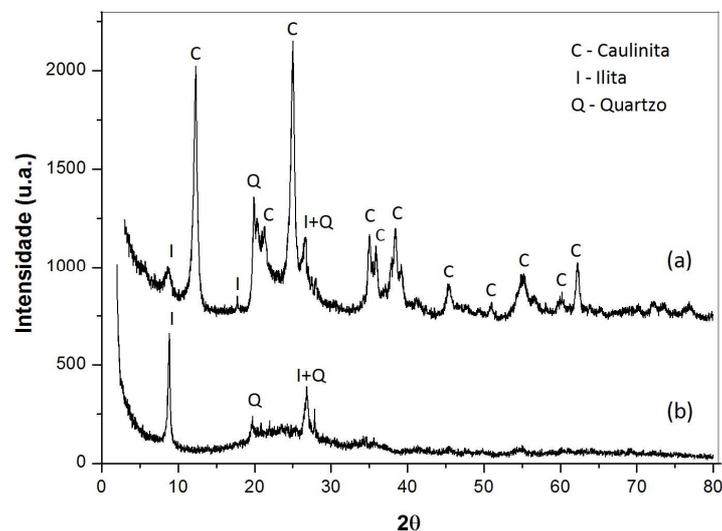


Figura 1: Difratomias da caulinita (a), e metacaulinita (b).

Na Figura 2, observa-se que o material sintetizado é constituído essencialmente de zeólita A, sendo que sua formação ocorreu com elevado grau de ordem estrutural, com padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem delineados. A identificação da zeólita A foi feita por comparação com os valores de d do cartão JCPDS 39-0222.

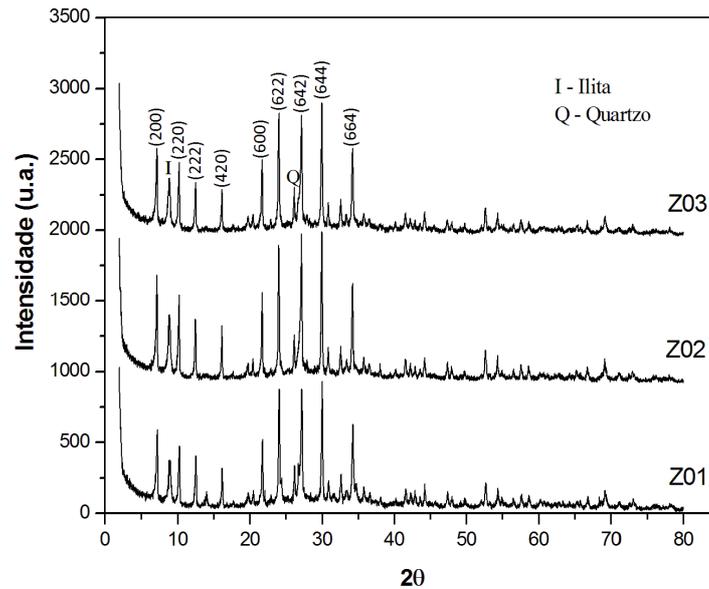


Figura 2: Difratogramas das zeólitas sintetizadas.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas várias fotomicrografias em diferentes regiões e com diferentes ampliações. A morfologia da caulinita, metacaulinita e dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 3. Na fotomicrografia da caulinita (Figura 3a) observou-se a presença de cristais com formato lamelar e no formato do tipo “booklets”, características do empilhamento dos cristais de caulinita. Após a caulinita natural ser submetida a 700 °C verificou-se que o material sofreu um processo de amorfização, (Figura 3b). Apesar da fotomicrografia da metacaulinita não mostrar nitidamente as evidências de uma estrutura amorfa, isto é comprovado através dos difratogramas de raios X, onde a fase amorfa apresenta-se bem característica. As fotomicrografias dos materiais sintetizados (Figuras 3c, 3d e 3e) mostraram que os cristais formados apresentam simetria cúbica e estão distribuídos de maneira uniforme, além de apresentarem faces lisas, com intercrescimento de cristais cúbicos.

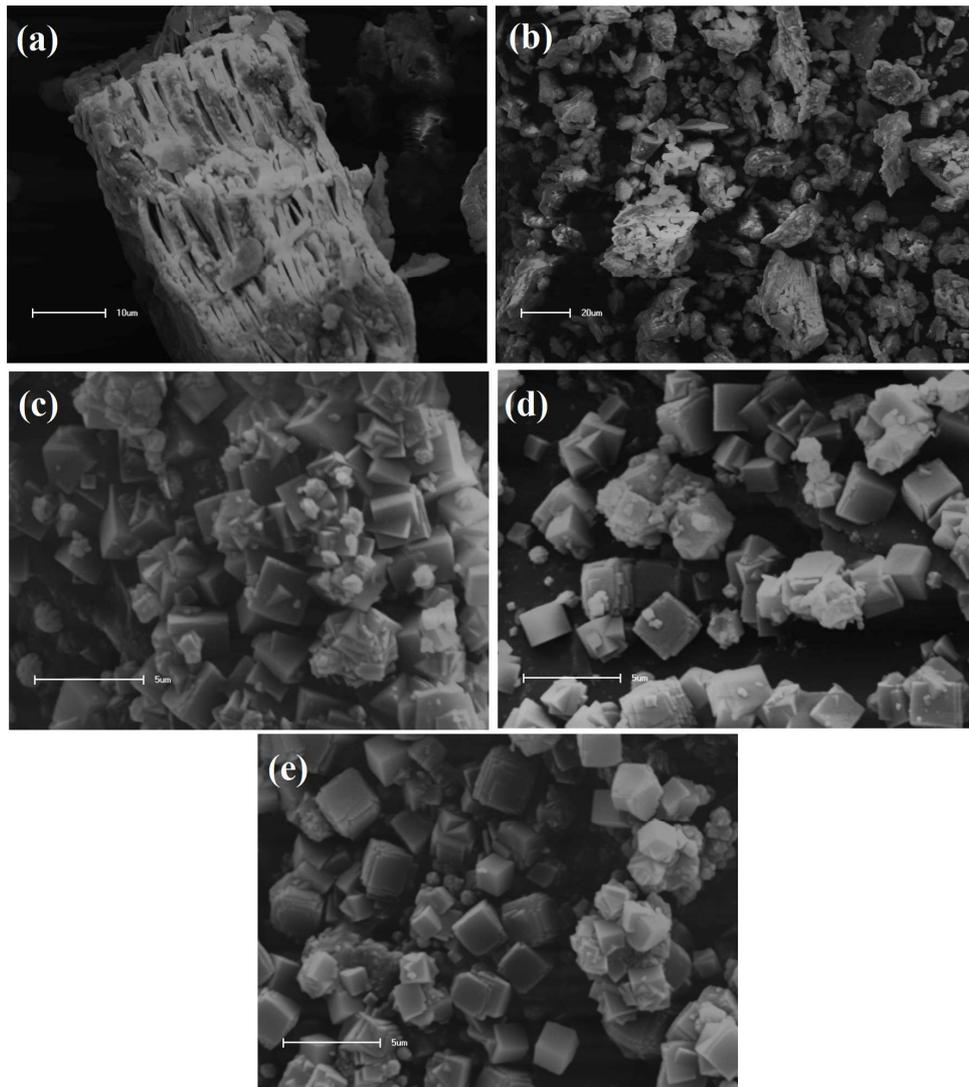


Figura 3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da caulinita (a), metacaulinita (b), zeólita 01 (c), zeólita 02 (d) e zeólita 03 (e).

3.3 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho da amostra de caulinita apresentaram bandas características em 472 , 541 e 1011cm^{-1} (Figura 4a). Bandas de estiramento vibracional do grupo O-Al-OH foram observadas em 668 e 750cm^{-1} e estão relacionadas com a cristalinidade da caulinita. É possível observar ainda bandas em 910 , 1026 , 1114cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento vibracional do Si-O [7]. Na região entre 3600 e 3700cm^{-1} é observado duas bandas bem definidas, sendo a banda em 3688cm^{-1} característica do estiramento OH e a de 3619cm^{-1} relacionada à hidroxila interna orientada quase paralelamente à direção da camada (001) [7].

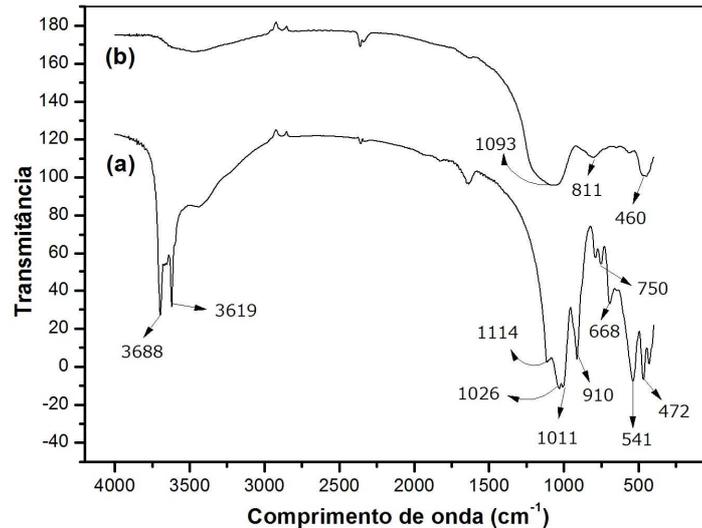


Figura 4: Espectros de infravermelho da caulinita (a) e metacaulinita (b).

No espectro da metacaulinite (Figura 4b), bandas específicas são observadas em 460, 811 e 1093 cm^{-1} . A banda em 460 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação do O-Si-O. A banda em 811 cm^{-1} é atribuída da ligação Al-O do Al_2O_3 , enquanto a banda larga em 1093 cm^{-1} é tribuída a vibração Si-O do SiO_2 [2].

Na Figura 5 são mostrados os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados. A zeólita A apresenta bandas características em torno de 467, 557 e 669 cm^{-1} [6], as quais bandas próximas a essas são facilmente observadas nos espectros das amostras Z01, Z02 e Z03.

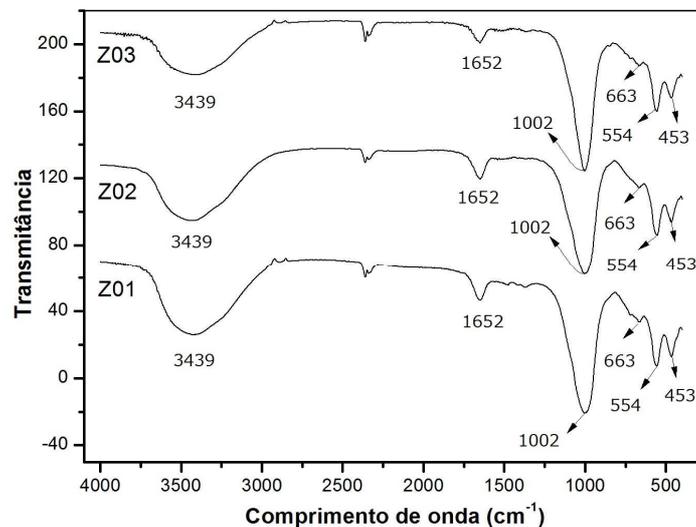


Figura 5: Espectros de infravermelho das zeólitas sintetizadas.

A banda em 453 cm^{-1} é atribuída às vibrações internas de deformação das ligações tetraédricas e octaédricas, que constituem o anel duplo de quatro membros (D4-R) [8,9]. A banda em 554 cm^{-1} está relacionada às vibrações externas do D4-R e a banda em 663 cm^{-1} é atribuída às vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)-O. Em 1002 cm^{-1} é observada uma banda referente às vibrações internas do estiramento assimétrico das ligações T(Si, Al)-O [8,10], enquanto em 1652 cm^{-1} é referente à deformação angular do grupo hidroxila. Em 3439 cm^{-1} , uma ampla banda é observada e é atribuída à água zeolítica [6]. Na Tabela 1, é mostrado um resumo de diferentes absorções no infravermelho com suas respectivas interpretações.

Tabela 1: Atribuição das bandas observadas no infravermelho para zeólita A em comparação com outros trabalhos.

Neste trabalho cm ⁻¹	[8]	[9]	[10]	Atribuição
453	453	467	460	D4-R (interno)
554	543	557	560	D4-R(externo)
663	659	668	660	ν_s T(Al, Si)-O (interno)
1002	1002	1006	1000	ν_{ass} T(Al, Si)-O (interno)
1652	1658	-	1650	δ (O-H) da água
3439	3495	-	-	ν (O-H) da água (banda larga)

T = Al ou Si; D4-R = arranjo cúbico simples de oito tetraedros.

3.4 Análise química por fluorescência de raios X

O resultado da análise química da caulinita, apresentado na Tabela 2, mostra que os teores de SiO₂ e Al₂O₃ são os componentes principais no material analisado, cuja composição química é característica de argilas caulínicas impuras, com a presença de minerais acessórios como quartzo, mica e minerais ferrosos.

Tabela 2: Análise química da caulinita, metacaulinita e das zeólitas sintetizadas.

Compostos (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Outros	L.O.I.
Caulinita	41,115	33,237	-	6,378	2,149	1,353	0,765	0,466	0,176	14,361
Met. C.	47,192	38,051	-	8,886	2,054	1,677	1,047	0,578	0,051	0,285
Z01	33,159	27,139	11,310	6,654	1,437	0,950	0,763	0,452	0,186	17,950
Z02	32,961	27,062	11,184	6,464	1,409	0,907	0,765	0,495	0,152	18,600
Z03	33,375	26,870	10,839	6,815	1,610	1,033	0,827	0,471	0,207	17,953

Met. C - Metacaulinita

De acordo com os valores da análise química, a relação Si/Al da metacaulinita é 1,240. A razão Si/Al esperada para obter uma zeólita tipo A, é 1 [1]. O que permite inferir que o material analisado pode ser considerado um bom precursor para obtenção deste tipo de zeólita. Através das análises químicas das amostras Z01, Z02 e Z03, a relação molar sílica/alumina (SiO₂/Al₂O₃) e sódio/sílica (Na₂O/SiO₂) foram estimadas (Tabela 3).

Tabela 3: Relações molares das zeólitas sintetizadas.

Zeólita	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂
Z01	1,221	0,341
Z02	1,217	0,339
Z03	1,242	0,324

A presença de íons de compensação como K⁺ e Ca²⁺ na composição da amostra natural proporcionou uma pequena diminuição da razão molar Na₂O/SiO₂ nas zeólitas obtidas, quando comparado com o valor teórico [11].

4. CONCLUSÃO

A síntese da zeólita A foi realizada com sucesso através do tratamento hidrotermal da metacaulinita. O tratamento térmico a 700 °C se mostrou eficiente para causar o colapso da estrutura da caulinita, evidenciado pelo desaparecimento de picos característicos dos difratogramas de raios X, gerando a formação da metacaulinita. Após o processo de síntese foi possível confirmar a formação da zeólita A, através da microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho. As relações molares SiO₂/Al₂O₃ e

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ calculadas se mostraram próximas aos valores teóricos. Assim é possível sintetizar a zeólita A, utilizando como precursor o caulim da região de Bom Jardim de Goiás-GO. E como perspectiva de estudos futuros, será avaliada a influência do ferro na síntese do material sintetizado, além de utilizar esta zeólita em testes de adsorção de metais pesados e corantes, para avaliar a capacidade de remoção destes materiais em efluentes industriais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPEMAT pelo suporte financeiro parcial e a CAPES pela bolsa de mestrado.

1. Melo, C. R., Riella, H.G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica, *Cerâmica*, v. 56 p. 340-346, 2010.
2. Alkan, M., Hopa, Ç., Yilmaz, Z., Güler, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86 p. 176-184, 2005.
3. Luz, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Adão Benvindo da Luz – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, nº 68, p. 1-35, 1994.
4. Petkowicz, D. I., Rigo, R. T., Radtke, C., Pergher, S. B., Santos, J. H. Z. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116 p. 548–554, 2008.
5. Oliveira, S. P. Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás-GO, *Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá*, 2012.
6. Loiola, A. R., Andrade, J. C. R. A., Sasaki, J. M., Silva, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of colloid and interface science*, v. 367 p. 34–39, 2012.
7. Turhan, Y., Dogna, M., Alkan, M. Poly(vinylchloride)/kaolinite nanocomposites: Characterization and thermal and optical properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49 p. 1503–1513, 2010.
8. Selim, M. M., Abd El-Maksoud, I. H. Hydrogenation of edible oil over zeolite prepared from local kaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 74 p.79–85, 2004.
9. Huang, Y., Jiang, Z. Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. *Microporous Materials*, v. 12 p. 341–345, 1997.
10. Yamada, H., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Uno, H., Tamura, K. Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 6 p. 394–398, 2005.
11. Rigo, R. T., Pergher, S. B. C., Petkowicz, D. I., Santos, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais, *Química Nova*, v. 32 p. 21–25, 2009.