



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA**

ADONAY RODRIGUES LOIOLA

**DIAGÊNESE ACELERADA DE CAULIM À ZEÓLITA**  
**NaA PARA USO NO ABRANDAMENTO DE ÁGUAS**

Fortaleza – CE

2006

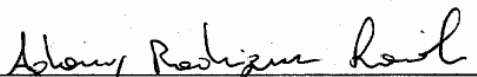
ADONAY RODRIGUES LOIOLA

**DIAGÊNESE ACELERADA DE CAULIM À ZEÓLITA  
NaA PARA USO NO ABRANDAMENTO DE ÁGUAS**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

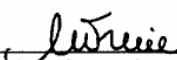
Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva.

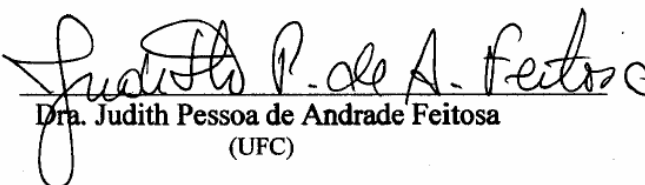
Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

  
Adonay Rodrigues Loiola

Dissertação aprovada em: 31/03/2006

  
Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva  
(Orientador-UFC)

  
Dra. Meiry Graúcia Freire Rodrigues  
(UFCG)

  
Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa  
(UFC)

À Cinthia

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Lindomar, que me deu a oportunidade de desenvolver meu trabalho sempre com muita liberdade e com a certeza de poder contar com sua colaboração.

Aos professores Luís Constatino Grombone Vasconcellos e Francisco dos Santos Dias pelas valiosas contribuições dadas a este trabalho e à minha formação acadêmica.

Ao Professor Luiz Gonzaga da França Lopes pelo seu comprometimento com o programa de pós-graduação em Química Inorgânica, mostrando-se sempre disposto a ajudar.

Às professoras Nágila Maria Pontes Silva Ricardo e Judith Pessoa de Andrade Feitosa, pelos incentivos dados ao longo deste trabalho.

À professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela contribuição, e pelas sugestões, dadas a este trabalho.

Aos professores José Marcos Sasaki e Wladimir Flores pelas valiosas contribuições dadas na interpretação dos resultados das análises de Difração e Absorção de Raios-X.

A todos meus amigos que formam a família do Laboratório de Físico-química de Minerais e Catálise-LaFqMinC: Cícero (Chico Bento), Jardel (Capitão Caverna), Ribeiro (Pai Helim), Marcus (Bob), Hélio (Einstein), Wellington, Ingrid (Vanessa), Giseli (Gi), Eutália, Gerson e Célia.

À Tereza do Laboratório de Análise Térmica por sua presteza, e simpatia, nas análises de TG e DSC.

Ao Orlando e a Célia, por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros que por tantas vezes socorreram-se por meio de “empréstimos” de reagentes e dos mais valiosos auxílios: Júnior, Neto (Espigão), Célio, Dráulio, Durcilene, Jeanny, Pablyana, Roberto, Thiago, Marília, Guilherme, Hanna e Rafaela.

Aos amigos do laboratório de raios-X: Erandir, Ângela e, em especial à Vana, pelas análises de raios-X.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica: Serginho, Régia, Solange, Clerton e Eivaldo.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica: Regilane, Gustavo, Paulo e Gersílio.

Aos amigos da química: Benjamin, Renato (Cara de Gato), Gregório (Grego), Sarah, Socorro (Help) e Paula, peças essenciais no elo que me une à química.

A toda minha família pelo apoio durante esta trajetória.

À Cinthia, cuja existência já a torna especial.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“...Chemistry, the most cosmopolitan  
of sciences, the most secret of arts.”

*D'Arcy Wentworth Thompson*

## RESUMO

A zeólita NaA (LTA) foi eficientemente obtida através de síntese hidrotérmica, onde o caulim foi usado como fonte de silício e alumínio. A zeólita obtida foi caracterizada pelas técnicas de difração de raios-X, absorção de raios-X, termogravimetria (TG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), luminescência e granulometria. O refinamento dos dados obtidos nas análises de difração de raios-X, através do método de Rietveld e do uso do *software* DBWS9807, possibilitou a confirmação de uma única fase cristalográfica obtida no processo de síntese, e o cálculo do tamanho das partículas, as quais variam de 48 nm a 74 nm. As características morfológicas desta zeólita foram evidenciadas através da microscopia eletrônica de varredura, onde cristais de diferentes tamanhos apresentaram forma cúbica. Os íons  $\text{Na}^+$  foram substituídos por íons  $\text{NH}_4^+$ , em processo de troca iônica simples, fazendo com que a zeólita adquirisse assim a forma amoniacal. A eficiência deste processo foi confirmada pelas análises de infravermelho, com o aparecimento de bandas em  $1402\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  após a troca iônica, e por titulação de neutralização. A estabilidade térmica da zeólita nas duas formas iônicas foi analisada através de termogravimetria. As energias de ativação para os processos termodegradativos relacionados às perdas de massa por volatilização, as quais se referem basicamente à eliminação de água e amônia presentes na estrutura zeolítica, variaram de  $71,7\text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $205,7\text{ kJ.mol}^{-1}$ . As análises de luminescência mostraram que o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , usado como sonda, não está localizado em um centro simétrico e que os sítios onde o referido íon se encontra não são homogêneos. O tamanho de partícula obtido através da granulometria foi em torno de  $10\text{ }\mu\text{m}$ , mostrando que os cristais da zeólita formam aglomerados. A zeólita NaA mostrou-se extremamente eficiente no abrandamento de águas duras e, desta forma, apresenta-se como um substituinte em potencial dos polifosfatos, comumente usados em detergentes.

Palavras-chave: Zeólita A, Caulim, Metacaulim, Abrandamento de água.

## ABSTRACT

Zeolite NaA (LTA) has been successfully synthesized by hydrothermal route, in which kaolim was used as silicon and aluminum source. The obtained zeolite was characterized by X-ray diffraction, X-ray absorption, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), infrared absorption spectroscopy (IR), luminescence and granulometry. The X-ray diffraction data refinement by Rietveld method and software DBWS9807 has made possible the confirmation of only one crystallographic phase on the synthesis process and the particle size measurements. Particle sizes vary from 48 nm to 74 nm. Zeolite A morphologic properties were observed by scanning electron microscopy analysis, in which one could observe crystals with different sizes but with the same cubic shape.  $\text{Na}^+$  ions have been replaced for  $\text{NH}_4^+$ , in a simple ion exchange process. This way, zeolite A has acquired its ammoniac state. The efficiency of this process has been confirmed by infrared analysis, with the appearance of bands in  $1402\text{ cm}^{-1}$  and  $1450\text{ cm}^{-1}$  after ion exchange, and by acid titillation. Zeolite thermal stability, either on  $\text{Na}^+$  or  $\text{NH}_4^+$  states, has been determined by thermogravimetry. Activation energies for the thermogravimetric process related to weigh loss through volatilization caused basically by water and ammonia liberation from zeolite surface, were from  $71,7\text{ kJ.mol}^{-1}$  to  $205,7\text{ kJ.mol}^{-1}$ . Luminescence analysis has indicated that  $\text{Eu}^{3+}$ , used as probe, is not located in a symmetric center and the sites in which the above-mentioned ion is located is not homogeneous. The particle size obtained from granulometric analysis was around  $10\text{ }\mu\text{m}$ , what indicates agglomerations formed by zeolite crystals. According to calcium removal analyses by zeolite A, it appears as an excellent water softener and as a potential substitute for polyphosphates, frequently used in detergents.

Keywords: Zeolite A, Kaolim, Metakaolin, Water softener.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Organização lamelar do caulim.....	20
FIGURA 2 – Aplicação das argilas .....	21
FIGURA 3 – Unidades de construção secundária .....	25
FIGURA 4 – Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões.....	26
FIGURA 5 – Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade $\beta$ , (b) cavidade $\alpha$ , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm .....	27
FIGURA 6 – Seletividades de forma das zeólitas .....	32
FIGURA 7 – Algumas zeólitas naturais: a) analcime, b) chabazita, c) mordenita e d) nantrolita .....	34
FIGURA 8 – Representação esquemática do processo de metacaulinização.....	38
FIGURA 9 – Representação esquemática da formação da zeólita A .....	41
FIGURA 10 – Seção da zeólita A ilustrando as posições relativas e dimensões da cavidade $\alpha$ (diâmetro de 11,4 Å), cavidade $\beta$ (diâmetro de 6,6 Å) .....	44
FIGURA 11 – Localização dos sítios ácidos da zeólita A .....	45
FIGURA 12 – Autoclave usado nas sínteses a) fechado e b) mostrando seus componentes.....	53
FIGURA 13 – Difratoograma de raios-X do caulim.....	59
FIGURA 14 – Micrografias eletrônicas de varredura do caulim com ampliações de a) 1000 X e b) 10000 X .....	60
FIGURA 15 – Difratoograma de raios-X para a) caulim e b) metacaulim 900 .....	61
FIGURA 16 – Micrografias eletrônicas de varredura a) do caulim e b) do metacaulim com ampliações 10.000 X.....	62
FIGURA 17 – Difratoograma de raios-X a) padrão da zeólita A (LTA) e b) da zeólita A obtida.....	63
FIGURA 18 – Difratoograma de raios-X do caulim (em preto) e difratoograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (em vermelho).....	64
FIGURA 19 – Difratoograma de raios-X da zeólita A obtida (em preto) e difratoograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (em vermelho) .....	65

FIGURA 20 – Tamanho de partícula calculado para a zeólita NaA.....	66
FIGURA 21 – Espectros de absorção na região do infravermelho para zeólita A a) na forma sódica e b) na forma amoniacal.....	67
FIGURA 22 – Difratogramas da zeólita A a) padrão b) na forma sódica e c) na forma amoniacal.....	69
FIGURA 23 - Curvas termogravimétricas da zeólita A na forma amoniacal e sódica, em atmosfera de ar, com razão de aquecimento de 15 °C.min <sup>-1</sup> .....	70
FIGURA 24 – Curvas termogravimétricas da zeólita A na forma amoniacal a várias razões de aquecimento, em atmosfera inerte.....	72
FIGURA 25 – Cálculo da energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita A na forma amoniacal.....	73
FIGURA 26 – Massa <i>versus</i> energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita A na forma amoniacal.....	74
FIGURA 27 – Calorimetria exploratória diferencial da zeólita A na forma sódica e amoniacal.....	75
FIGURA 28 – Espectros de absorção de raios-X na borda do Si do caulim, metacaulim-600, metacaulim-900 e da zeólita A nas formas sódica e amoniacal.....	76
FIGURA 29 – Micrografia da zeólita NaA com ampliação de 5.000 vezes.....	77
FIGURA 30 – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita NaA com ampliação de 20.000 vezes.....	78
FIGURA 31 – Distribuição Granulométrica da Zeólita NaA .....	79
FIGURA 32 – Espectro de Excitação do Eu <sup>3+</sup> na zeólita A.....	81
FIGURA 33 – Espectro de Emissão do Eu <sup>3+</sup> na zeólita A.....	82
FIGURA 34 – Curva de decaimento do Eu <sup>3+</sup> na zeólita A (394,5 – 614 nm) .....	82
FIGURA 35 – Curva Padrão para determinação por fotometria de chama do Cálcio .....	88
FIGURA 36 – Efeito da concentração de Ca no abrandamento de água dura com a zeólita NaA .....	89
FIGURA 37 – Efeito do tempo no abrandamento de água dura com a zeólita NaA .....	90
FIGURA 38 – Efeito do pH no abrandamento de água dura com a zeólita NaA .....	91

FIGURA 39 – Abrandamento de amostras reais .....	92
FIGURA 40 – Efeito da quantidade de zeólita NaA no abrandamento de água dura.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	24
Tabela 2 – Sumário dos principais mecanismos de síntese para zeólitas.....	42
Tabela 3 – Escala de dureza da água em graus alemães.....	46
Tabela 4 – Análise química do caulim por espectroscopia de absorção atômica....	58
Tabela 5 – Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da zeólita NaA .....	68
Tabela 6 – Cálculo da energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita na forma amoniacal.....	74
Tabela 7 – Análise química da zeólita NaA por energia dispersiva de raios-X (EDX) .....	79

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação de Scherrer.....	54
Equação 2 – Correção do valor de $\beta$ .....	54
Equação 3 – Cálculo da largura de pico associado à divergência do feixe de raios-X incidente na amostra ( $\beta_{inst}$ ).....	54
Equação 4 – Equação de Arrhenius .....	55
Equação 5 – Equação de Ozawa .....	55

## LISTA DE SIGLAS E DE ABREVIATURAS

BBU – Unidades Básicas de Construção

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CAULISA – Comércio e Beneficiamento de Minérios Ltda.

D4-R – Arranjo Cúbico Simples de Oito Tetraedros

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetraacético

EDX – Energia Dispersiva de Raios-X

FAU – Símbolo Estrutural da Zeólita Faujazit

FCC – Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado

FWHM – Largura de Pico a Meia Altura

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LTA – Símbolo Estrutural da Zeólita A

MC-600 – Metacaulim obtido a 600 °C durante 2 horas.

MC-900 – Metacaulim obtido a 900 °C durante 2 horas.

SBU – Unidades Secundária de Construção

SDA – Agentes Direcionadores de Estrutura

UFC – Universidade Federal do Ceará

XANES – Absorção de Raios-X Próximo à Borda

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE EQUAÇÕES .....	12
ABREVIATURAS.....	13
JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	17
<b>CAPÍTULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
2.1. ARGILAS .....	18
2.1.1. ARGILAS NA HISTÓRIA.....	18
2.1.2. DEFINIÇÕES IMPORTANTES .....	18
2.1.3. ASPECTOS ESTRUTURAIS .....	19
2.1.4. PROPRIEDADES E USOS .....	20
2.2. ZEÓLITAS.....	22
2.2.1. DEFINIÇÃO .....	22
2.2.2. CLASSIFICAÇÃO .....	23
2.2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS.....	24
2.2.3.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS.....	24
2.2.3.2. TAMANHO DE PARTÍCULA .....	26
2.2.3.3. PROPRIEDADES TEXTURAIS.....	26
2.2.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS ZEÓLITAS .....	28
2.2.4.1. ACIDEZ.....	28
2.2.4.2. TROCA IÔNICA .....	29
2.2.4.3. ADSORÇÃO E CATÁLISE .....	30
2.2.4.4. SELETIVIDADE NOS PROCESSOS ADSORTIVOS IMPRESINDÍVEIS À CATÁLISE .....	31
2.2.5. ZEÓLITAS NATURAIS.....	33
2.2.6. ZEÓLITAS SINTÉTICAS.....	34
2.2.6.1. MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	35
2.2.6.2. SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE ARGILAS.....	37
2.2.7. CINÉTICA E MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DE ZEÓLITAS.....	38
2.2.8. ZEÓLITA A.....	44

2.3.	ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA .....	45
2.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48
<b>CAPÍTULO II - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA A PARTIR DE CAULIM .....</b>		<b>52</b>
2.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	52
2.1.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM .....	52
2.1.2	SÍNTESE DA ZEÓLITA A .....	52
2.1.3	REFINAMENTO DAS ANÁLISES DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	53
2.1.4	TROCA IÔNICA.....	54
2.1.5	ANÁLISE TÉRMICA.....	55
2.1.6	ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES) .....	56
2.1.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	56
2.1.8	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	56
2.1.9	LUMINESCÊNCIA .....	57
2.2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
2.2.1.	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM .....	57
2.2.2.	SÍNTESE DA ZEÓLITA A .....	60
2.2.3.	REFINAMENTO DAS ANÁLISES DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	63
2.2.4.	TROCA IÔNICA .....	66
2.2.5.	ANÁLISE TÉRMICA.....	70
2.2.6.	ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES).....	76
2.2.7.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	77
2.2.8.	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	79
2.2.9.	LUMINESCÊNCIA.....	80
2.3	CONCLUSÕES.....	83
2.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
<b>CAPÍTULO III – ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA .....</b>		<b>86</b>
3.1	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	86
3.1.1	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca .....	85
3.1.2	EFEITO DO TEMPO .....	87
3.1.3	EFEITO DO pH .....	87
3.1.4	ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS REAIS.....	88
3.1.5	EFEITO DA MASSA DE ZEÓLITA.....	88
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	88



3.2.1	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca .....	89
3.2.2	EFEITO DO TEMPO .....	90
3.2.3	EFEITO DO pH .....	91
3.2.4	ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS REAIS .....	92
3.2.5	EFEITO DA MASSA DE ZEÓLITA .....	92
3.3	CONCLUSÕES .....	93
3.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94

## JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Extensivos esforços têm sido direcionados aos processos de síntese de zeólitas. Dentre tais processos, o uso de materiais de fácil aquisição e economicamente viáveis, tais como as argilas, vem ganhando destaque nos últimos anos. O entendimento dos mecanismos que regem a formação das zeólitas ainda é matéria de intensos debates e abre espaço para pesquisas mais profundas.

Diante da necessidade de novas rotas de produção de zeólitas cuja importância tecnológica é crescente, vislumbra-se, neste trabalho, a obtenção da zeólita NaA seguida de uma ampla caracterização através de técnicas como a difração de raios-X, que permite o refinamento dos dados mediante uso do método de Rietveld e, conseqüentemente, o cálculo do tamanho de partícula, e a termogravimetria, que possibilita a determinação das energias de ativação para os processos termodegradativos, além de outras técnicas.

Pretende-se ainda, realizar a troca dos íons  $\text{Na}^+$  da zeólita A pelos íons  $\text{NH}_4^+$  a fim de se incrementar a acidez desta e verificar os processos envolvidos na ativação ácida, e por íons  $\text{Eu}^{3+}$ , os quais serão usados como sonda na análise da distribuição dos sítios ácidos na superfície zeolítica.

Finalmente, a zeólita NaA será usada como abrandador de águas duras, com o intuito de se compreender melhor o potencial deste material para tal propósito.

Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de sílica, com propriedades adequadas ao uso ambiental que atendem as exigentes legislações de muitos países, julgou-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação nas mais diversas áreas. Aliado a isto, está a grande incidência de depósitos de caulins de alta qualidade no Brasil.

# CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1. ARGILAS

### 1.1.1. ARGILAS NA HISTÓRIA

Desde tempos imemoráveis, a argila sob forma de lama ou sob a forma de tijolos, misturada com folhas e seca ao sol, foi usada na construção de habitações e monumentos [1].

Em 1974, arqueólogos chineses encontraram numa área de 15 mil m<sup>2</sup>, enterrado no Monte Li a 60 km da primeira capital unificada da China, Chian, um exército de nada menos que seis mil homens, equipados com cerca de cem carros de madeira. Os soldados, de tamanho natural, eram feitos de terracota (termo italiano para “argila queimada”) [2].

Uma das bibliotecas mais antigas do mundo foi descoberta em 1984 por arqueólogos na antiga cidade de Sabar que fica perto de Bagdá, Capital do Iraque. Datada do Séc. X a.C., a biblioteca possui um grande número de placas de argila crua com inscrições sumerianas. A biblioteca foi considerada uma das mais significativas descobertas arqueológicas do século passado, pois desde a descoberta da cidade de Sabar mais de 150 mil placas de argila com inscrições foram recuperadas [2].

### 1.1.2. DEFINIÇÕES IMPORTANTES

O conceito de argila não é prontamente definível, permitindo vários conceitos subjetivos [1]. É difícil definir o termo “argila” precisamente devido à grande variedade de materiais que têm sido designados por argilas [2]. O termo argila é de fato usado em vários sentidos. Assim, para o ceramista a argila é um material natural que desenvolve plasticidade quando misturado com água em quantidade adequada; para o sedimentologista, argila é um termo granulométrico abrangendo todo o sedimento em que dominam partículas com diâmetro esférico equivalente  $\leq 2 \mu\text{m}$  e é definida como uma rocha, formada por um agregado de partículas muito finas, não identificáveis ao olho nu [1-3]; para o mineralogista, argila

designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados minerais argilosos que são silicatos hidratados em que podem participar metais como Al, Fe, Mg, K etc., que apresentam estrutura essencialmente filitosa e granulometria muito fina; para o pedologista, argila é fração que compreende partículas de dimensão coloidal ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) e a mais ativa de um solo [2]; finalmente para o leigo, argila é o barro, algo pegajoso que simplesmente gruda nos sapatos.

As argilas ocorrem na superfície terrestre, desaparecendo com o aumento da profundidade.

Muitas das definições dos termos relativos às argilas como matérias-primas industriais são razoavelmente precisas. Algumas dessas definições importantes são:

ROCHA: É um agregado natural formado por um ou mais minerais de composição e propriedades diversas.

MINERAL: É todo corpo inorgânico, de ocorrência natural na crosta terrestre, homogêneo, podendo conter impurezas em pequenas proporções, e que tem uma composição química definida e estrutura cristalina característica.

ARGILOMINERAIS: São os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter ainda outros elementos tais como Fe, Ca, Na, K, Li e outros.

CAULIM: É uma argila constituída pelos argilominerais: caulinita, dicktita, nacrita e haloisita [2].

CAULINITA: É um argilomineral formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada uma dessas consiste de uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , também chamada folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de um oxigênio em comum (ver Fig. 1), resultando em uma estrutura fortemente polar [2].

### 1.1.3. ASPECTOS ESTRUTURAIS

A formação das argilas se dá por meio de alterações hidrotérmicas, caracterizadas pela ação de água aquecida que percola pegmatitos levando à formação de depósitos de rochas metamórficas, e por alterações climáticas, ou seja, as argilas são formadas pela ação do intemperismo. Os principais fatores que regulam os processos de alterações por intemperismo, como a água da chuva,

córregos e rios, são agrupados da seguinte forma: carácter petrográfico da rocha matriz, clima (particularmente a variação de temperatura na estação chuvosa, umidade relativa do ar e a topografia), vegetação, matéria orgânica em decomposição e tempo geológico [3].

Como exemplo da organização estrutural das argilas, temos o caulim cuja estrutura encontra-se esquematizada na Fig. 1. Cada camada do caulim abrange uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica [4].

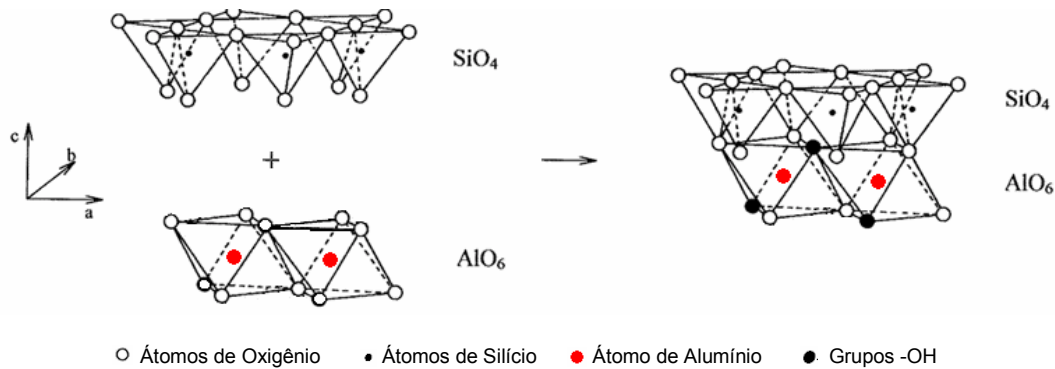


FIGURA 1 - Organização lamelar do caulim [1].

As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito dos minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas ainda podem conter outros materiais e minerais tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros materiais residuais, e podem conter também, minerais não-cristalinos ou amorfos [2].

#### 1.1.4. PROPRIEDADES E USOS

O grande uso das argilas advém das suas propriedades, tais como: a diversidade de espécies mineralógicas que possuem composições químicas diferentes. Devido às estruturas cristalinas ou às substituições isomórficas ou, ainda, devido aos cátions trocáveis.

A Fig. 2 mostra os campos de estudo superpostos nos quais as argilas são materiais importantes.



FIGURA 2 – Aplicação das argilas [2].

Atualmente o Brasil possui indústrias que utilizam argilas para diversos fins como: a indústria de cerâmica vermelha para a fabricação de tijolos, telhas, ladrilhos de piso; indústria de cerâmica branca para a fabricação de material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas; de material sanitário (silicoaluminosos); indústria de borracha e plásticos como cargas ativas e inertes; indústria de papel e papelão como carga e cobertura; indústria metalúrgica, como aglomerantes de areias de moldagem para fundição de metais e para pelotização de minérios; indústria de óleos comestíveis e derivados de petróleo e como agentes decorantes etc. [5]

A síntese de peneiras moleculares a partir de argilas é uma aplicação tecnológica que tem apresentado avanços significativos desde os anos 60 [6]. O método hidrotérmico utilizado na síntese de zeólitas tem sido relatado na literatura [7].

## 1.2. ZEÓLITAS

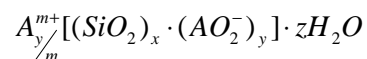
### 1.2.1. DEFINIÇÃO

Em 1756, o mineralogista sueco Axel Cronsted descobriu uma nova classe de minerais, ao observar que eles “ferviam” quando aquecidos. Esses minerais foram denominados zeólitas (do grego, *zeo* = que ferve, *lithos* = pedra), ou seja, “pedras que fervem” [8].

Segundo a definição clássica, o termo zeólita abrange somente os aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, termicamente estáveis, constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio [9-11]. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, alguns autores defendem que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$  etc) [9].

Os termos *zeólitas*, *materiais microporosos* e *peneiras moleculares* são freqüentemente usados como sinônimos indicando que o arranjo regular de microporos com dimensões bem definidas é o princípio unificador que faz com que estes materiais sejam atrativos para catálise e outras aplicações [12]. O termo peneira molecular foi originado por McBain em 1932 para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em uma escala molecular [6].

A composição química de uma zeólita pode ser representada pela fórmula:



Onde,

**A** é um cátion com a carga **m**, **(x+y)** é o número de tetraedros por célula unitária cristalográfica e **x/y** é razão silício/alumínio (ou simplesmente Si/Al).

A maneira pela qual a estrutura das zeólitas é formada pode ser convenientemente tratada se partirmos de um silicato. A substituição de um átomo de silício (número de oxidação = +4) por um átomo de alumínio (número de oxidação = +3) resulta em uma carga residual negativa na rede cristalina. Esta carga é neutralizada pelos chamados contra-íons, que podem ser prótons, cátions de metais alcalinos e complexos catiônicos cujos volumes sejam compatíveis com as

cavidades da estrutura zeolítica. Estes contra-íons são, geralmente, trocáveis.

A elevada capacidade de troca iônica, uma grande área superficial distribuída através de poros com diâmetros variáveis, a elevada estabilidade térmica e a elevada acidez fazem das zeólitas materiais de extremo potencial para inúmeras aplicações, tendo mostrado destaque como adsorventes na purificação de gases, como trocadores iônicos em detergentes, na catálise no refino do petróleo, na petroquímica [9] e em aplicações biotecnológicas [13].

### 1.2.2. CLASSIFICAÇÃO

De uma maneira geral, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura: tridimensionais, lamelares, e fibrosas [6].

Materiais inorgânicos microporosos com uma estrutura tridimensional, compostos por tetraedros ligados através dos vértices, e a mesma topologia constituem um tipo de estrutura zeolítica. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado na sua estrutura [9]. Cada tipo de estrutura zeolítica confirmada é representado por este código (por exemplo, FAU para o tipo de estrutura da zeólita faujasita). Estas estruturas estão disponíveis no 'Atlas de Tipos de Estruturas Zeolíticas'. O código de três letras reúne valiosas informações a respeito da estrutura e do sistema de poros das zeólitas, além da fórmula química do cristal [14].

As zeólitas podem ainda ser classificadas de acordo com seus tamanhos de poro, conforme pode ser visto na Tab. 1.



Tabela 1 – Características dos poros de algumas peneiras moleculares [9].

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimens.*	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

\*Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três direções x, y e z.

Nota-se que o diâmetro de poro é, em geral, representado por dois valores. Estes dizem respeito ao fato de o poro da zeólita não apresentar necessariamente formato circular, mas um formato resultante da combinação das unidades primárias e secundárias de construção e, desta forma, pode apresentar um diâmetro referente à distância entre duas faces opostas e outro diâmetro referente à distância entre duas arestas opostas.

### 1.2.3. PROPRIEDADES FÍSICAS

#### 1.2.3.1. ASPECTOS ESTRUTURAIS

A estrutura das zeólitas é baseada em tetraedros de  $TO_4$  (T = Si, Al, P etc.) que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção (BBU).

Os tetraedros seminais são formados por um átomo denominado T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas

superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares. O sistema poroso pode ser uni, bi ou tridimensional [8, 9, 12].

As unidades de construção secundária (SBU) contém até 16T- átomos, ou seja, átomos de silício ou alumínio [15]. Tais unidades encontram-se esquematizadas na Fig. 3.

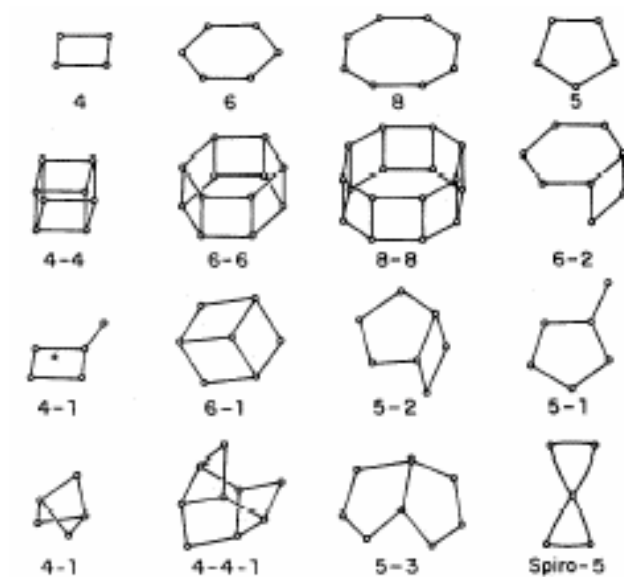


FIGURA 3 – Unidades de construção secundária [15].

A Fig. 4 mostra as estruturas de quatro seletas zeólitas apresentando seus sistemas de poros. Nestes tipos de representações, os átomos T estão localizados nos vértices, e as linhas que os conectam representam as ligações T-O-T.

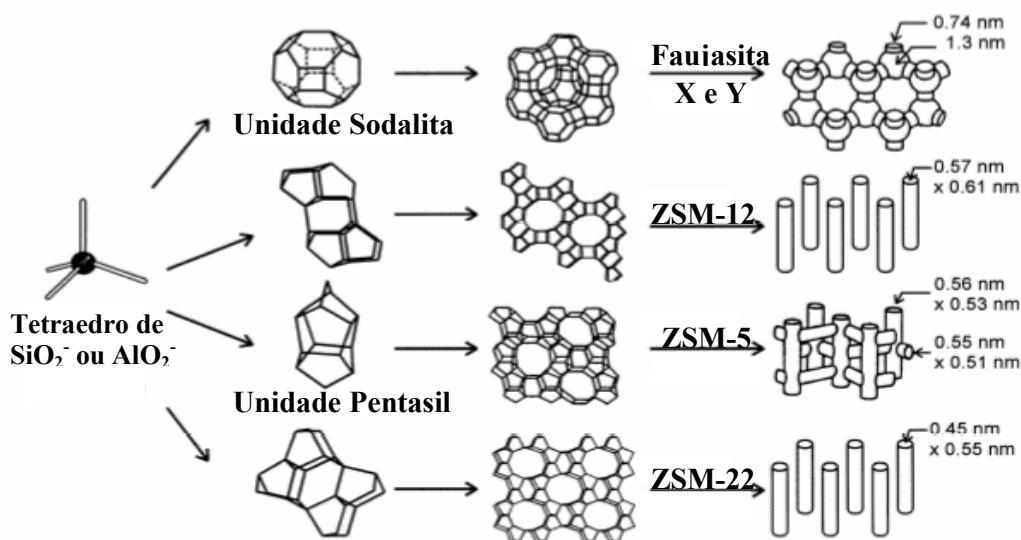


FIGURA 4 – Estruturas de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos e dimensões [12].

Uma zeólita pode ser prontamente caracterizada em termos de suas propriedades e identificada através de análise de raios-X (método do pó) e da composição química [6]. A primeira análise da estrutura cristalina de uma zeólita foi reportada por Taylor em 1930. No mesmo ano, Pauling propôs a estrutura de outras zeólitas [6].

### 1.2.3.2 TAMANHO DE PARTÍCULA

O tamanho dos cristais zeolíticos é geralmente na ordem de vários micrômetros. Algumas zeólitas relevantes em catálise podem, entretanto, ser sintetizadas como cristais muito pequenos com tamanho inferior a ca. 5 nm ou como cristais muito grandes, maiores que ca. 100  $\mu\text{m}$  ou mesmo 1 mm [12].

### 1.2.3.3 PROPRIEDADES TEXTURAS

As zeólitas possuem poros de tamanho uniforme, determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal [6]. Existem diversos tipos de poros na estrutura das zeólitas, os quais são definidos a seguir:

**JANELAS:** Os n-anéis que definem as faces de um poro poliedral são chamados de janelas.

**GRADES:** Um poro poliedral em que as janelas são muito estreitas para serem penetradas por uma espécie maior que a água é chamada de grade.

**CAVIDADES:** Um poro poliedral, que tenha pelo menos uma face definida por um anel largo o suficiente para ser penetrado por espécies hospedeiras, mas não infinitamente extenso, é chamado de cavidade.

**CANAIS:** Um poro que é infinitamente extenso em uma dimensão e que é largo o suficiente para permitir que espécies hospedeiras possam se difundir ao longo de seu comprimento é chamado de canal.

**LARGURA DE PORO:** É a largura efetiva de um canal, que é uma característica fundamental de um material microporoso ou mesoporoso e que descreve a acessibilidade de um sistema poroso a espécies hospedeiras [14].

Uma melhor compreensão do sistema de poros dos materiais zeolíticos pode ser feita a partir da Fig. 5.

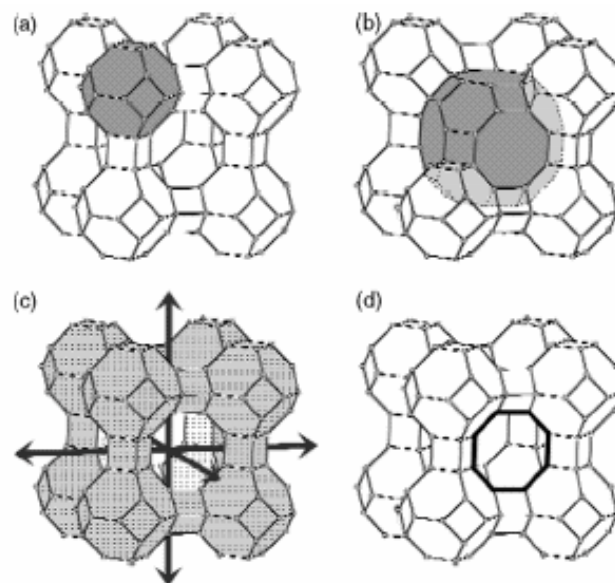


FIGURA 5 - Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade  $\beta$ , (b) cavidade  $\alpha$ , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm [14].

O sistema de poros que as zeólitas apresentam resulta em materiais com elevada área superficial. A superfície externa de suas partículas contribuem apenas com uma pequena fração de toda a área superficial disponível [6], ou seja, a grande parte da área superficial é determinada pelos microporos.

## 1.2.4. PROPRIEDADES QUÍMICAS

### 1.2.4.1. ACIDEZ

A acidez é uma das características mais marcantes das zeólitas. Por se tratar de um material sólido, elas apresentam inúmeras vantagens em relação a outras substâncias ácidas, podendo ser manuseadas muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo [9].

A acidez da zeólita se encontra no seu interior. Portanto, é extremamente necessário associar as propriedades ácidas às propriedades texturais, ou seja, identificar a localização e a distribuição dos sítios ácidos na estrutura zeolítica. A acidez das zeólitas pode, portanto ser convenientemente descrita através da distinção entre (i) a natureza dos sítios ácidos (acidez de Brønsted *versus* acidez de Lewis), (ii) a densidade ou concentração destes sítios, (iii) suas forças e (iv) a precisa localização dos sítios ácidos [12].

É de conhecimento geral que as propriedades ácidas das zeólitas as fazem compostos extremamente interessantes para reações catalíticas [16]. Sítios doadores de prótons e sítios receptores de elétrons, isto é, sítios de Brønsted e de Lewis respectivamente, são a origem da catálise heterogênea. Os grupos hidroxila são responsáveis pela acidez de Brønsted das zeólitas [17], e o orbital vazio do átomo de alumínio é o responsável pela acidez de Lewis. Há ainda, os sítios superácidos que são aqueles originados pela interação de sítios ácidos de Brønsted com sítios ácidos de Lewis estrutural ou extra estrutural [6].

A força ácida de grupos OH em zeólitas tipo protonadas depende da razão Si/Al [17].

A acidez encontra-se distribuída de diferentes maneiras dependendo do tipo de zeólita. A acidez da superfície interna, isto é, aquela localizada nos microporos é decisiva quando as moléculas envolvidas no processo apresentam volumes inferiores aos volumes das cavidades das zeólitas. Já a acidez na superfície externa é uma propriedade relevante quando a intenção é utilizar a zeólita como um catalisador em reações envolvendo moléculas volumosas (incapazes de entrar no sistema de microporos), tais como degradação de polímeros, craqueamento de óleos pesados e produção de substâncias químicas finas [18].

A acidez de Brønsted desempenha um papel de destaque em reações de craqueamento de óleos pesados. A acidez de Lewis, por sua vez, é relevante em muitos processos catalíticos (reações de Friedel-Crafts, por exemplo), agindo como centros receptores de elétrons, possibilitando os processos de transferência de carga [19].

Por outro lado, embora pouco estudadas, a utilização de zeólitas com propriedades básicas desperta interesse em certos tipos de reações, tais como reações de condensação aldólica, condensação de Knoevenagel e alquilação do tolueno [20].

#### 1.2.4.2. TROCA IÔNICA

As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa devido ao desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica. A troca iônica pode ser completa ou parcial [9]. Nas zeólitas, esta propriedade permite a incorporação de vários metais dentro das estruturas, aumentando a atividade catalítica. A remoção de moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis deixam inalteradas as estruturas básicas das zeólitas [21].

Mediante o uso de trocadores iônicos, isoladamente ou em série, é possível fazer o tratamento da água de forma a torná-la apropriada a qualquer aplicação, como as simples operações de lavagem, que requerem apenas a água livre de dureza, a remoção de metais pesados e até utilizações químicas e eletrônicas críticas, que exigem água com uma resistividade maior que 10 MΩ por centímetro. A troca iônica, enquanto processo, é utilizada largamente na modificação de zeólitas com fins catalíticos ou adsorptivos seletivos [6].

Algumas das áreas de aplicação das zeólitas que dependem das propriedades de troca catiônica são: a agricultura, detergentes, tratamento de águas e efluentes e tratamento de licores radioativos [15].

A maior capacidade de troca catiônica possível e, portanto, a maior quantidade de alumínio possível na estrutura da zeólita são características extremamente desejáveis para este tipo de aplicação. É neste âmbito que dominam as zeólitas com baixo teor de sílica, com razão Si/Al de 1:1, tais como a zeólita A,

zeólita P e zeólita X. Estas zeólitas têm importantes aplicações industriais, sendo usadas como adsorventes ou substitutas do trifosfato de sódio (STPP), o tradicional agente abrandador de água em detergentes [22], sendo que a primeira zeólita utilizada para tal fim foi a zeólita A, introduzida em 1974 pela Henkel [7]. O uso de zeólitas em detergentes representa o seu maior mercado em termos de quantidade, isto é, em torno de 1 milhão de toneladas por ano [12].

#### 1.2.4.3. ADSORÇÃO E CATÁLISE

Devido às suas estruturas cristalinas microporosas, as zeólitas desempenham um papel único como adsorventes [23]. A adsorção zeolítica ocorre da seguinte forma: os interstícios ou ultraporos na estrutura do cristal podem conter diversas moléculas que são pequenas o suficiente para penetrar no cristal. Os gases adsorvidos se dispersam através dos espaços internos sem deslocar nenhum átomo, o que faz a estrutura cristalina ser permanente [6].

As zeólitas têm sido bastante utilizadas como adsorventes para a purificação de gases [9] e como secantes de solventes orgânicos [24].

Devido a seus poros uniformes e canais bem definidos, as zeólitas promovem as reações químicas através do efeito seletivo do tamanho molecular. Os catalisadores de zeólitas são capazes de discriminar as moléculas dos reagentes umas das outras e controlar a seletividade de distribuição de produtos, dependendo dos tamanhos e formas moleculares[21].

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise. Além disso, a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas outras características peculiares destes materiais, pois elas possuem: (a) altas áreas superficiais e capacidade de adsorção; (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controlados de acordo com a aplicação desejada; (d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na

indústria e (e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade [9]

As sínteses das zeólitas A, X, Y, ZSM-5 e mordenita e suas respectivas formas modificadas abriram novos caminhos para a tecnologia catalítica [21]. A zeólita ZSM-5 é um exemplo de zeólita que tem ganhado importância na catálise heterogênea [12]. Como catalisador e suporte de catalisadores, destacam-se as seguintes aplicações industriais das zeólitas: craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, conversão de metanol à gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química do estado condensado [15]. Na chamada química fina, a aplicação de catalisadores zeolíticos ainda é limitada, embora tenha seu elevado potencial reconhecido nesta área. Mesmo assim, a catálise é a área de maior importância das zeólitas em termos de volume de mercado [12].

#### 1.2.4.4. SELETIVIDADE NOS PROCESSOS ADSORTIVOS IMPRESCINDÍVEIS À CATÁLISE

As zeólitas apresentam a seletividade de forma como uma característica marcante nas reações em que atuam como catalisadores. Basicamente existem três tipos de seletividade: a seletividade de forma nos reagentes, de forma nos produtos e de forma no estado de transição, como mostra a Fig. 6.

A seletividade de forma nos reagentes ocorre quando as moléculas de reagentes de um determinado sistema químico podem ser classificadas em dois tipos: aquelas que possuem um diâmetro cinético suficientemente pequeno para que possam difundir livremente para o interior dos microporos, ou seja, que tenham acesso aos sítios catalíticos e, dessa forma, possam sofrer transformações químicas; e o grupo daquelas que são mais volumosas e não difundem, ou difundem lentamente, para o interior do sistema microporoso. Nessas circunstâncias, essas moléculas não sofrerão transformações químicas ou terão conversões muito baixas [6].



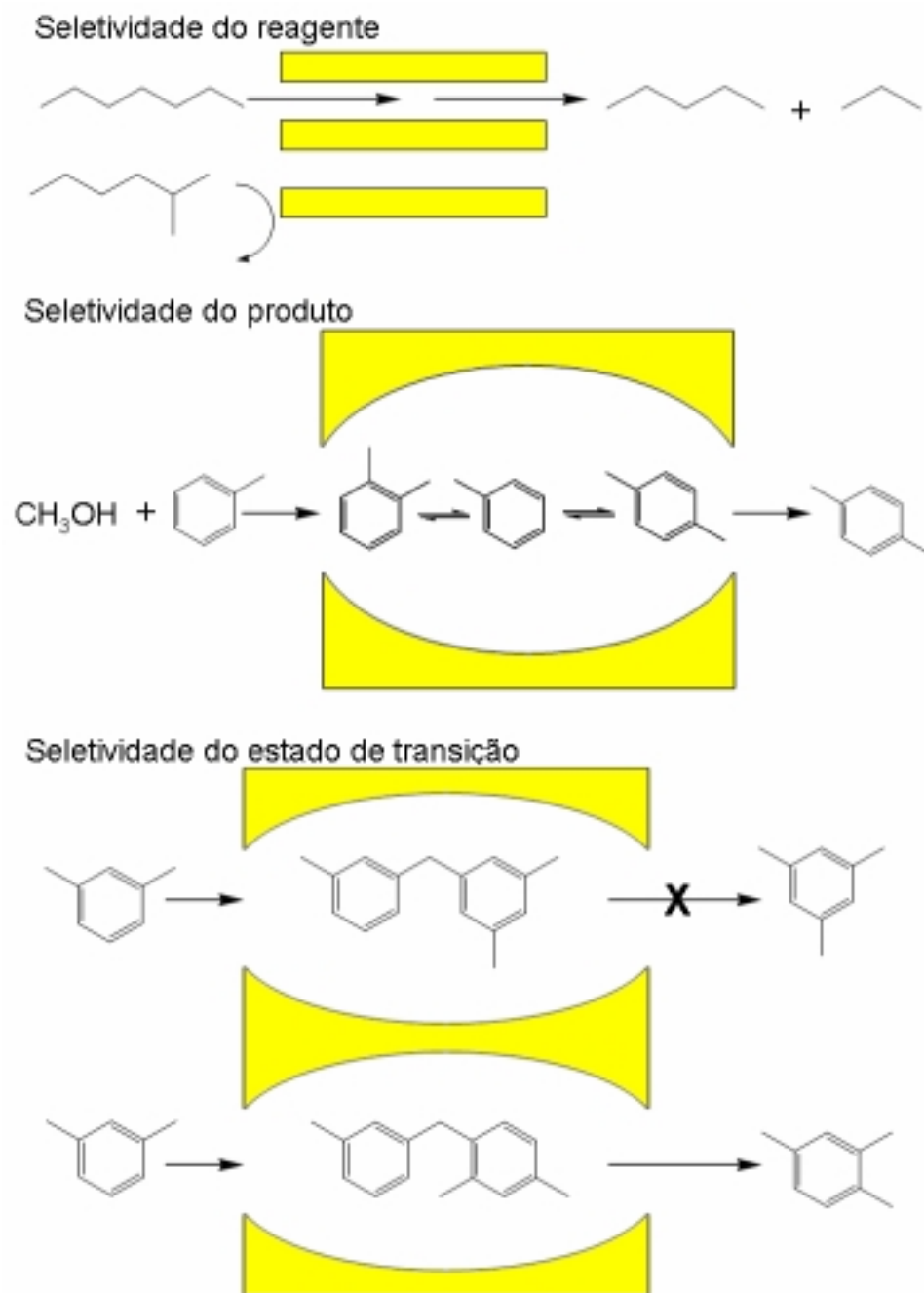


FIGURA 6 – Seletividades de forma das zeólitas [9].

A seletividade de forma nos produtos ocorre por um processo semelhante ao caso anterior. Dentre as possíveis moléculas que se formam em uma reação que ocorre no interior dos poros de uma zeólita, somente algumas, devido ao seu menor diâmetro cinético são capazes de difundir para o exterior do sólido e aparecer entre os produtos. A possibilidade de que as moléculas maiores possam

ser formadas no interior da zeólita sem que, entretanto consigam sair para o exterior, exige que o sistema poroso do sólido possua cavidades com diâmetros superiores ao da abertura dos poros, de forma que os produtos mais volumosos possam ser formados nessas cavidades. Impedidos de sair para o exterior da zeólita, os produtos mais volumosos permanecerem nessas cavidades, eventualmente se transformando naqueles de menor diâmetro, restabelecendo o equilíbrio da reação, visto que estes últimos estão continuamente se difundindo para o exterior do sólido [6].

A seletividade de forma no estado de transição, ou estereoseletividade, ocorre quando as moléculas dos reagentes como dos possíveis produtos são suficientemente pequenas para difundir livremente pelos poros da zeólita, mas alguns dos intermediários que participam no mecanismo da reação têm sua formação restringida porque são maiores que as dimensões dos canais e das cavidades existentes no interior do sólido [6].

#### 1.2.5. ZEÓLITAS NATURAIS

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotérmicas, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, concentração das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas [15].

Os aluminossilicatos que ocorrem na natureza são classificados como feldspatos, feldspatóides, escapolitas e zeólitas. O grupo das zeólitas pode ser distinguido dos demais grupos de aluminossilicatos pela presença de moléculas de água e também por causa das suas estruturas abertas características. As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas (formações rochosas vítreas ou cristalinas criadas originalmente pelo resfriamento e solidificação de material derretido) e sedimentares (formadas a partir da fragmentação de outras rochas). Algumas delas encontram-se em depósitos de minérios metálicos e depósitos vulcânicos. As zeólitas puras são incolores ou brancas, porém algumas delas são coloridas devido à inclusão de traços de metais de transição. As estruturas cristalinas das zeólitas são porosas e conseqüentemente apresentam densidades relativamente baixas [21]. Algumas zeólitas de ocorrência naturais estão apresentadas na Fig. 7.

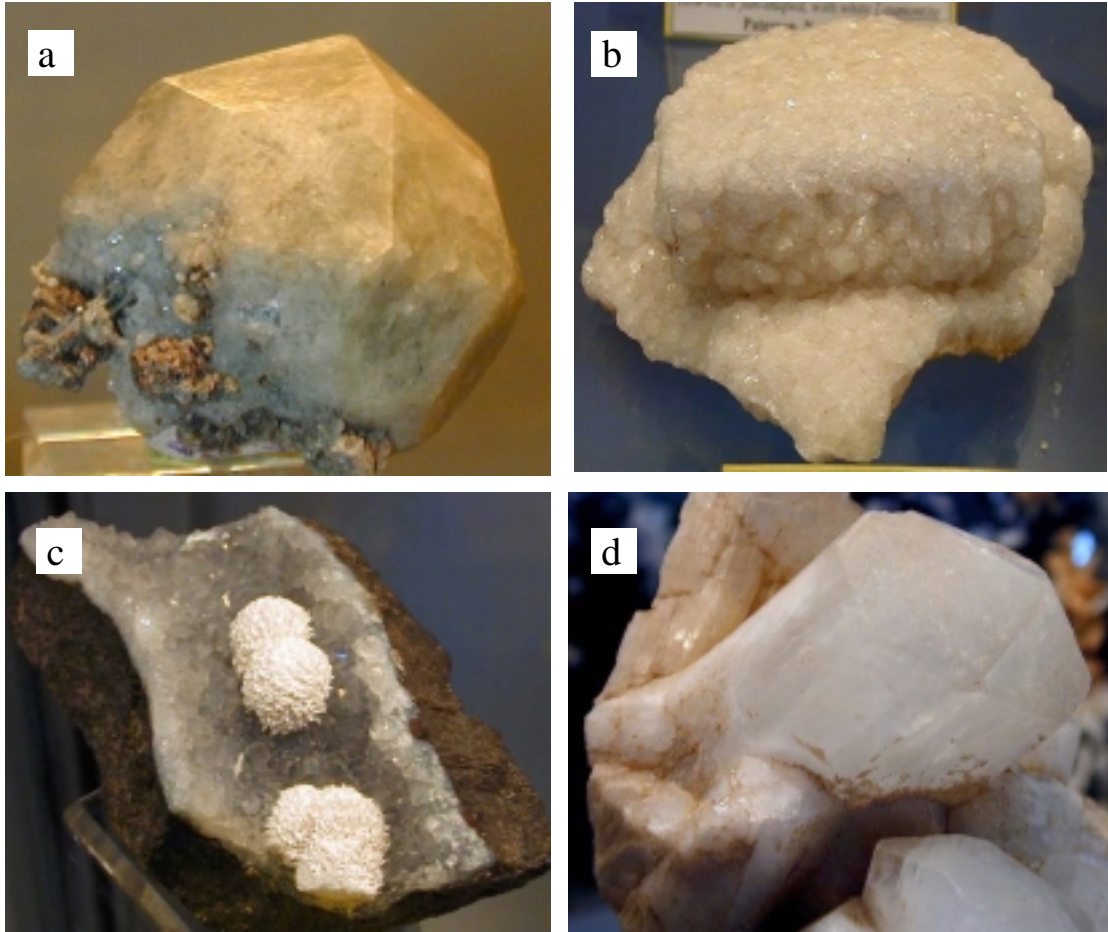


FIGURA 7 – Algumas zeólitas naturais: a) analcime, b) chabazita, c) mordenita e d) nantrolita.

As zeólitas de ocorrência natural são de valor limitado, pois (i) elas em geral possuem contaminação de fases impuras indesejáveis, (ii) sua composição química varia de um depósito para outro, até mesmo em extrações diferentes em um mesmo local e (iii) uma natureza que não permite otimização de suas propriedades nas mais diversas aplicações [12, 21].

A estabilidade das zeólitas naturais é inferior a das zeólitas sintéticas. Estas, por sua vez, têm substituído vantajosamente as naturais por causa das maiores estabilidades térmicas e dos efeitos catalíticos seletivos [21].

#### 1.2.6. ZEÓLITAS SINTÉTICAS

Em 1948, Milton sintetizou zeólitas de estruturas desconhecidas na natureza [9] e em 1955, Barrer sintetizou a zeólita X [25]. A zeólita A foi sintetizada,

pela primeira vez, em 1956 por Breck [26, 27]. A partir de 1962 as faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) foram introduzidas, em escala industrial, no craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo pesado. Este passou a ser um dos processos químicos mais importantes do mundo [12].

As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em diversas aplicações industriais [21]. Elas são as mais apropriadas para pesquisas e para aplicações industriais devido a sua uniformidade em composição e pureza. Isto é particularmente especial quando um elevado grau de reprodutibilidade é requerido em processos de separação industrial e quando impurezas minoritárias como Fe, comumente encontrado em minerais, podem provocar efeitos indesejáveis em aplicações como em catalisadores heterogêneos [6].

#### 1.2.6.1. MÉTODOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS

As zeólitas são formadas sob condições hidrotérmicas. O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos necessários. Tentativas de sintetizar zeólitas nestas condições começaram com experiências de Schafhautle (1845) que reportou a preparação de quartzo aquecendo sílica gel em um autoclave [6]. Em 1862 foi relatada a síntese da primeira zeólita por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita [15].

A seletividade das sínteses representa uma das maiores dificuldades na obtenção de zeólitas sintéticas. As zeólitas são fases metaestáveis, ou seja, caso as reações de síntese continuem, outras formas de zeólitas serão formadas, e pequenas variações nas condições de síntese poderiam fazer com que o produto desejado seja impuro por meio de co-cristalização de outras fases com uma composição similar, mas com propriedades completamente diferentes (por exemplo, a zeólita A e a zeólita X). A este fenômeno dá-se o nome de polimorfismo. Como resultado da complexidade das sínteses, muitas zeólitas são preparadas por operações empíricas realizadas em laboratórios, através de procedimentos nos quais se faz uso de aquecimento da mistura reacional e de agentes direcionadores de estrutura (SDA) [28], em condições que levam à síntese da fase esperada e que dificilmente se adaptam à escala de produção industrial [29]. A formação de um sol-

gel é um dos principais métodos de síntese [9], além do uso de surfactantes como SDA [30].

Infelizmente não é raro encontrar na literatura corrente, afirmações de que o processo de síntese de zeólitas ainda se encontra em um estágio empírico, pobremente entendido, ou mesmo relacionado de alguma forma com mistérios da alquimia. A síntese de zeólitas é um processo de reação-cristalização de multifases, geralmente envolvendo pelo menos uma fase líquida, e fases sólidas tanto cristalinas quanto amorfas. Embora a complexidade deste tipo de sistema acarrete na necessidade de observações cuidadosas, não se faz necessário invocar explicações específicas além daquelas oriundas das leis da física [31].

Muitas zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 °C até 200 °C [31]. Do ponto de vista industrial, isto é de extrema importância, pois as condições de síntese de zeólitas com importantes aplicações, são adequadas para serem executadas em larga escala. Ao químico interessa a formação de aluminossilicatos sintéticos, como as zeólitas, através de processos reprodutíveis que utilizem as condições mais amenas possíveis [6]. As condições que geralmente se fazem necessárias para a realização de sínteses são:

- I. Materiais de partida reativos, como géis co-precipitados frescos, ou minerais amorfos;
- II. pH relativamente elevado, introduzido na forma de um hidróxido de metal alcalino ou outra base forte;
- III. Condições hidrotérmicas a baixas temperaturas com correspondentes pressões autógenas;
- IV. Um alto grau de supersaturação dos componentes do gel, levando à nucleação de um elevado número de cristais [6, 22]
- V. As misturas reacionais são compostas de vários componentes em quantidades correspondentes à composição do produto desejado. As misturas são mantidas por um período de tempo a pressão e temperatura constantes na presença de excesso de água [6].

A utilização de outras técnicas de síntese envolvendo ultra-som e microondas tem sido citada em alguns trabalhos [32-34].

### 1.2.6.2. SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DE ARGILAS

A síntese de zeólitas a partir de fontes naturais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta inúmeras vantagens de ordem econômica [35] e tem sido reportada em inúmeros trabalhos [36-41]. Assim, além de géis de aluminossilicatos, zeólitas também são sintetizadas a partir de outros substratos reativos. Dentre os minerais utilizados como substratos, o grupo do caulim é o mais importante, o qual é quimicamente representado por:



O caulim é uma matéria prima ideal para síntese de zeólitas com baixo teor de sílica porque os conteúdos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são bastante próximos [22]. Seu uso para tal fim é relatado desde 1964 [41].

A síntese de zeólitas a partir do caulim consiste essencialmente de duas etapas: a ativação do caulim para a formação de um produto desidroxilado chamado metacaulim, e reação hidrotérmica do metacaulim com solução de um álcali [7]. Em aluminossilicatos, o átomo de alumínio pode existir tanto tetracoordenado como hexacoordenado. Nas zeólitas, o alumínio é tetracoordenado, ligado a átomos de oxigênio, e estas estruturas, apesar de altamente complexas, têm uma maior facilidade de cristalizar do que aluminossilicatos com alumínio hexacoordenado. Assim, para ativar a argila de modo a possibilitar a síntese é necessário, em muitos casos, converter o caulim a metacaulim através de tratamento térmico (calcinação) a temperaturas que variam de 450°C a 900°C. A estrutura do caulim consiste de uma folha tetraédrica de sílica e de uma folha octaédrica de alumínio combinados para formar a estrutura unitária em camadas (lamela) dessa argila, dispostas umas sobre as outras. Entretanto, tal complexidade se restringe a poucas dezenas de lamelas. Durante a calcinação, os átomos de silício experimentam diferentes distorções próprias da desidroxilação. Os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica para uma geometria tetraédrica (Fig. 8) [6], em uma completa amorfização.

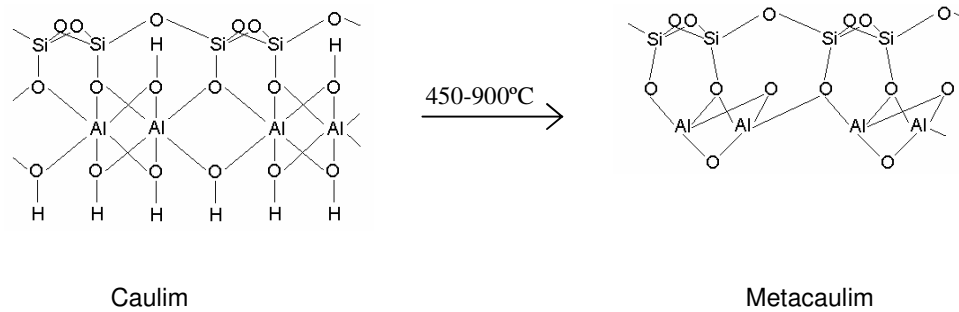


FIGURA 8 – Representação esquemática do processo de metacaulinização [6].

Este material amorfo é geralmente tratado com soluções aquosas de hidróxido de metais alcalinos em temperaturas convenientes, próximas a 100°C. A zeólita formada depende da composição da mistura reacional, e por isso se o caulim for submetido à reação com hidróxido de sódio sem ter sido calcinado, o produto é geralmente um feldspatóide hidratado ou dihidroxisodalita. As reações de argilas com NaOH têm sido extensamente estudadas [6, 41].

A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser aumentada tanto pela adição de sílica na mistura reacional como por tratamento da argila com um ácido mineral forte, por um tempo suficiente para extrair parte do óxido de alumínio nela contido [42].

Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de sílica, com propriedades adequadas ao uso ambiental que atendem as exigentes legislações de muitos países, julgou-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação nas mais diversas áreas. Aliado a isto, está a grande incidência de depósitos de caulins de alta qualidade no Brasil.

### 1.2.7. CINÉTICA E MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DE ZEÓLITAS

Há um grande interesse em estudar o processo de síntese, pois o entendimento deste processo pode proporcionar diversas vantagens, tais como: otimização da produção industrial de zeólitas; desenvolvimento de novas técnicas de produção, e produção de novas zeólitas para aplicações específicas [43]. A importância econômica das zeólitas tem conduzido a extensivos esforços a fim de

caracterizar as suas estruturas e entender mecanismos de formação, possibilitando estabelecer relações entre estrutura e propriedades [44].

A formação de zeólitas ocorre em sistemas muito longe do equilíbrio e a evolução da síntese é muito sensível às pequenas variações nos parâmetros de controle, tais como tempo, concentração, temperatura e pH. Por esta razão, o entendimento do processo é ainda incompleto [43]. A formação das zeólitas é baseada em um mecanismo complexo que envolve um grande número de reações de polimerização e despolimerização [32].

Trabalhos recentes têm relatado o mecanismo de cristalização de zeólitas a partir de soluções precursoras. Em muitos desses trabalhos a formação de unidades primárias com tamanhos inferiores a 10 nm têm sido detectados nos primeiros estágios da cristalização. Apesar da sua natureza (cristalina *versus* amorfa) e de seu papel exato no mecanismo de cristalização (dissolução *versus* precursores da zeólita) ainda serem matéria de debate, acredita-se que o crescimento do cristal da zeólita ocorre por meio de agregação/densificação [18].

O crescimento de aluminossilicatos cristalinos, como as zeólitas, primeiro requer a formação de um núcleo, que ocorre em um sistema de alta desordem, resultando na formação e desenvolvimento de um núcleo com elevada complexidade, que pode ser de um cristal de fase metaestável [6]. Análises termodinâmicas têm mostrado que a criação de uma interface sólido-líquido deve causar uma barreira de energia livre para a formação do núcleo [45]. Um determinado tempo, chamado de período de indução, é requerido para a formação do núcleo. A nucleação e a separação dos componentes líquidos e sólidos da mistura reacional levam à cristalização das zeólitas [32]. O tamanho e carga do cátion hidratado que serve como um sítio de nucleação para a unidade de estrutura poliedral também influencia no processo de nucleação [6].

Devido às baixas velocidades de reações de muitos componentes (que constituem as zeólitas), o equilíbrio verdadeiro pode nunca ser atingido. É provável que muitas zeólitas sintéticas que não tem parentesco mineral sejam fases metaestáveis e não existam quando as condições verdadeiras de equilíbrio prevalecem. Isto é próprio da metaestabilidade de zeólitas sintéticas e sua facilidade de conversão a espécies mais estáveis [6].

Uma versão esquematizada da formação da estrutura da zeólita A, baseada nas unidades de octaedros truncados, é apresentada na Fig. 9. A estrutura



do gel, representada em duas dimensões, é despolimerizada pelos íons hidróxidos os quais produzem espécies solúveis que podem se reagrupar para formar os núcleos da estrutura ordenada das zeólitas. Neste caso, o cátion hidratado age como um *template* [6].

Quatro subsistemas no mecanismo de cristalização foram propostos por Tezak [6]. Estes incluem (1) a formação de complexos simples e polinucleares; (2) embrionação como um estado de agregação de complexos; (3) nucleação com formação de agregado com centro cristalino e formação de micelas e (4) agregação de partículas primárias em estruturas grandes através de uma agregação cristalina orientada.

O envelhecimento das misturas reacionais favorece a despolimerização das partículas sólidas de sílica [6]. Este é definido como o período entre a mistura dos reagentes e o início do aquecimento para a cristalização. Tem sido largamente aceito que o envelhecimento proporciona diminuição na duração da cristalização a uma dada temperatura e também diminuição no tamanho dos cristais nos produtos finais [46].

Os processos que ocorrem durante o envelhecimento não são ainda completamente entendidos. Uma possibilidade é que durante o período de envelhecimento, rearranjos químicos permitam a formação dos chamados núcleos em potencial ou espécies germinativas do núcleo. Se tempos de envelhecimento moderados forem utilizados, muitas espécies permanecerão inativas até que a temperatura de reação seja elevada. Entretanto, se o tempo de envelhecimento for longo o bastante, pequenos cristais, com morfologia de partícula semelhantes às aquelas formadas durante os estágios iniciais da síntese hidrotérmica podem ser obtidas [46].

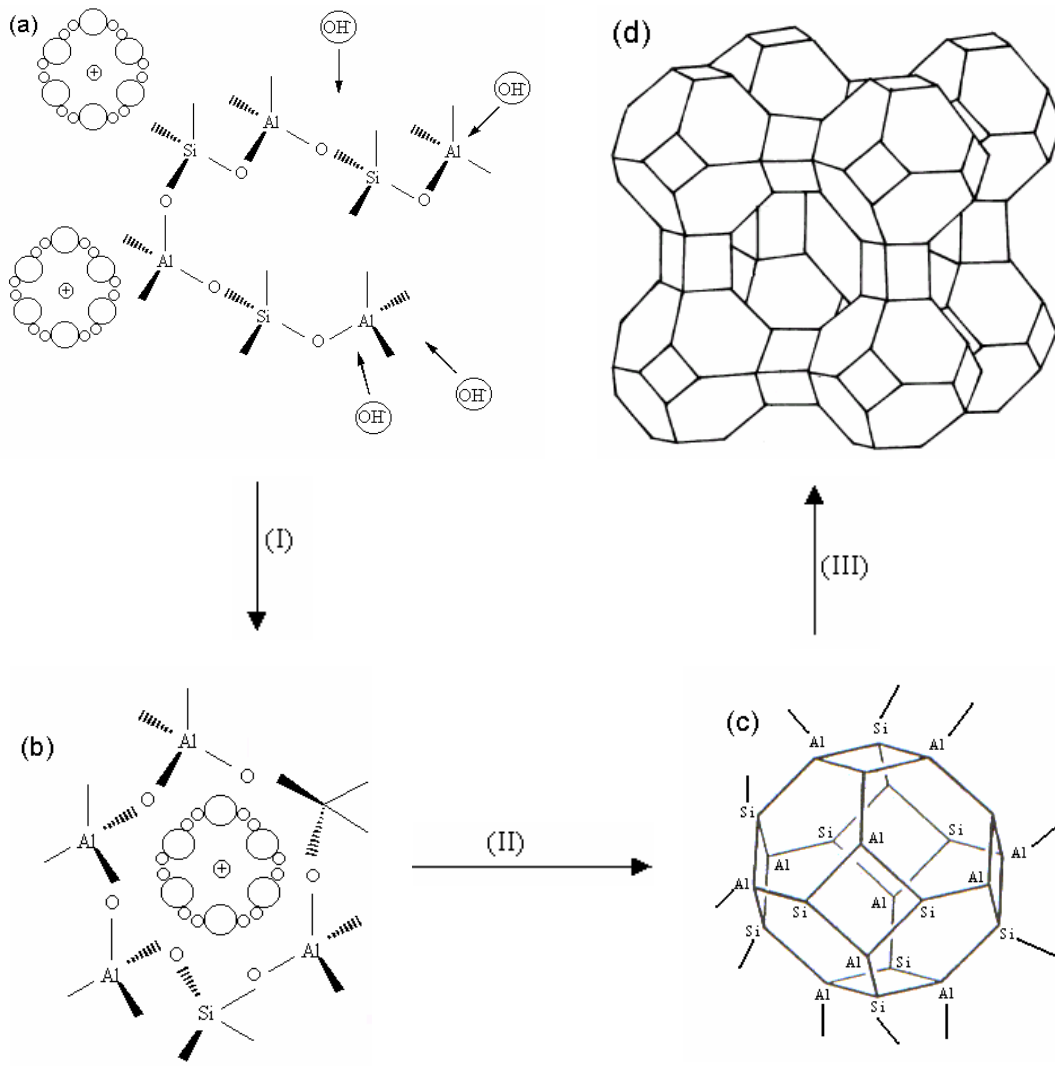


FIGURA 9 – Representação esquemática da formação da zeólita A [6].

Uma vasta quantidade de trabalhos relata a composição de misturas reacionais ou géis, o caráter das fases dos reagentes e condições reacionais de temperatura, pressão e tempo para a obtenção de zeólitas. Entretanto, estas informações são insuficientes para descrever os seus mecanismos de cristalização [46].

Recentemente, Cundy e Cox [47] publicaram uma revisão acerca da síntese hidrotérmica de zeólitas, apresentando toda uma perspectiva histórica e experimental, seguida de mecanismos propostos e dos modelos estudados. Tal trabalho encontra-se sumarizado na Tab. 2.

Tabela 2 – Sumário dos principais mecanismos de síntese para zeólitas [47].


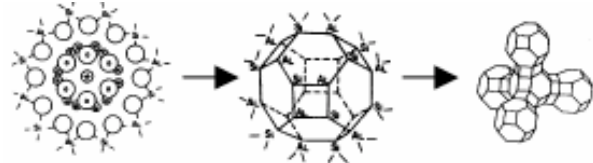
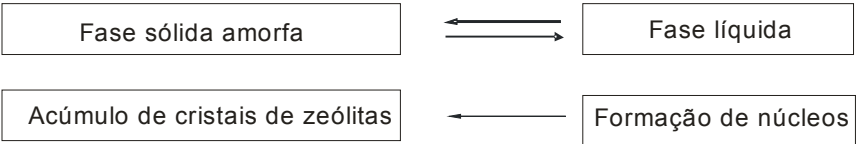
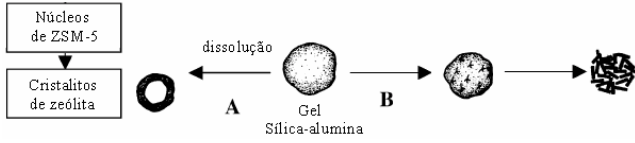
Autor	Principal sistema estudado	Principais características	Representação esquemática
Barrer	Várias zeólitas com baixo teor de silício.	Condensação e polimerização de ânions poligonais e poliedrais	
Flanigen e Breck	Na-A, Na-X	Ligação de poliedros (formados por M <sup>+</sup> -arranjo assistido de ânions): crescimento de cristais principalmente na fase sólida.	
Kerr	Na-A	Crescimento de cristais a partir de espécies em solução.	<p>Sólido Amorfo <math>\xrightarrow{\text{Rápido}}</math> Espécies Solúveis (S)                  (S) + Núcleos (ou cristais) <math>\xrightarrow{\text{Lento}}</math> Zeólita A</p>
Zhdanov	Na-A, Na-X	Equilíbrio de solubilidade sólido↔líquido, núcleos a partir de reações de condensação, crescimento de cristais a partir da solução.	 <pre>                 graph LR                 A[Fase sólida amorfa] &lt;--&gt; B[Fase líquida]                 C[Acúmulo de cristais de zeólitas] &lt;--&gt; D[Formação de núcleos]                 </pre>
Derouane, Zetremmerie, Gabelica e Blom.	Na, TPA-ZSM-5	Síntese "A": transporte de íons na fase líquida. Síntese "B": de hidrogel a sólido.	 <p>Núcleos de ZSM-5                  ↓                  Cristalitas de zeólita</p> <p> <math>\text{Gel Silica-alumina} \xrightarrow{\text{A}} \text{Cristalitas de zeólita} \xrightarrow{\text{B}} \text{Núcleos de ZSM-5}</math> </p> <p>(Note: The diagram also shows a 'dissolução' step from the gel to the crystallites.)</p>

Tabela 2 (continuação) – Sumário dos principais mecanismos de síntese para zeólitas [47].

Autor	Principal sistema estudado	Principais características	Representação esquemática
Chang e Bell	Na, TPA-Si-ZSM-5	Unidades ordenam-se no núcleo através do processo de clivagem/recombinação de Si-O-Si em meio contendo OH <sup>-</sup> .	
Burkett e Davis	TPA-Si-ZSM-5	Compósitos inorgânicos-orgânicos pré-organizados, nucleação através de agregação e crescimento de cristais através de camada por camada.	
Grupo Leuven	TPA-Si-ZSM-5	Oligômeros → precursores "trimer" (33 Si) → x12 → "nanoslabs", crescimento por agregação.	

### 1.2.8. ZEÓLITA A

A estrutura da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: um deles é um arranjo cúbico simples de oito tetraedros (4DR); o outro é o octaedro truncado de 24 tetraedros, também conhecido com cavidade  $\beta$  ou unidade sodalita. A estrutura desta zeólita é gerada a partir de unidades DR4 ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6$ ) sobre as faces quadradas das unidades sodalita. Este arranjo produz unidades de octaedros truncados centrados nos vértices de um cubo. Cada vértice do cubo é ocupado por um octaedro truncado, cujo diâmetro livre é de 6,6 Å. O centro da célula unitária é uma cavidade grande (cavidade  $\alpha$ ), com diâmetro livre de 11,4 Å. Há dois sistemas de poros tridimensionais interconectados. Um consiste de cavidades  $\alpha$  conectadas, separadas por aberturas circulares de 4,2 Å; o outro consiste de cavidades  $\beta$ , separadas por aberturas de 2,2 Å. Os centros tetraédricos em torno desta cavidade ocupam os ápices do octaedro truncado (ver Fig. 10).

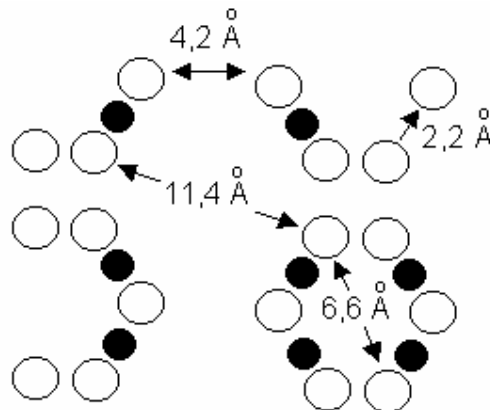


FIGURA 10 – Seção da zeólita A ilustrando as posições relativas e dimensões da cavidade  $\alpha$  (diâmetro de 11,4 Å), cavidade  $\beta$  (diâmetro de 6,6 Å) [6].

A célula unitária da zeólita A contém 24 tetraedros: 12  $\text{AlO}_4$  e 12  $\text{SiO}_4$ . Quando completamente hidratada, há 27 moléculas de água. A regra de valência eletrostática, como modificada por Loewenstein [6], requer uma alternância rigorosa de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  porque a razão Si/Al é 1 : 1.

Normalmente a zeólita A é sintetizada na forma sódica. Outras formas catiônicas são prontamente preparadas por troca iônica em solução aquosa. Dos 12 íons sódio na zeólita A hidratada, oito estão localizados próximo ao centro da face de seis lados, no interior da cavidade  $\alpha$ . Esta posição refere-se ao sítio I [6]. Três

íons estão próximos à janela de oito lados (sítio II) e o íon restante está localizado próximo à face de quatro lados, conforme pode ser visualizado na Fig. 11.

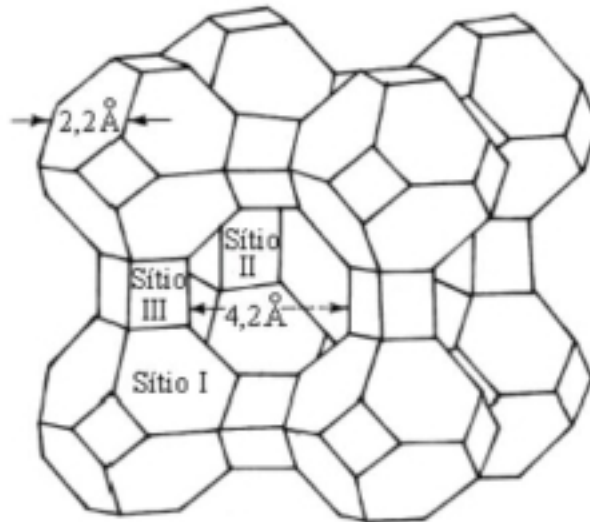


FIGURA 11 – Localização dos sítios ácidos da zeólita A [6].

### 1.3. ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA

Há muito tempo que o condicionamento da água e o tratamento de águas servidas são funções essenciais das administrações públicas. Na atualidade, reconhece-se com clareza a importância da preparação conveniente da água para a indústria química [48].

É consenso que a qualidade e a quantidade da água disponível constituem itens importantes na escolha da localização de uma indústria química. É preciso levar em conta não só a água da superfície, mas também a água subterrânea. Esta última é, em geral, mais conveniente para o arrefecimento, em virtude de ter temperatura uniformemente baixa durante todo o ano. No entanto, é usualmente mais dura e pode provocar incrustações nos equipamentos, interferindo nos fenômenos de transferência de calor e transporte de massa. As impurezas contidas na água variam bastante de um local para outro. As águas duras são as que contêm quantidades inconvenientes de sais de cálcio e magnésio. Usualmente, estão presentes como bicarbonatos, cloretos ou sulfatos. Estes sais resultam em precipitados insolúveis com o sabão e o sulfato; o carbonato ou o silicato de cálcio formam incrustações que baixam a condutividade térmica nas caldeiras. O silicato de

magnésio e o carbonato de cálcio podem reduzir a transferência de calor nos trocadores de calor de processos industriais [48].

Os problemas de quantidade, qualidade, reutilização e poluição são complicados e exigem uma investigação especializada, para que se possa decidir entre fontes alternativas de água e sobre o tratamento para minimizar o custo total de utilização. A decisão depende, em geral, da finalidade de uso desta água, se é para geração de energia, ou calefação, ou arrefecimento, ou para ser incorporada a um produto ou ao seu processo de manufatura [48].

A dureza é usualmente expressa em termos de sais de cálcio e de magnésio dissolvidos, calculados em equivalentes de carbonato de cálcio ou óxido de cálcio. A escala alemã considera a concentração destes íons em termos de CaO, onde cada grau alemão (1 °dH) equivale a 10 mg de CaO.L<sup>-1</sup> ou 10 ppm de CaO. A Tab. 3 mostra a escala de dureza da água em graus alemães.

Tabela 3 – Escala de dureza da água em graus alemães [48].

CaO / ° dH	Classificação da Água
0 – 4	Muito branda
4 – 8	Branda
8 – 12	Semi-dura
12 – 18	Dura
18 – 30	Bastante dura
> 30	Muito dura

A dureza da água pode ser dividida em duas classes: a temporária e a permanente, provenientes de carbonatos e de outros sais, respectivamente. A dureza temporária pode ser muito reduzida pelo aquecimento; a permanente exige o uso de agentes químicos para o abrandamento da água. A dureza temporária é provocada pelos bicarbonatos de cálcio e de magnésio; a permanente é devido a sulfatos e cloretos de cálcio e de magnésio.

Além da dureza, a água pode conter diferentes quantidades de sais de sódio, sílica, alumina, ferro ou manganês. O total de sólidos dissolvidos pode ir de algumas partes por milhão (ppm), na água da chuva, por exemplo, a vários milhões de ppm, nas água de fontes minerais. A unidade que se usa para exprimir as

análises de água é o ppm, a partir do qual se estabelece uma escala de classificação quanto à dureza. Outras impurezas que podem estar presentes são matéria insolúvel em suspensão (classificada em geral na turbidez), matéria orgânica, corantes e gases dissolvidos. Entre estes gases estão o dióxido de carbono, o oxigênio, o nitrogênio e, nas água sulfurosas, o sulfeto de hidrogênio [48].

O tratamento de água deve ser adaptado ao emprego particular projetado para ela. O uso de pressões elevadas ( $> 170$  atm, na geração de vapor) exige uma água de caldeira purificada com extremo cuidado. Cada indústria tem suas exigências especiais de tratamento de água. Por exemplo, as lavanderias precisam de água com dureza nula para impedir que sejam precipitados sabões de cálcio ou de magnésio sobre as roupas. Os sais de cálcio, de magnésio ou de ferro provocam precipitados indesejáveis com certos corantes nas indústrias de tecidos e na manufatura de papel [48].

A purificação e o abrandamento da água podem ser realizados por diferentes métodos, dependendo da finalidade a que se visa. Abrandamento é o termo que se aplica aos processos que removem ou reduzem a dureza da água. Purificação refere-se usualmente à remoção de matéria orgânica e de microorganismos da água, distinguindo-se do abrandamento. A clarificação pode ser muito importante e pode combinar-se com o abrandamento a frio por precipitação [48].

Em 1841, Thomas Clark, na Inglaterra, patenteou o processo da cal para remover a dureza temporária da água. A ele seguiu-se Porter, que desenvolveu o uso da barrilha para remover a dureza permanente. Os primeiros produtos usados industrialmente para a troca iônica foram as zeólitas de ocorrência natural, como a glauconita, cuja capacidade de troca iônica não é muito elevada. O desenvolvimento seguinte foi a introdução de trocadores iônicos orgânicos obtidos pela sulfonação de produtos naturais, como o carvão, o linhito e o piche. Em 1906, o químico alemão Robert Gans aplicou zeólitas para o abrandamento industrial da água. Somente a partir de 1930, nos Estados Unidos, o abrandamento passou a ser apreciavelmente usado nos fornecimentos doméstico de água [48, 49].

A troca iônica tornou-se um valioso processo de conversão química. Sua utilização, em uma grande escala industrial, é ampla e inclui a produção comercial de água desmineralizada com baixa condutividade elétrica [48].



Em publicação recente, o diretório de meio ambiente da União Européia recomenda o uso da zeólita A em detergentes como substituinte dos polifosfatos, tendo em vista que estes últimos são poluentes e provocam o fenômeno da eutroficação [50].

#### 1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gomes, C., *Argilas: O que são e para que servem*. 1996, São Paulo: Fundação Calouste Gulbenkian.
2. Santos, P.S., *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2ª ed. Vol. 1. 1989, São Paulo: Edgard Blücher LTDA.
3. Lopes, P.C., Expansão da estrutura de um caulim através da intercalação de dimetilsulfóxido para a pilarização com tetracloreto de zircônio: Estudo cinético de termodecomposição e acidez. Dissertação de Mestrado. 2000, Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
4. Hu, Y. e Liu, X., *Chemical composition and surface property of kaolins*. Minerals Engineering, 2003. **16**: p. 1279-1284.
5. Godin, A.C., Obtenção da zeólita analcima em condições hidrotérmicas utilizando caulim branco natural e uso como suporte na condensação do extrato bruto da Ipomoea batatas (L) Lam. Dissertação de Mestrado. 2000, Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
6. Breck, D.W., *Zeolites: molecular sieves*. 1974, New York: John Wiley & Sons, Inc.
7. Girão, J.H.S., Síntese, caracterização e propriedade dessecantes de peneiras moleculares obtidas de um caulim contendo ferro isomórfico. Dissertação de Mestrado. 2000, Universidade Federal do Ceará:
8. Guisnet, M. e Ribeiro, F.R., *Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. 2004, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
9. Luna, F.J. e Schuchardt, U., *Modificação de zeólitas para uso em catálise*. Quim. Nova, 2001. **24**(26): p. 885-892.
10. Nassar, E.J., Serra, O.A. e Sousa-Aguiar, E.F., *Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita Y: influência do tempo de reação*. Quim. Nova, 1998. **21**(2): p. 121-124.
11. Nassar, E.J. e Serra, O.A., *Solid state reaction between europium III chloride and Y-zeolites*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **74**: p. 19-22.
12. Weitkamp, J., *Zeolites and catalysis*. Solid State Ionics, 2000. **131**: p. 175-188.

13. Sakaguchi, K., Matsui, M. e Mizukami, F., *Applications of zeolite inorganic composites in biotechnology: current state and perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2005. **67**: p. 306-311.
14. McCusker, L.B., Liebau, F. e Engelhardt, G., *Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **58**: p. 3-13.
15. Luz, A.B., *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. 1995, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq,.
16. Campana, L., Selloni, A., Weber, J., Pasquarello, A., Papai, I. e Goursot, A., *First principles molecular dynamics calculation of the structure and acidity of a bulk zeolite*. Chemical Physics Letters, 1994. **226**: p. 245-250.
17. Chatterjee, A., Iwasaki, T., Ebina, T., Tsuruya, H., Kanougi, T., Oumi, Y., Kubo, M. e Miyamoto, A., *Effects of structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging and terminal hydroxyl groups*. Applied Surface Science, 1998. **130-132**: p. 555-560.
18. Aguado, J., Serrano, D.P., Escola, J.M. e Rodríguez, J.M., *Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **75**: p. 41-49.
19. Busco, C., Barbaglia, A., Broyer, M., Bolis, V., Foddanu, G.M. e Ugliengo, P., *Characterisation of Lewis and Brønsted acidic sites in H-MFI and H-BEA zeolites: a thermodynamic and ab initio study*. Thermochimica Acta, 2002. **418**: p. 3-9.
20. Martins, L. e Cardoso, D., *Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas*. Quim. Nova, 2006. **29**(2): p. 358-364.
21. Jewur, S.S., *Química de zeólitas e catálise*. Quim. Nova, 1985: p. 99-105.
22. Lin, D.-C., Xu, X.-W., Zuo, F. e Long, Y.-C., *Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **70**: p. 63-70.
23. Ruthven, D.M., *Zeolite as selective adsorbents*. Chemical Engineering Progress, 1988. **February**: p. 41-50.
24. Girão, J.H.S., Maia, L.G.C. e Silva, L.R.D., *Avaliação da capacidade dessecante de duas zeólitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil*. Cerâmica, 2002. **48**: p. 231-233.
25. Barrer, R.M. e MacLeod, D.M., *Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites*. Trans. Farad. Soc., 1955. **51**: p. 1290.

26. Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B. e Thomas, T.L., *Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A*. Journal of American Chemistry Society, 1956. **78**(23): p. 5963-5971.
27. Breck, D.W., Eversole, W.G., Milton, R.M., Reed, T.B. e Thomas, T.L., *Crystalline zeolite. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A*. Journal of American Chemistry Society, 1956. **78**(23): p. 5972-5977.
28. Yang, S. e Navrotsky, A., *An in situ calorimetric study of zeolite crystallization kinetics*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **52**: p. 93-103.
29. Bebon, C., Colson, D., Marrot, B., Klein, J.P. e Renzo, F.D., *Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **53**: p. 13-20.
30. Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Yoon, B.A. e Malek, A., *Zeolite syntheses using diamines: evidence for in situ directing agent modification*. Microporous and Mesoporous Materials, 2000. **38**(2-3): p. 247-254.
31. Cundy, C.S., *The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to present time*. Chem. Rev., 2003. **103**: p. 663-701.
32. Schmachtl, M., Kim, T.J., Grill, W., Herrmann, R., Scharf, O., Schwieger, W., Schertlen, R. e Stenzel, C., *Ultrasonic monitoring of zeolite synthesis in real time*. Ultrasonics, 2000. **38**: p. 809-812.
33. Run, M., Wu, S. e Wu, G., *Ultrasonic synthesis of mesoporous molecular sieve*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **74**: p. 37-47.
34. Serrano, D.P., Uguina, M.A., Sanz, R., Castillo, E., Rodríguez, A. e Sánchez, P., *Synthesis and crystallization mechanism of zeolite TS-2 by microwave and conventional heating*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **69**: p. 197-208.
35. Boukadir, D., Bettahar, N. e Derriche, Z., *Etude de la synthèse des zeolites 4A a partir de produits naturels*. Ann. Chim. Sci. Mat., 2002. **227**(4): p. 1-13.
36. Chandrasekhar, S. e Pramada, P.N., *Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**: p. 283-297.
37. Lucas, A., Uguina, M.A., Covián, I. e Rodrigues, L., *Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992. **31**: p. 2134-3140.
38. Chandrasekhar, S. e Pramada, P.N., *Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin*. Ceramics International, 2001. **27**: p. 105-114.
39. Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A. e Ruiz, J.C., *Sintesis de zeolita 4A a partir de arcillas españolas y sus minerales*. Anales de Química, 1987. **84**: p. 366-373.

40. Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A. e Ruiz, J.C., *Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1988. **27**: p. 1291-1296.
41. Gualtieri, A., Norby, P., Artioli, G. e Hanson, J., *Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites*. Phys. Chem. Minerals, 1997. **21**: p. 191-199.
42. Abdmeziem, K. e Siffert, B., *Synthesis of large crystals of ZSM-5 zeolite from a smectite-type clay material*. Applied Clay Science, 1994. **8**: p. 437-447.
43. Caputo, D., Gennaro, B., Liguori, B., Testa, F., Carotenuto, L. e Piccolo, C., *A preliminary investigation on kinetics of zeolite: A crystallisation using optical diagnostics*. Materials Chemistry and Physics, 2000. **66**: p. 120-125.
44. Warzywoda, J., Baç, N., Jansen, J.C. e Sacco Jr., A., *Growth of zeolites A and X in low earth orbit*. Journal of Crystal Growth, 2000. **220**: p. 140-149.
45. Pope, C.G., *Nucleation and growth theory in zeolite synthesis*. Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **21**: p. 333-336.
46. Li, H., Dua, Y., Wu, X. e Zhanc, H., *Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternary chitosan on its adsorption and flocculation properties for potential retention-aids in alkaline papermaking*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 242 (2004) 1–8, 2004. **242**: p. 1-8.
47. Cundy, C.S. e Cox, P.A., *The hidrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **82**: p. 1-78.
48. Shreve, R.N. e Brink Jr., J.A., *Indústrias de Processos Químicos*. 4ª ed. 1977, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A.
49. Michaud, C.F.C., *Water softening - yesterday, today and tomorrow*. Water Conditioning & Purification, 2003. **august**: p. 1-2.
50. Glennie, E.B., Littlejohn, C., Gendebien, A., Hayes, A., Palfrey, R., Sivil, D. e Wright, K., *Phosphates and alternative detergent builders - final report*. 2002, EU Environment Directorate.

## **CAPÍTULO II – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA A PARTIR DE CAULIM**

### **2.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

#### **2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM**

O caulim utilizado neste trabalho foi cedido pela CAULISA S/A, PB-Brasil.

A primeira etapa do trabalho consistiu na caracterização do caulim. A verificação das fases cristalográficas foi realizada mediante medidas de difração de raios-X, usando o método do pó, realizadas em um difratômetro de pó de raios-X usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de  $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  ( $2\theta$ ). Radiação de Cu  $K\alpha$  foi usada com tubo operando a 40 kV e 25 mA.

A amostra de caulim utilizada na análise química foi aberta usando o método de fusão para análise do teor de Si e Al, e o método de flourização para análise do teor do demais constituintes. A análise química foi realizada usando espectrômetro de absorção atômica, modelo spectrAA 110, Varian.

Análises de absorção na região do infravermelho foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo IRealise.

Foram realizadas ainda análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento Philips, modelo LX-30 do Departamento de Engenharia Mecânica da UFC.

#### **2.1.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA A**

O procedimento de síntese da zeólita A a partir do caulim branco foi baseado nos trabalhos de Costa et al. [1, 2] e Lucas et al. [3], com algumas adaptações.

Inicialmente, uma amostra de 1g de MC-900 (caulim previamente calcinado a 900 °C por 2 horas) foi colocada em um cadinho de teflon junto a 13,3 mL de solução de NaOH  $2,75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Este sistema foi colocado em um autoclave e imerso em banho termostatizado a 70 °C e submetido à agitação mecânica por 2

horas. Em seguida, o sistema permaneceu em banho termostático a 30 °C por 18 horas. Este período é denominado de envelhecimento. Após este período, o sistema foi submetido a aquecimento de 90 °C por 5 horas, no intuito de se conseguir a cristalização da zeólita. O sistema foi resfriado lentamente e lavado 5 vezes com água destilada seguido de centrifugação.

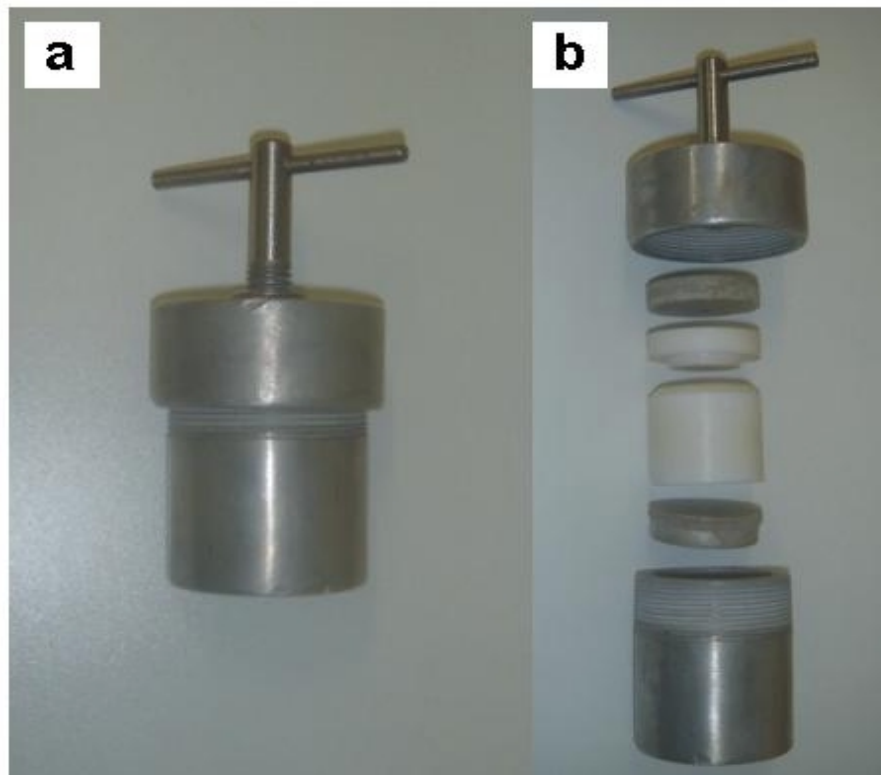


FIGURA 12 – Autoclave usado nas sínteses a) fechado e b) mostrando seus componentes.

### 2.1.3 REFINAMENTO DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os experimentos de difração de raios-X foram realizados conforme descrito no item 2.1.1.

Foram analisadas amostras de caulim, de metacaulim-900 e da zeólita A nas formas sódica e amoniaca.

As amostras com tamanho de partícula inferior a 74  $\mu\text{m}$  (400 mesh) foram selecionadas para medida de difração. O refinamento, usando o método Rietveld [4], foi feito com o padrão de difração de pó usando o *software* DBWS9807 como descrito por Young et al. [5]. As larguras de pico a meia altura (FWHM) de

todos os picos, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros polinomiais da linha de fundo foram refinados. Os dados obtidos, FWHM, foram usados para calcular o tamanho de partícula através da seguinte equação de Scherrer [6]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto de rede recíproca ( $k \approx 1$  considerando uma forma esférica do ponto),  $\beta$  (em radianos) é a largura do pico a meia altura (FWHM) do pico e  $\theta$  é o ângulo de Bragg. O valor de  $\beta$ , considerando uma distribuição gaussiana para todos os picos, foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = (\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2)^{1/2} \quad (2)$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura do pico medido da amostra a ser analisada e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura do pico associado à divergência do feixe de raios-X incidente na amostra.  $\beta_{\text{inst}}$  foi obtido do pó de  $\text{LaB}_6$  (SRM660-National Institute of Standard Technology) padrão usando a seguinte equação [7]:

$$\beta_{\text{inst}} = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (3)$$

onde os valores de  $U = 0,02806$ ,  $V = -0,04376$  e  $W = 0,02692$  foram obtidos a partir do arquivo de saída extraído dos parâmetros de refinamento do método Rietveld da amostra de  $\text{LaB}_6$ .

#### 2.1.4 TROCA IÔNICA

A zeólita NaA foi submetida a um processo de troca iônica, com o íon amônio, pelo método convencional, conforme descrito por Chandrasekhar e Prana [8]. Para 30 mL de solução de nitrato de amônio 10 % v/v foram utilizados 3 g da zeólita na forma sódica, os quais ficaram sob agitação por 8 horas. O sistema permaneceu em repouso por 16 horas, centrifugado, e o sobrenadante foi armazenado para análises posteriores. Este procedimento foi repetido 5 vezes para

assegurar uma troca iônica total. A zeólita A na forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{A}$ ) foi filtrada, lavada e seca.

A quantificação da amônia retida pela zeólita A mediante o processo de troca iônica foi realizada através do método de Kjeldahl, que consiste na volatilização da amônia presente em uma amostra da zeólita e subsequente titulação com solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 2.1.5 ANÁLISE TÉRMICA

A estabilidade térmica da zeólita sintetizada foi avaliada mediante análises termogravimétricas, as quais foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50H do laboratório de termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, onde quatro amostras, cada uma com massa de aproximadamente  $10,0 \text{ mg}$ , foram submetidas a aquecimentos com razões de  $5, 15, 20$  e  $25 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ , em cadinho de platina, em atmosfera de ar sintético e nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ mL.min}^{-1}$ .

As energias de ativação para as perdas de massas verificadas na termogravimetria foram calculadas através do método de Ozawa [9], o qual estabelece que a massa fracionária ( $W$ ) de um material reacional é expressa como função quantitativa de sua estrutura como um grupo, um constituinte, uma quebra de ligação etc., a qual representamos por:  $W = f(x)$ , onde  $x$  varia de acordo com a equação cinética ordinária:

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{dt} = A \int_0^t \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x) \quad (4)$$

Os parâmetros cinéticos são obtidos através da equação 5, a qual é obtida a partir da integração da equação 4, seguindo as considerações de Ozawa [9]. Para tal, faz-se necessário análises termogravimétricas da amostra em estudo em diferentes taxas de aquecimento. O valor de  $\theta$ , o coeficiente angular, é obtido mediante construção de um gráfico do logaritmo das razões de aquecimento *versus* o inverso da temperatura absoluta para os valores inerentes a cada fração de massa residual das análises termogravimétricas.

$$\Delta E = -18,2045 \text{ tg}\theta, \text{ onde } \text{tg}\theta = \frac{\log \beta - \log \beta_0}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \quad (5)$$



Onde  $\beta$  é a razão de aquecimento final,  $\beta_0$  a razão de aquecimento inicial, T a temperatura final e  $T_0$  a temperatura inicial.

Análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento DSC Shimadzu com razão de aquecimento de  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio.

#### 2.1.6 ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES)

As medidas de absorção de raios-X foram feitas na linha SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS (projeto 3566/04). Os experimentos foram realizados na borda K do Si, usando o monocromador de InSb para varredura em energia, e em alto vácuo ( $5 \times 10^{-7}$  mbar). Os espectros foram obtidos no modo de rendimento total de elétrons (TEY - total electron yield), ou seja, medindo-se a corrente sobre a amostra. Para cada amostra foram feitas três varreduras, onde uma média das mesmas resulta em uma boa relação sinal-ruído.

#### 2.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As características morfológicas das partículas da zeólita NaA foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura da marca Philips série LX-30 do departamento de engenharia mecânica da UFC, com ampliações de 5.000x e 20.000x, e análises com EDX para identificar as proporções relativas de Si/Al. As amostras, com granulometria de 200 mesh, foram preparadas sob fita de carbono e metalizadas com ouro na EMBRAPA (Fortaleza-CE).

#### 2.1.8 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica na zeólita A, na forma sódica, foi realizada em granulômetro a laser marca CILAS, modelo 920 líquido, no laboratório da Carbomil Química S/A, em Limoeiro do Norte-CE.

### 2.1.9 LUMINESCÊNCIA

Uma solução de  $\text{EuCl}_3$   $5,00 \text{ mol.L}^{-1}$  foi preparada a partir do método de Nassar e Serra [10]: a um balão volumétrico com capacidade de 100 mL foi adicionado 50 mL de água deionizada e 0,0879 g de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Com o auxílio de uma bureta, foi adicionado  $\text{HCl}$   $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$  lentamente, sob agitação, até que o óxido fosse inteiramente dissolvido. Adicionou-se água desionizada, ajustando o pH para 5 com  $\text{NaOH}$   $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ , de modo a obter um volume final de 100 mL.

A troca iônica do íon  $\text{NH}_4^+$  da zeólita A pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi realizada seguindo o método de Serra et al. [11]: adicionou-se 10 mL da solução de  $\text{EuCl}_3$  (o equivalente a 12,90 mg de  $\text{EuCl}_3$ ) e 129,0 mg da zeólita A na forma amoniacal a um béquer com capacidade para 50 mL. O sistema permaneceu sob agitação de 500 rpm, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. A zeólita, com  $\text{Eu}^{3+}$ , foi lavada com água desionizada 3 vezes e seca a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por 48 h e a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro FLUOROLOG II, a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e do nitrogênio líquido ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ). As amostras foram colocadas em um tubo capilar de quartzo (d.i. = 1.0 mm). A emissão foi coletada a  $90^\circ$  em relação ao feixe de excitação. As fendas foram colocadas a 2,0 e 0,5 mm para excitação e emissão, respectivamente. Oriel 59816 (exc.) e Corning 97612 (em.) foram usados como filtros.

## 2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

Os resultados obtidos na análise química do caulim encontram-se dispostos na Tab. 4.

Tabela 4 – Análise química do caulim por espectroscopia de absorção atômica.

<b>Constituinte</b>	<b>Massa %</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,00
SiO <sub>2</sub>	52,84
TiO	0,02
CaO	traços
MgO	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,06
K <sub>2</sub> O	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60
Perda ao fogo	0,89

A partir composição química do caulim, dois fatores fundamentais devem ser considerados. O primeiro diz respeito à razão Si : Al que, neste caso, é 1,02. Este valor é praticamente o mesmo valor encontrado na zeólita A e, portanto o caulim satisfaz a condição de possuir concentrações de silício e alumínio adequadas para a síntese da referida zeólita. O segundo ponto refere-se à baixa concentração de óxidos no caulim que não são desejáveis no processo de síntese da zeólita A. Desta forma, a composição química do caulim pode ser considerada excelente tendo em vista a aplicação desejada.

O difratograma de raios-X obtido para o caulim é apresentado na Fig. 13. Neste difratograma são mostrados os picos referentes ao argilomineral caulinita.

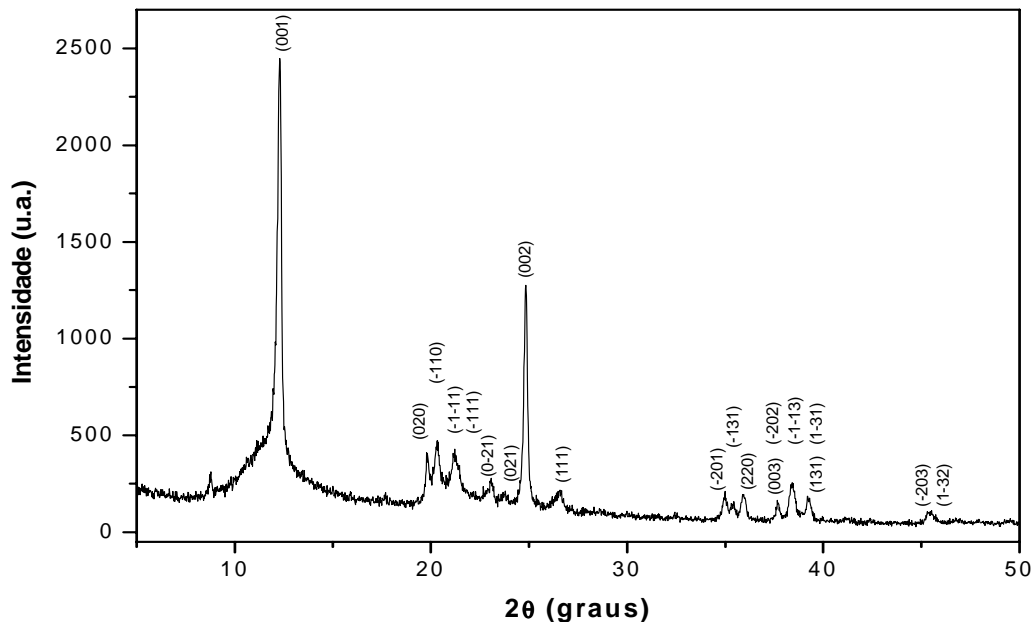


FIGURA 13 – Difratograma de raios-X do caulim.

Neste gráfico, é possível observar um pico em  $2\theta = 8,73$ . A localização deste pico é muito próxima à do pico (001) da haloisita, um argilomineral que também pertence a um grupo do caulim, entretanto não se refere a ele. Isto é facilmente explicado mediante consulta à Fig. 15, pois mesmo após o caulim sofrer o processo de metacaulinização, este pico persiste. Como o pico (001) da haloisita é referente ao espaçamento basal, ele deveria não mais ser verificado no difratograma do MC-900 de forma análoga ao pico (001) da caulinita.

A Fig. 14 mostra micrografias do caulim com ampliações de 1.000 X e 10.000 X.

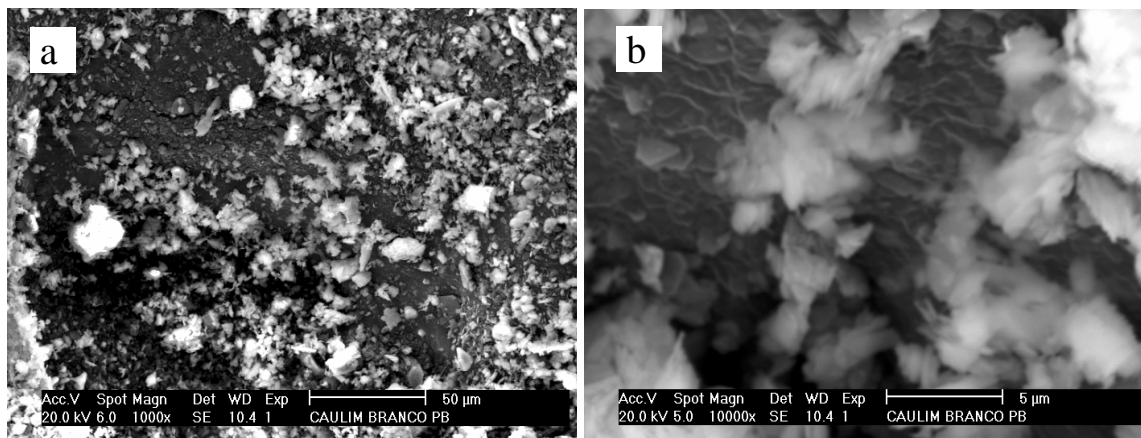


FIGURA 14 – Micrografias eletrônicas de varredura do caulim com ampliações de a) 1.000 X e b) 10.000 X.

Nestas imagens não é possível observar as propriedades cristalinas do caulim, uma vez que as dimensões de seus cristais são bastante inferiores aos limites de detecção da técnica utilizada.

### 2.2.2. SÍNTESE DA ZEÓLITA A

A primeira etapa na síntese de zeólitas, onde o precursor é uma argila, é a identificação da mesma. Esta identificação foi realizada mediante análise por difração de raios-X. Embora o caulim seja a matéria-prima requerida para nossos propósitos, fez-se necessário a sua ativação térmica de forma que o mesmo adquirisse uma estrutura menos rígida, viabilizando subsequente processo de síntese. Na Fig. 15 encontram-se os difratogramas do caulim e do MC-900, onde é possível verificar as transformações ocorridas após este tratamento.

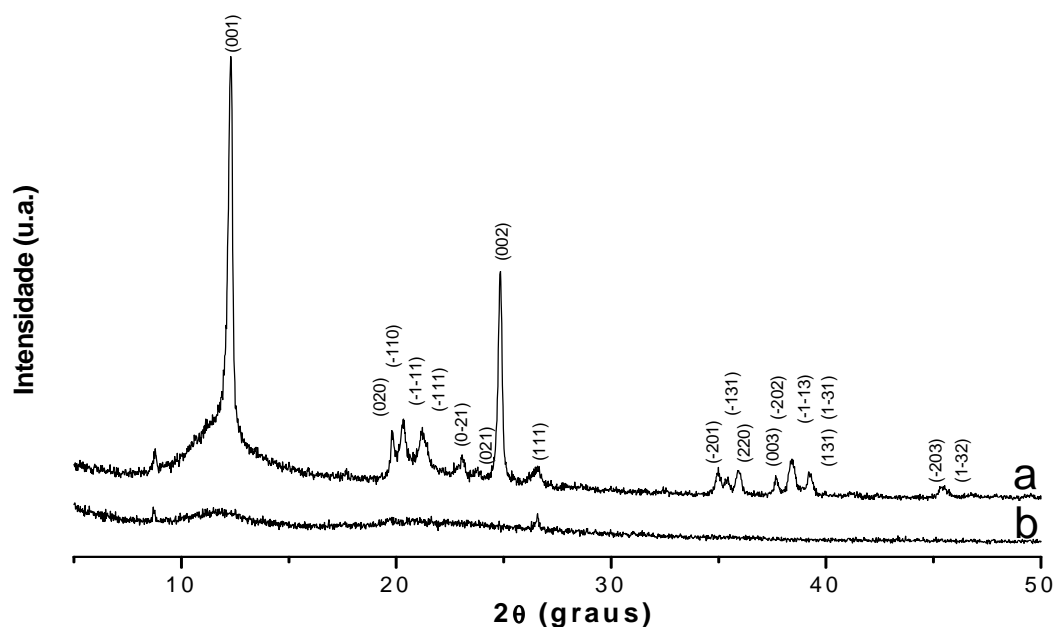


FIGURA 15 – Difratograma de raios-X para a) caulim e b) metacaulim 900.

As primeiras análises mostram que a síntese de uma zeólita com estrutura do tipo LTA, como a zeólita A, requer mudanças prévias nas condições termodinâmicas da estrutura do caulim. Sendo este um mineral com fórmula empírica similar à zeólita de interesse, a preocupação recai basicamente nas condições termodinâmicas de síntese. Portanto, a fórmula química não é necessariamente o agente determinante do tipo de zeólita. Como exemplo, temos as zeólitas A e X cuja razão silício/alumínio é aproximadamente igual a 1 [12], em ambos os casos, no entanto apresentam estruturas distintas. Essas estruturas são prontamente verificadas mediante análises de difração de raios-X.

O primeiro passo, portanto foi a amorfização do caulim através de aquecimento a 900 °C por duas horas.

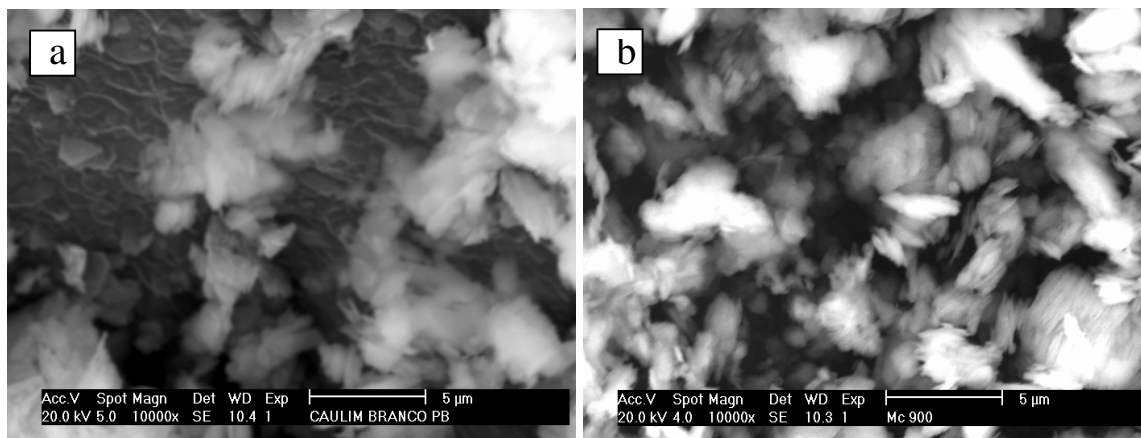


FIGURA 16 – Micrografias eletrônicas de varredura a) do caulim e b) do metacaulim com ampliações 10.000 X.

Após o tratamento térmico, verificou-se que o caulim sofreu um processo de amorfização, adquirindo então uma estrutura amorfa. As micrografias destes materiais são mostradas na Fig. 16. Nelas, diferentemente do que é observado nas análises de difração de raios-X (Fig. 15), não é possível fazer uma distinção clara das transformações estruturais ocorridas. Esta etapa de amorfização foi necessária, pois propiciou a eliminação da energia de rede do caulim, permitindo, desta forma, a solubilização do mesmo em álcali, resultando na formação do gel precursor.

Para verificar a eficiência do método adaptado de síntese das amostras obtidas, foram realizadas análises de raios-X. A identificação da fase cristalográfica referente à zeólita A foi feita a partir do *software* “High-Score”, onde se constatou a presença de uma única fase, confirmada mediante comparação do difratograma da amostra com o padrão da zeólita A (Fig. 17).

A Fig. 17 permite uma comparação entre o difratograma da amostra sintetizada e o padrão da zeólita A (LTA). Tal comparação mostra uma ótima concordância entre a localização e a intensidade dos picos observados, o que é um forte indicativo da obtenção da zeólita A.

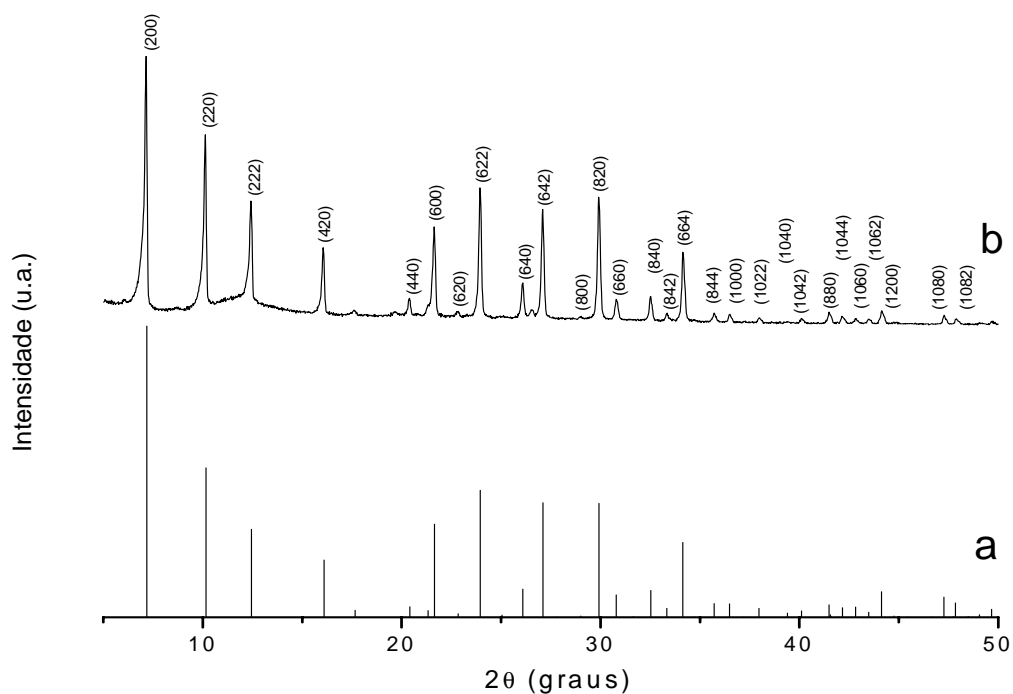


FIGURA 17 – Difratoograma de raios-X a) padrão da zeólita A (LTA) e b) da zeólita A obtida.

### 2.2.3. REFINAMENTO DAS ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Uma forma pela qual é possível se obter maiores informações no que diz respeito aos aspectos estruturais de um material cristalino, e até mesmo a confirmação de que a amostra analisada apresenta uma única fase, é através do refinamento dos dados da análise de difração de raios-X. O refinamento das amostras de Caulim e da zeólita NaA foi feito através do método Rietveld e com o auxílio do *software* DBWS9807, como previamente descrito nos procedimentos experimentais.

O processo de refinamento consiste basicamente em se calcular um gráfico o mais semelhante possível dos resultados experimentais. Isso é feito partindo-se do difratograma padrão, disponível na literatura, onde é realizado o ajuste de diversos parâmetros tais como a largura de pico a meia altura, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros polinomiais de linha de fundo.

O resultado do refinamento dos dados obtidos a partir da análise de difração de raios-X da amostra de caulim é apresentado, em forma de gráfico na Fig.



18, onde pode ser verificado o difratograma experimental de caulim juntamente com o difratograma calculado.

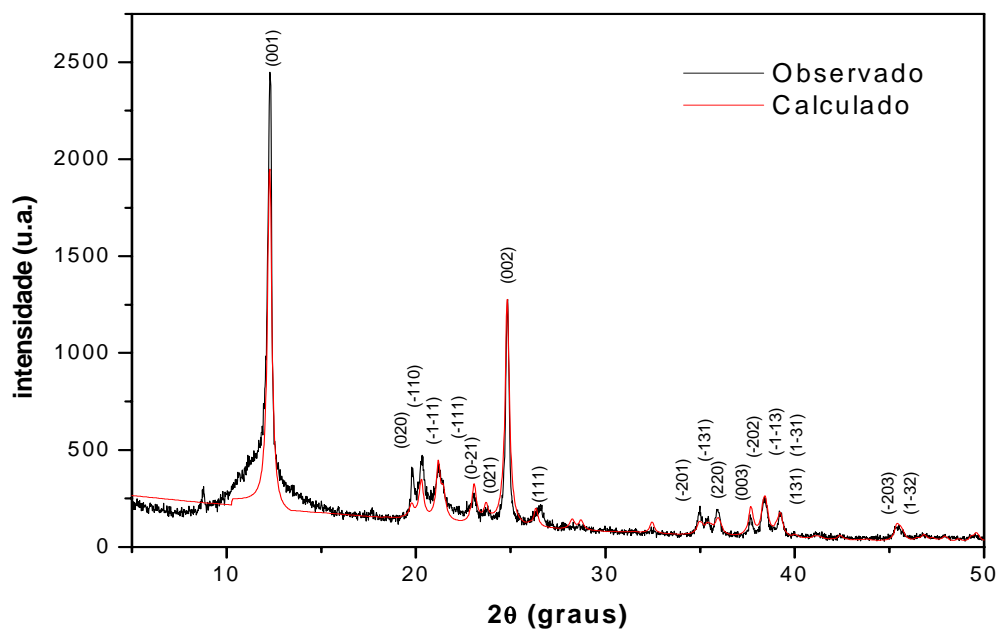


FIGURA 18 – Difratograma de raios-X do caulim (em preto) e difratograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (em vermelho).

O refinamento mostrou que o principal componente do caulim é o argilomineral caulinita. Esta foi a única fase cristalográfica possível de ser refinada. Os resultados do refinamento mostraram que a caulinita pertence ao sistema cristalino anórtico e ao grupo espacial C1 e possui os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a = 5,1433 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,9294 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,3880 \text{ \AA}$  e  $\alpha = 91,6936^\circ$ ,  $\beta = 104,8009^\circ$ ,  $\gamma = 89,8245^\circ$ .

O valor do erro esperado (R) foi de 7,66 % e o erro obtido (R-WP) foi de 23,62 %, sendo que a razão R-WP/R (ou simplesmente S) é igual a 3,08. Este valor é considerado adequado já que a amostra em questão é uma argila, cuja estrutura apresenta elevado grau de complexidade.

O material referente ao pico que aparece em  $2\theta = 8,73$  não pôde ser identificado. Entretanto, a quantidade deste é muito baixa, o que faz com que o refinamento de sua fase cristalográfica não possa ser realizado e, conseqüentemente, sua concentração não pode ser determinada.

O gráfico que mostra os resultados do refinamento dos dados obtidos a partir da análise de difração de raios-X da zeólita NaA aparece na Fig. 19.

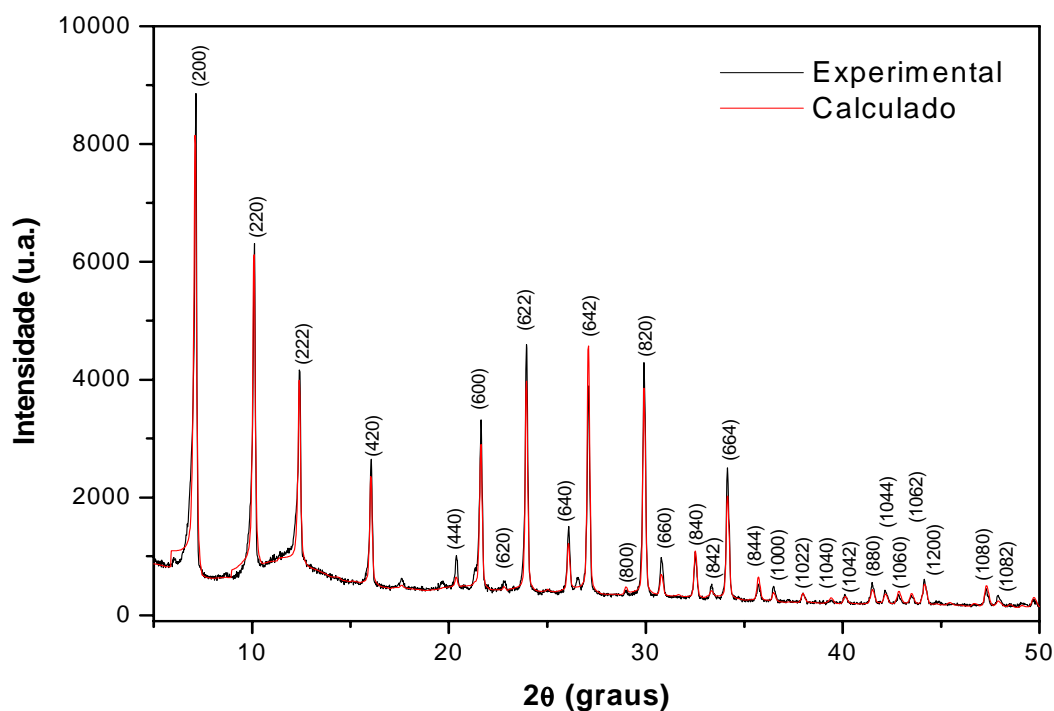


FIGURA 19 – Difratoograma de raios-X da zeólita A obtida (em preto) e difratoograma calculado após refinamento pelo método Rietveld (em vermelho).

A zeólita A pertence ao sistema cristalino cúbico e ao grupo espacial  $Fm\bar{3}c$ . Os dados provenientes do refinamento indicam os seguintes parâmetros cristalográficos:  $a = b = c = 24,61 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

O valor do erro esperado (R) foi de 4,05 % e o erro obtido (R-WP) foi de 13,45 %, sendo que a razão R-WP/R (ou simplesmente S) é igual a 3,31, um valor considerado ótimo para uma amostra de elevado grau de cristalinidade como é o caso das zeólitas. Este erro pode ser interpretado como o difratoograma calculado tendo 86,55 % de semelhança com o difratoograma obtido experimentalmente.

As larguras de pico a meia altura (FWHM) permitiram o cálculo do tamanho de partícula através da equação de Scherrer. A Fig. 20 mostra o tamanho de partícula calculado para cada plano atômico, no sentido perpendicular, que corresponde aos picos observados no difratoograma da amostra, ou seja, em função do ângulo de difração  $2\theta$ .

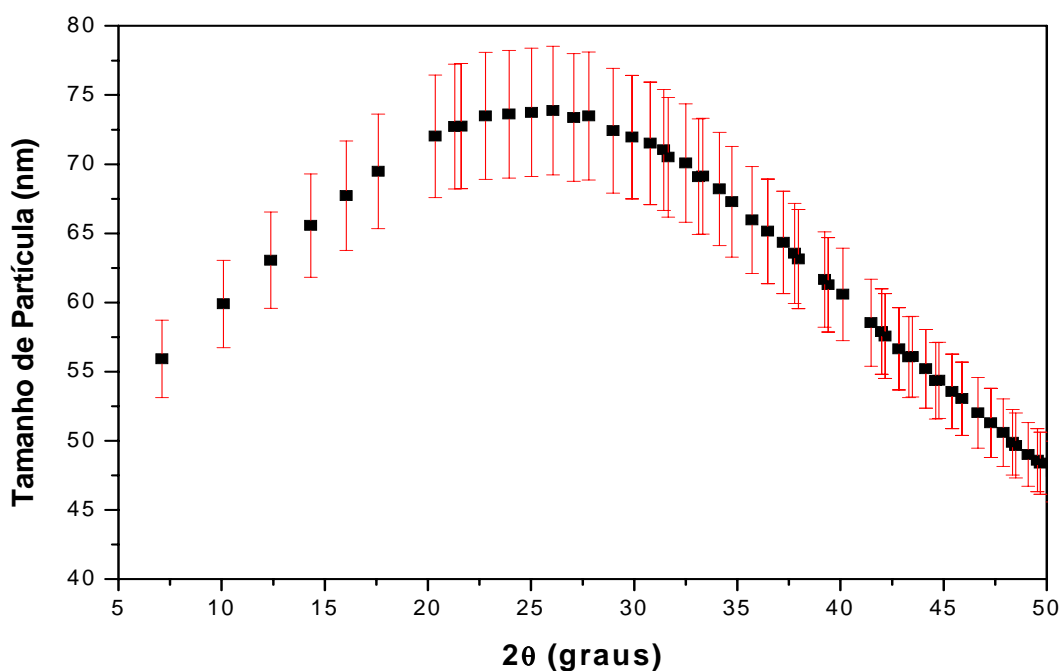


FIGURA 20 – Tamanho de partícula calculado para a zeólita NaA.

Com os dados obtidos no refinamento foi possível determinar o tamanho de partícula da zeólita mediante aplicação na Eq. de Scherrer (Eq. 1). Os resultados obtidos, que são apresentados na Fig. 20, mostram que o tamanho de partícula varia de 48 a 74 nm, e que a curva mostrada nesse gráfico possui comportamento gaussiano (mais facilmente percebido com a extrapolação da curva para ângulos  $2\theta$  menores), típico de sistemas cúbicos.

#### 2.2.4. TROCA IÔNICA

A eficiência da troca iônica foi comprovada através de dois métodos: espectroscopia de absorção na região do infravermelho e pelo Método de Kjeldahl. O primeiro método foi utilizado apenas para determinação qualitativa de amônia na estrutura zeolítica.

Os resultados desta análise podem ser observados na Fig. 21.

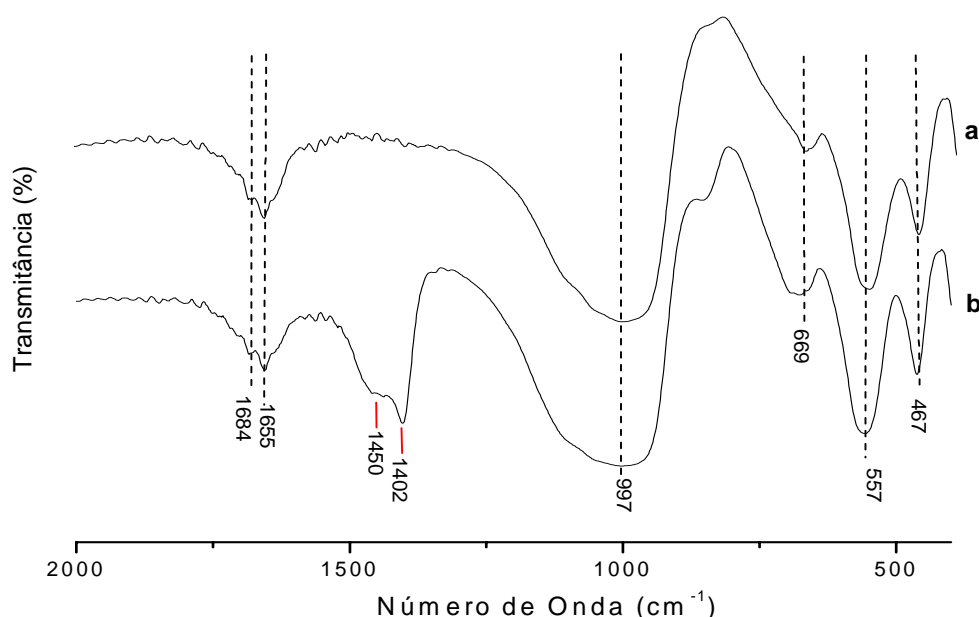


FIGURA 21 – Espectros de absorção na região do infravermelho para zeólita A a) na forma sódica e b) na forma amoniacal.

Neste gráfico são mostrados os espectros da zeólita A na forma sódica (NaA) e na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>A). No espectro da zeólita NaA são verificadas bandas características da sua estrutura. Em 467 cm<sup>-1</sup> aparece uma banda referente às vibrações internas de deformação da ligação T—O, que constituem o anel duplo de quatro membros (D4-R). Uma banda em 557 cm<sup>-1</sup>, característica de vibrações externas do D4-R, também foi observada. Em 669 cm<sup>-1</sup>, é evidenciada uma banda atribuída às vibrações internas de estiramento simétrico das ligações T(Si, Al)—O. A banda que aparece em 997 cm<sup>-1</sup> refere-se às vibrações internas de estiramento assimétrico das ligações T(Si, Al)—O. A banda referente à deformação angular do grupo hidroxila da água aparece em 1655 cm<sup>-1</sup>. Estes resultados encontram-se dispostos na Tab. 5.

Tabela 5 – Atribuição das bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho da zeólita NaA.

Observado/ cm <sup>-1</sup>	Huang, Y. [13]	Iyer, K.A. [14]	Selim, M.M. [15]	Yamada, H. [16]	atribuição
1655	-	-	1658	1600	δ(O—H) da água
997	1006	-	1002	1000	v <sub>ASS</sub> T(Al,Si)—O
669	668	660	659	660	v <sub>S</sub> T(Al,Si)—O
557	557	550	543	560	D4-R (externo)
467	467	464	453	460	D4-R (interno)

De acordo com o exposto na tabela, verifica-se uma estreita relação entre a estrutura e natureza química dos seus constituintes. Isto fica evidente no processo de troca iônica de íons Na<sup>+</sup> por íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, cujo objetivo foi incrementar a acidez na zeólita A. Esta etapa é crucial para conferir à zeólita uma acidez compatível com suas aplicações. Este aumento no potencial ácido não seria efetivo mediante o simples tratamento com ácido inorgânico, haja vista a possibilidade de que com isso, aspectos estruturais deste material fossem afetados. Além disso, é verificado na literatura [17] que o processo de troca iônica é o meio mais viável para se obter elevada acidez de uma dada zeólita.

Com a análise dos espectros de absorção no infravermelho da zeólita, é possível verificar que as bandas existentes no espectro da zeólita NaA persistem quando se observa o espectro da zeólita NH<sub>4</sub>A, o que indica que nenhuma mudança importante foi observada no micro ambiente da estrutura zeolítica durante o processo de troca iônica. Estes resultados reforçam os dados das análises de difração de raios-X onde também não foram observadas mudanças estruturais após este processo de troca (Fig. 22).

O aparecimento de uma banda intensa em 1402 cm<sup>-1</sup> e um ombro em 1450 cm<sup>-1</sup> no espectro da zeólita NH<sub>4</sub>A (Fig. 21b), pode-se confirmar uma substituição efetiva de íons sódio por íons amônio na zeólita A, concordando com os relatos de Yamada [16].

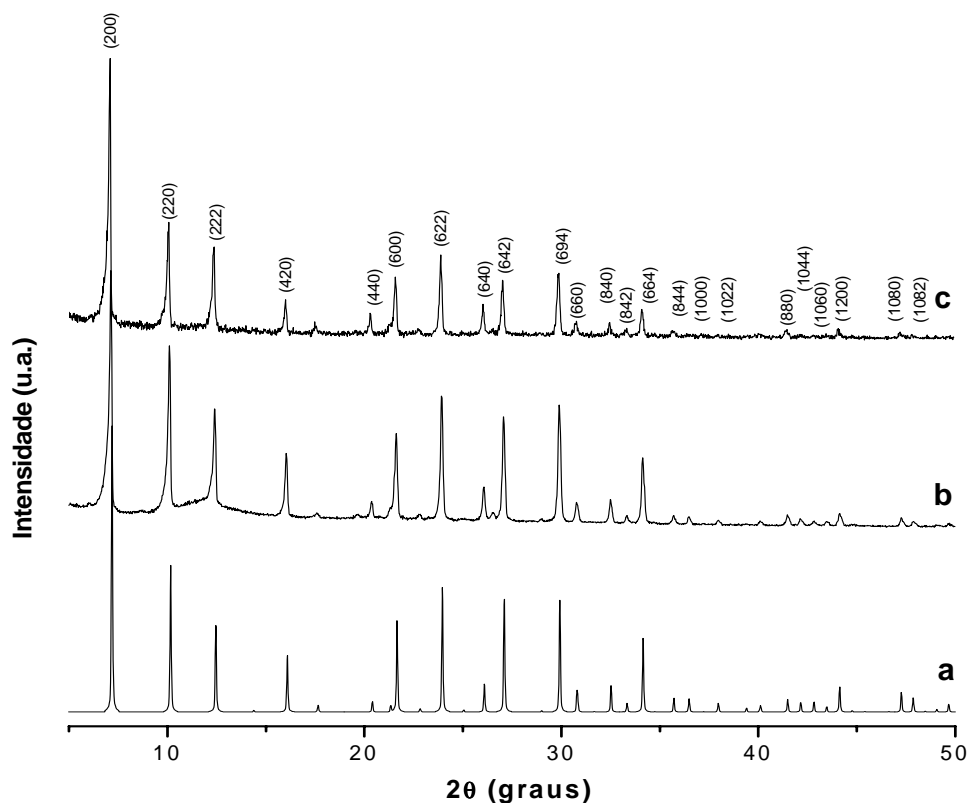


FIGURA 22 – Difratogramas da zeólita A a) padrão b) na forma sódica e c) na forma amoniacal.

A existência de bandas características associadas à presença de amônia nos sítios da estrutura remete à necessidade de quantificá-la, pois as características ácidas do material impescinde do estabelecimento não só da distribuição (se Lewis ou Brönsted), mas quanta acidez total estaria disposta na estrutura. Para tanto, lança-se mão do discutido no item 1.2.8. Como foi dito, a distribuição dos doze íons  $\text{Na}^+$ , principais responsáveis pela permanência da água na estrutura, encontram-se distribuídos nas cavidades  $\alpha$  e  $\beta$ , o que leva a alterações nas energias das interações das águas com os íons no processo de hidratação, e com a estrutura.

Os resultados obtidos no método de Kjeldahl mostram que de um total de 100 mg de zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  analisada, 3,6 mg equivalem à massa de íons  $\text{NH}_4^+$ , os quais foram incorporados à estrutura através da troca iônica.

Quando se observa a fórmula molecular da zeólita A na forma sódica ( $\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ ) verifica-se que 12,60 % da massa corresponde aos íons sódio.

Por outro lado, a quantidade de água presente na estrutura zeolítica na forma amoniacal não é necessariamente a mesma encontrada na estrutura da zeólita na forma sódica, uma vez que a solvatação dos íons amônio é diferente daquela dos íons sódio. De toda forma, é razoável se fazer uma aproximação e indicar a fórmula molecular da zeólita A na forma amoniacal como  $(\text{NH}_4)_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ . Nesta situação a massa correspondente ao contra-íon amônio é 10,15 % da massa total.

De acordo com os resultados obtidos através do método de Kjeldahl, a massa correspondente ao íon amônio é de 3,6 %, mostrando que a eficiência da troca iônica não foi tão satisfatória quanto a desejada. Entretanto, acredita-se que este valor é, na realidade, maior do que o verificado. A explicação vem do fato de que, geralmente, há muito mais água adsorvida na estrutura microporosa da zeólita do que a predita teoricamente.

### 2.2.5. ANÁLISE TÉRMICA

As curvas termogravimétricas da zeólita NaA e  $\text{NH}_4\text{A}$  são apresentadas na Fig. 23 juntamente com suas derivadas, indicando as temperaturas onde as velocidades de degradação de cada evento são máximas.

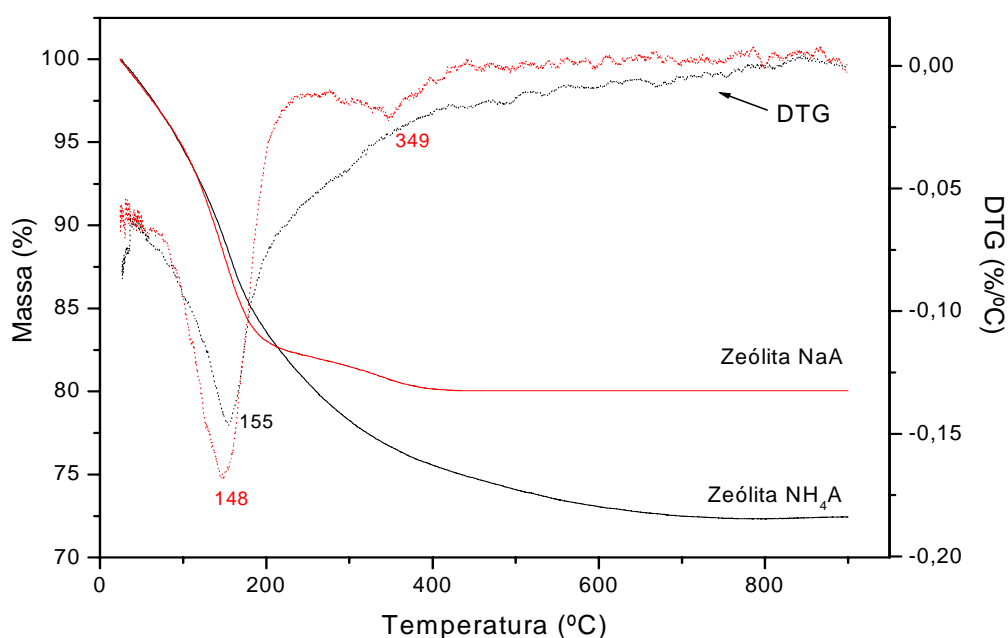


FIGURA 23 - Curvas termogravimétricas da zeólita A na forma sódica e amoniacal, em atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de  $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

As curvas termogravimétricas (Fig. 23) revelam que a zeólita A sofre diferentes perdas de massa dependendo do contra-íon presente em sua estrutura. A fórmula química da célula unitária da zeólita A é  $\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$  [18], o que mostra que a água constitui aproximadamente 22 % da zeólita, em massa. A curva termogravimétrica da zeólita NaA está sujeita à existência de dois eventos, cujos picos da DTG aparecem em 148 °C e em 349 °C. É possível observar que a perda de massa ocorre até aproximadamente 400 °C, onde a curva torna-se estável. A massa eliminada é de quase 20%, o que é compatível com o valor teórico. O fato de haver dois eventos térmicos indica que a água não interage de maneira uniforme com a estrutura, e isto é compatível com a existência de sítios estruturais. Desta forma, a água é eliminada de acordo com a força de interação entre ela e a zeólita. A curva termogravimétrica da zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  mostra uma perda de massa de aproximadamente 28%. Esta é maior que a observada no caso anterior. Caso a troca iônica resultasse na substituição completa dos íons  $\text{Na}^+$  pelos íons  $\text{NH}_4^+$ , a massa de água na estrutura zeolítica seria de quase 23%, enquanto a massa oriunda do íon amônio seria de pouco mais de 10 %. Essa troca não é completa tendo em vista o complexo sistema de poros da zeólita e a localização dos contra-íons no interior dos cristais zeolíticos. Entretanto, esse argumento explica porque ocorre uma perda de massa maior no caso da zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$ , uma combinação de eliminação de amônia e água, diferente da NaA onde toda a perda de massa é atribuída apenas à água.

O uso da análise térmica justifica-se devido à necessidade de se conhecer os parâmetros inerentes à estabilidade térmica do material em estudo. Assim, informações que dizem respeito às temperaturas dos processos de desidroxilação, desamoniação, amorfização e formação de novas fases podem ser obtidas.

As curvas termogravimétricas realizadas em várias razões de aquecimento estão dispostas na Fig. 24.



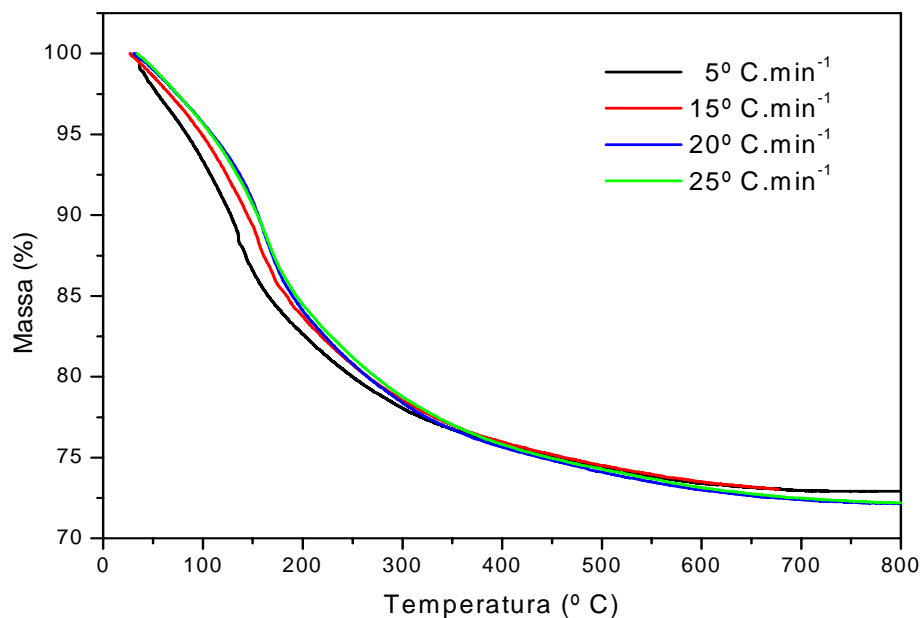


FIGURA 24 - Curvas termogravimétricas da zeólita A na forma amoniacal a várias razões de aquecimento, em atmosfera de nitrogênio.

O conhecimento dos valores de energia de ativação dos processos termodegradativos permite uma análise mais profunda desses. A Fig. 23 mostra as curvas termogravimétricas da zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  em atmosfera inerte. De uma maneira geral, pode-se observar que as curvas deslocam-se para maiores valores de temperaturas. Isto é evidenciado mais claramente na faixa de temperatura que vai de 25 °C até 200 °C, onde a decomposição térmica é mais acentuada. Este deslocamento pode ser explicado da seguinte forma: independentemente da velocidade de aquecimento, a energia adicionada ao sistema, sob forma de calor, será a mesma já que as temperaturas de trabalho são sempre as mesmas. Entretanto, quando uma razão de aquecimento pequena é utilizada essa energia é lançada no sistema em um período de tempo maior, permitindo à zeólita absorver esta energia de forma mais eficiente, o que acarreta em eliminação de massa em temperaturas menores do que se estivesse trabalhando com uma razão de aquecimento maior. Este fenômeno satisfaz a principal condição estabelecida pelo método de Ozawa, permitindo assim a construção do gráfico do logaritmo da razão de aquecimento *versus* o inverso da temperatura absoluta para massas fixas de modo a se obter os valores das energias de ativação para os processos observados.

Em se verificando as temperaturas nas diferentes razões de aquecimento para massas fixas foi construído o gráfico do logaritmo das razões de

aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta. A Fig. 25 mostra o gráfico obtido.

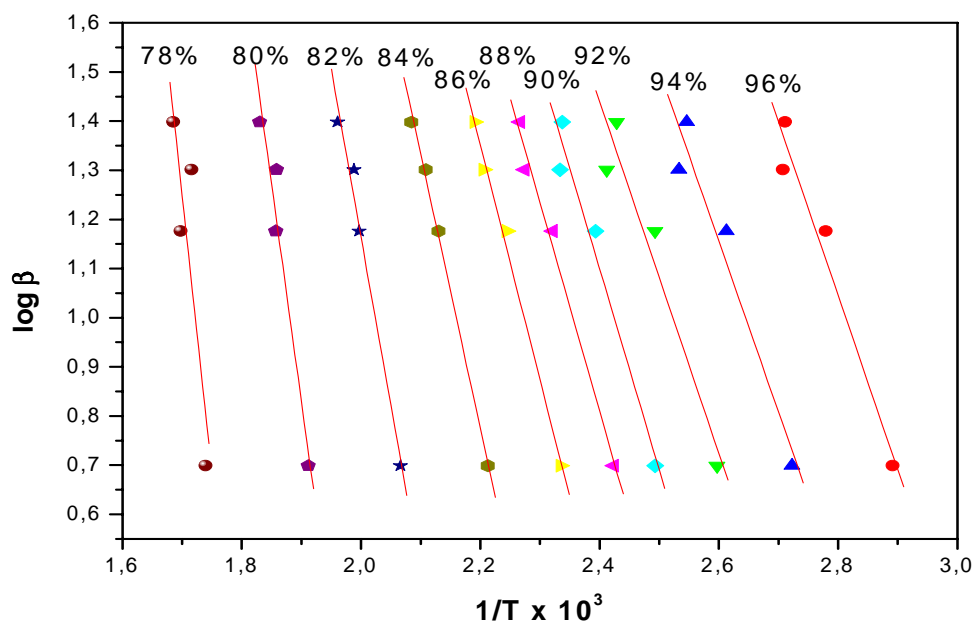


FIGURA 25 - Cálculo da energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita A na forma amoniacal.

O principal resultado oriundo desse gráfico (Fig. 25) é o valor do coeficiente angular (B) das retas obtidas por regressão linear e o fator pré-exponencial. O primeiro indica o valor da energia de ativação dos processos termogravimétricos ocorridos, enquanto o segundo está relacionado com o grau de liberdade dos produtos dessa volatilização.

A inclinação das retas obtidas através da regressão linear dos pontos correspondentes a cada massa residual permitiu o cálculo das energias de ativação para os processos termodegradativos relativos às massas residuais da amostra. Os valores do coeficiente angular destas retas (B), o fator pré-exponencial (A), o coeficiente de correlação (R), o desvio padrão (SD) e a energia de ativação para as massas residuais correspondentes são mostrados na Tab. 6.

Ao recorrer à Tab. 6 observa-se que os valores do coeficiente de correlação (R) estão próximos a  $-1$  (já que a inclinação da reta é negativa) e os valores do desvio padrão (SD) são baixos. Com isso as retas obtidas reproduzem um comportamento compatível com o entendimento tido a partir dos resultados de perda de massa e luminescência de európio.

Tabela 6 - Cálculo da energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita na forma amoniacal.

Massa Residual (%)	B	A	R	SD	Ea (kJ/mol)
96	-3,54	10,96	-0,982	0,0713	64,45
94	-3,48	10,20	-0,973	0,0883	63,31
92	-3,57	10,02	-0,967	0,0973	65,06
90	-4,09	10,91	-0,983	0,0688	74,40
88	-4,25	11,02	-0,994	0,0424	77,41
86	-4,78	11,87	-0,997	0,0299	87,02
84	-5,57	13,03	-0,999	0,0199	101,43
82	-6,84	14,84	-0,992	0,0484	124,50
80	-8,84	17,63	-0,975	0,0847	160,94
78	-11,30	20,46	-0,860	0,1935	205,75

A variação da energia de ativação em função da massa da zeólita pode ser vista na Fig. 26.

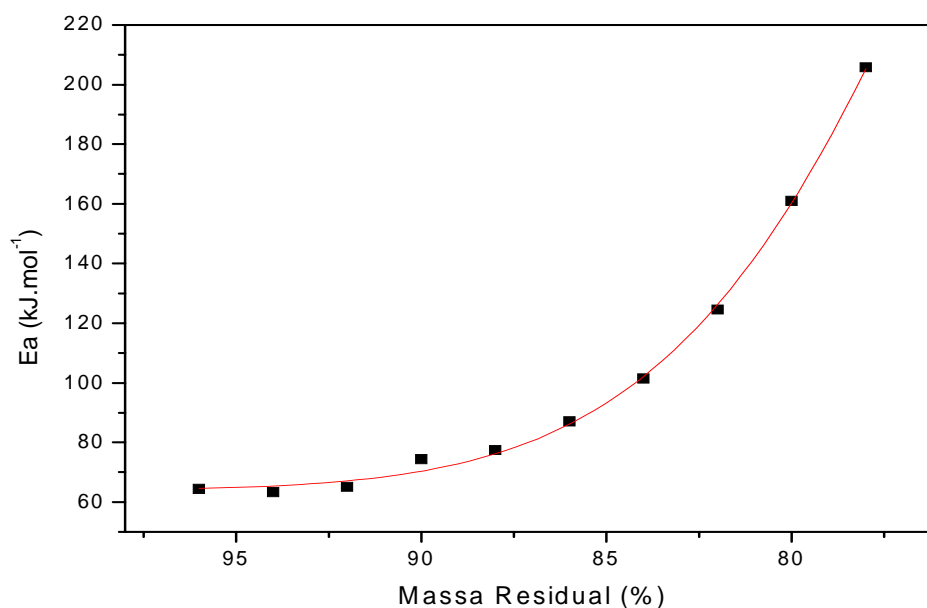


FIGURA 26 - Massa versus energia de ativação para os processos termodegradativos da zeólita A na forma amoniacal.

A Fig. 26, onde a variação da energia de ativação em função da massa residual é mostrada, permite uma avaliação mais criteriosa dos eventos térmicos deste material. Segundo Chandrasekhar e Pramada [19] as perdas de massa da

zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  que ocorrem até  $180\text{ }^\circ\text{C}$  são referentes a saída de água. Já a eliminação de amônia se dá entre  $330\text{ }^\circ\text{C}$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Na média das análises termogravimétricas feitas a várias razões de aquecimento, uma temperatura de  $180\text{ }^\circ\text{C}$  equivale a uma massa residual de algo em torno de 85%. O gráfico da Fig. 26 mostra também que os primeiros 15% de massa volatilizada possuem valores de energia de ativação bastante próximos (variando entre 60 e  $80\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Esses dados são compatíveis com a eliminação de água da zeólita; a água não deve estar tão fortemente ligada à estrutura da zeólita quanto o íon amônio. Este último por sua vez, deve possuir energia de ativação maior, o que se verifica neste mesmo gráfico, com valores crescentes de energia

O resultado das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) realizadas para a zeólita A nas formas sódica e amoniacal está disposto na Fig. 27.

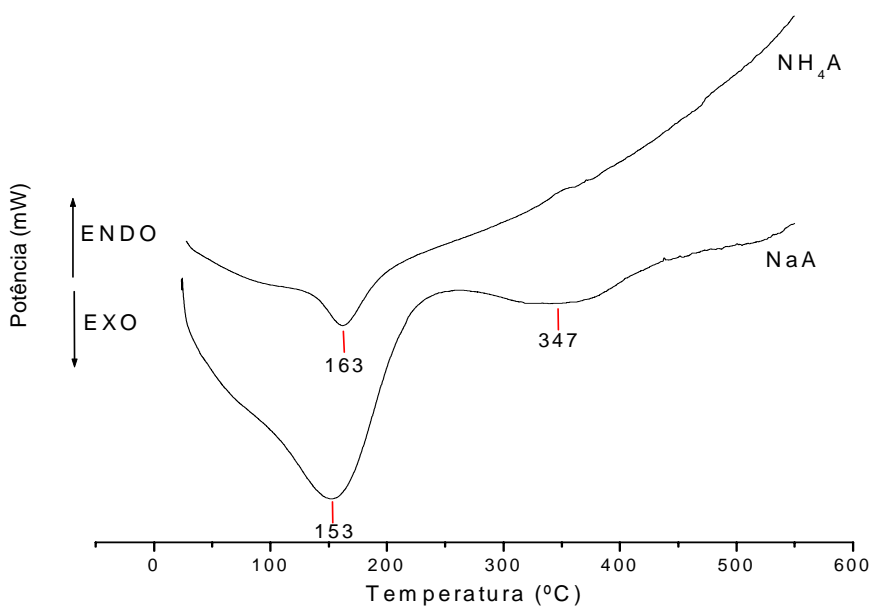


FIGURA 27 – Análises de calorimetria exploratória diferencial da zeólita A nas formas sódica e amoniacal, em atmosfera de nitrogênio.

A zeólita NaA apresenta um evento exotérmico em  $153\text{ }^\circ\text{C}$  e outro em  $347\text{ }^\circ\text{C}$ . Já a zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  apresenta um único evento em  $163\text{ }^\circ\text{C}$ . O número de eventos observados é compatível com os verificados na análise termogravimétrica.

As análises de DSC apresentam resultados que podem ser interpretados nesse mesmo sentido. Eles condizem com os verificados na termogravimetria, ou seja, os gráficos da DSC mostram a existência de dois eventos térmicos principais para a zeólita NaA, referentes à perda de água, e

um para a zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$ , inerente às perdas de água e amônia. Todos estes eventos são exotérmicos.

### 2.2.6. ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES)

A Fig. 28 apresenta o espectro de absorção de raios-X do sistema de partida, o caulim branco, e os espectros das amostras obtidas após os diferentes tratamentos.

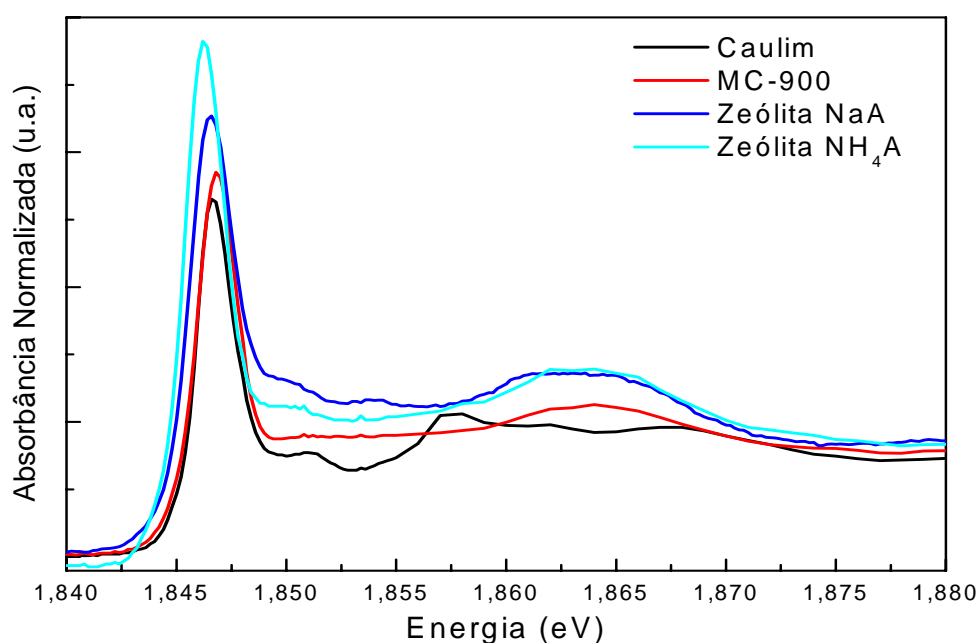


FIGURA 28 – Espectros de absorção de raios-X na borda do Si do caulim, metacaulim-900 e da zeólita A nas formas sódica e amoniacal.

Uma análise preliminar dos espectros de absorção de raios-X revela que há uma mudança substancial no caulim branco com os tratamentos hidrotérmicos. Estas mudanças na vizinhança dos átomos de Si podem ser divididas em três etapas. Na primeira, com o tratamento térmico em 900 °C (MC-900), o caulim branco é muito alterado. Na segunda etapa, para obtenção da zeólita, o espectro apresenta pequenas modificações em comparação aos anteriores. Por último, no processo de troca iônica, há uma pequena alteração espectral em comparação ao espectro da zeólita.

### 2.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram obtidas diversas micrografias em diferentes regiões e com diferentes ampliações.

Todas as micrografias mostram que os cristais formados apresentam simetria cúbica além de estarem distribuídos de maneira uniforme. As micrografias da zeólita NaA que apresentaram melhor resolução são mostradas nas Fig. 29 e 30. A Fig. 29 apresenta uma imagem com ampliação de 5.000 vezes, permitindo uma visão geral dos cristais sintetizados, onde se verifica elevado grau de cristalização e uniformidade nos tamanhos dos cristais.

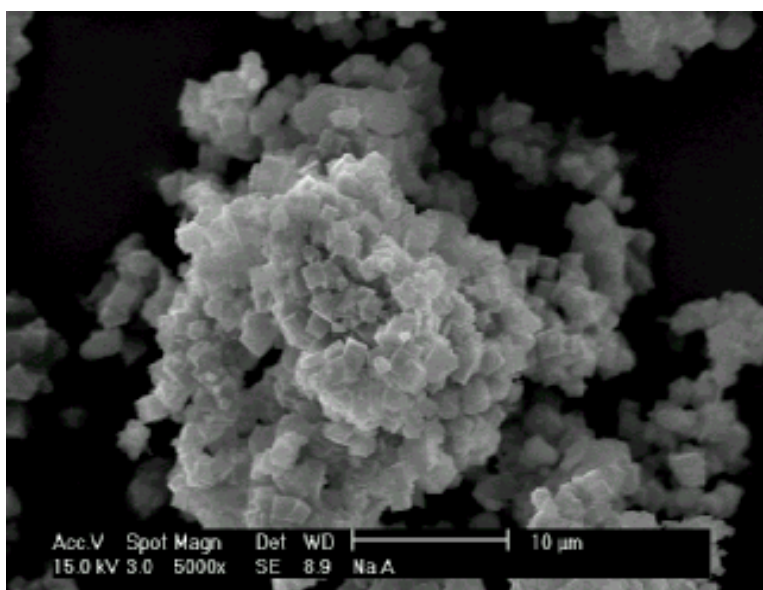


FIGURA 29- Micrografia da zeólita NaA com ampliação de 5.000 vezes.

A Fig. 30 mostra uma micrografia da zeólita NaA com ampliação de 20.000 vezes. Esta imagem permite uma melhor visualização dos cristais da zeólita em estudo, mostrando que embora alguns cristais possuam tamanhos diferentes eles estão na mesma ordem de grandeza. É possível observar ainda que eles apresentam forma cúbica, conforme mencionado anteriormente, além de apresentarem faces lisas, com uma ou outra incrustação.

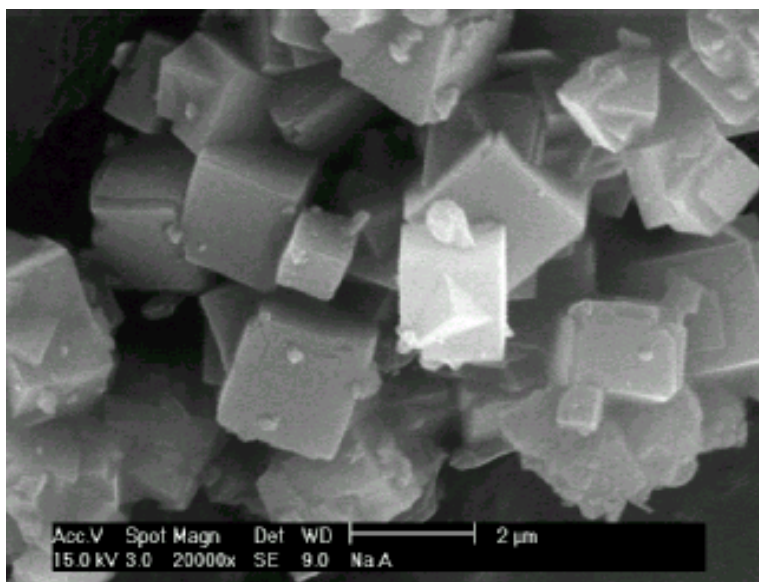


FIGURA 30 – Micrografia eletrônica de varredura da zeólita NaA com ampliação de 20.000 vezes.

A boa definição e a alta intensidade dos picos observados no difratograma de raios-X são indicadores de que a zeólita sintetizada apresenta elevado grau de cristalinidade. Esta cristalinidade pôde ser visualmente observada a partir dos resultados obtidos das análises de microscopia eletrônica de varredura que mostraram nitidamente os cristais da zeólita NaA. Devido à metalização feita com ouro, foi possível obter imagens da zeólita com ampliações de até 20.000 vezes, já que a zeólita apresenta baixa condutividade e esta é requisito fundamental para se obter altas ampliações. Nessas micrografias a morfologia cúbica do material é facilmente verificada, o que condiz com o verificado na literatura [16, 19-22].

Os resultados de EDX (Tab. 7) apresentam uma estimativa da constituição química da zeólita NaA, onde é possível estabelecer uma relação da razão Si : Al de aproximadamente 1. Este dado é compatível com o verificado na literatura [1, 2, 23], uma vez que esta relação é a menor possível.

Tabela 7 – Análise química da zeólita NaA por energia dispersiva de raios-X (EDX).

Elemento	Massa %	Mol %
O	63,23	73,66
Na	10,93	8,84
Al	12,68	8,76
Si	13,16	8,73
Total	100,00	100,00

### 2.2.8. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Os resultados da análise de distribuição granulométrica são apresentados no gráfico a seguir:

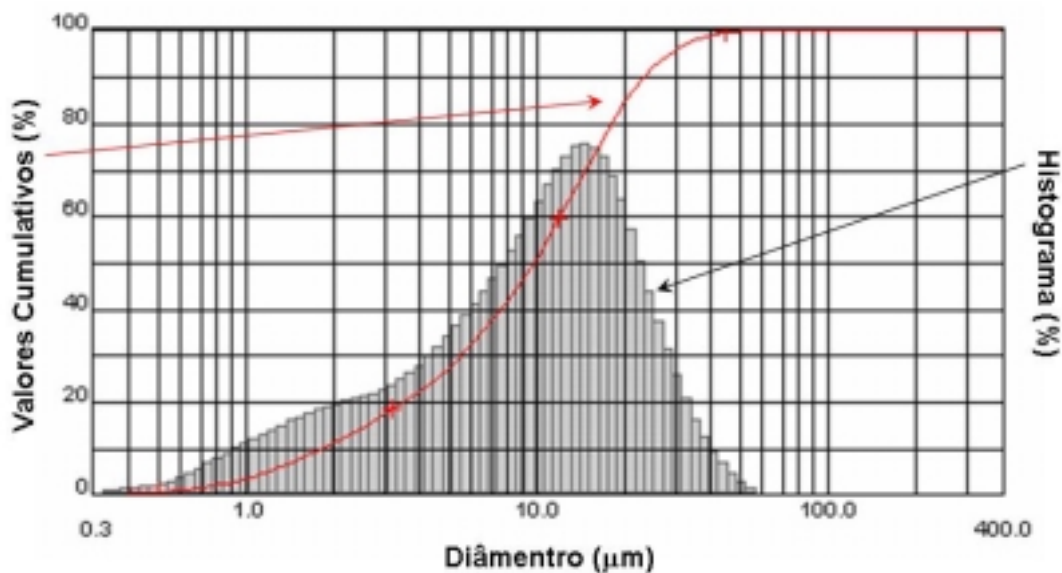


FIGURA 31 – Distribuição Granulométrica da Zeólita NaA.

A curva da distribuição granulométrica (em vermelho) indica a soma do número de partículas, em porcentagem, referentes a cada tamanho de partícula. A análise desta curva aponta a existência de dois pontos representativos: o primeiro em aproximadamente 3 µm, e o segundo em torno de 12 µm. Estes valores indicam os tamanhos médios das partículas.



Um exame mais acurado desta análise pode ser feito mediante comparação com os dados de microscopia eletrônica de varredura, dispostos nas Fig. 29 e 30. Nas micrografias é possível observar que o tamanho dos cubos se dá em torno de 3  $\mu\text{m}$ , o que condiz perfeitamente com o observado na Fig. 31. O segundo valor de tamanho médio, por outro lado, parece não indicar necessariamente o tamanho de partícula, mas aglomerados formados por estes cubos, fato este que pode perfeitamente ser explicado pela resolução da técnica empregada, uma vez que esta usa um *laser* que não possui energia suficiente para além da superfície do cristal ou agregado de cristais.

Embora os dados apresentados pela distribuição granulométrica e pela microscopia eletrônica de varredura sejam concordantes, eles mostram apenas resultados superficiais. O tamanho de partícula calculado através do refinamento da difração de raios-X apresenta-se na ordem de nanômetros, bem abaixo portanto do verificado nas duas técnicas mencionadas acima. Isto se deve ao fato de a energia dos raios-X ser muito superior àquelas das demais técnicas utilizadas, fazendo com que o tamanho verificado do cristal seja exatamente o menor valor possível, livre de interferências devido a aglomeração. Segundo Itoh e Sugimoto [24] o fato de determinados materiais apresentarem-se em formas bem definidas não é fator preponderante para se determinar se é esta a partícula propriamente dita ou se são aglomerados de unidades ainda menores. O que vai prevalecer é a técnica utilizada, ou seja, quanto maior a resolução mais certeza teremos sobre o tamanho real das partículas. Neste caso, a difração de raios-X é de longe a técnica mais precisa e fornece, portanto os dados mais precisos. A utilização de microscopia eletrônica de transmissão, provavelmente apontaria para resultados próximos aos verificados na difração de raios-X.

O histograma que também aparece na Fig. 31 fornece uma outra informação importante: a distribuição da população de grãos. Percebe-se que prevalece a quantidade de partículas de maior tamanho. Isto provavelmente ocorre devido as aglomerações de cristais zeolíticos.

#### 2.2.9. LUMINESCÊNCIA

A precisa localização dos sítios ácidos é um requisito fundamental para uma melhor compreensão das propriedades de uma zeólita. Uma forma pela qual é

possível determinar o local onde estão situados seus contra-íons (os quais originam grande parte dos sítios ácidos) é através da substituição destes pelo íon európio, um metal facilmente excitável, que pode ser uma sonda útil para obtenção de informações sobre o micro ambiente hidratado das zeólitas [25].

A Fig. 32 mostra o espectro de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  incorporado na zeólita A.

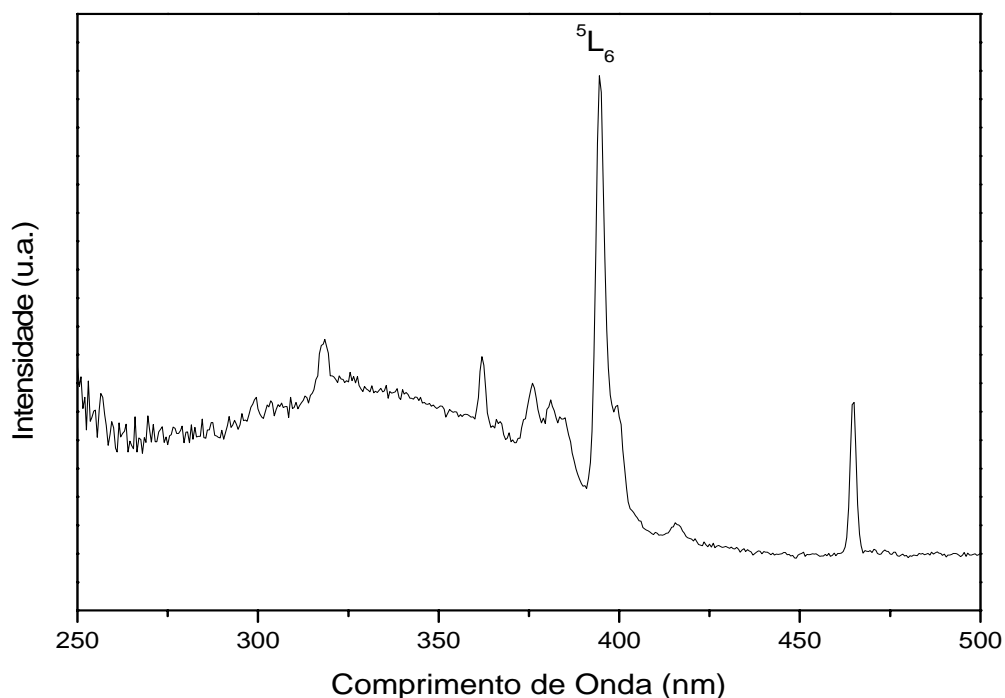


FIGURA 32 – Espectro de Excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  na zeólita A.

A Fig. 33 mostra o espectro de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  na zeólita A. Nele pode-se observar a presença de bandas em 579,2 nm ( ${}^5D_0 - {}^7F_0$ ), 592,4 nm ( ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ), 614,4 nm ( ${}^5D_0 - {}^7F_2$ ), 648,8 nm ( ${}^5D_0 - {}^7F_3$ ), e 697,6 nm e ( ${}^5D_0 - {}^7F_4$ ).

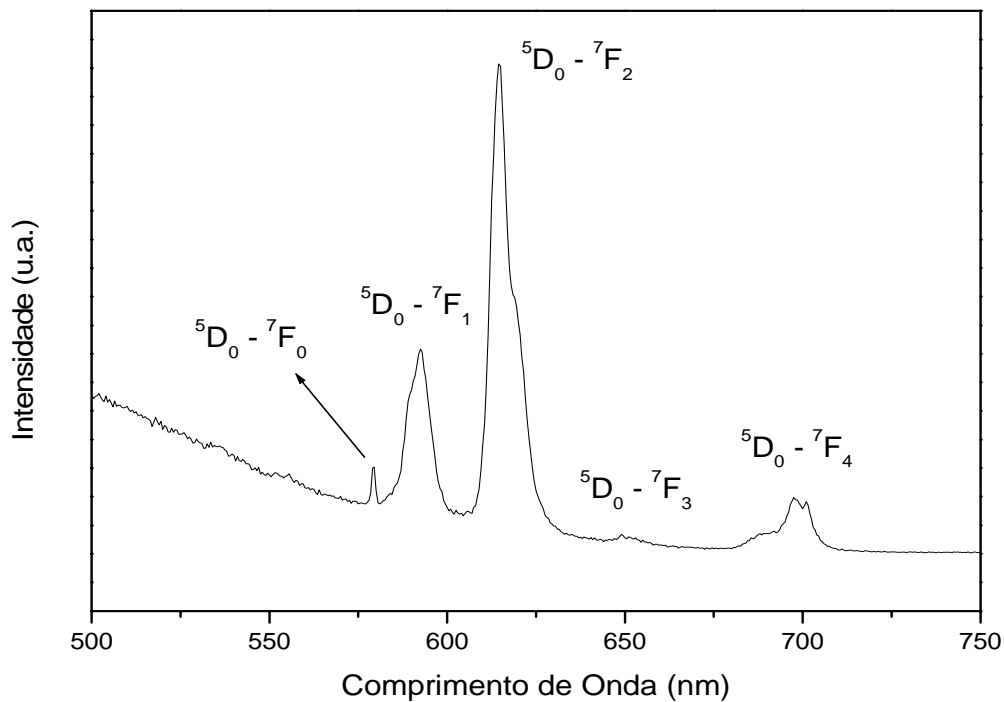


FIGURA 33 – Espectro de Emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  na zeólita A.

O alargamento das bandas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  indica a não homogeneidade dos sítios nos quais o referido íon se encontra.

A Curva de decaimento do  $\text{Eu}^{3+}$  encontra-se na Fig. 34.

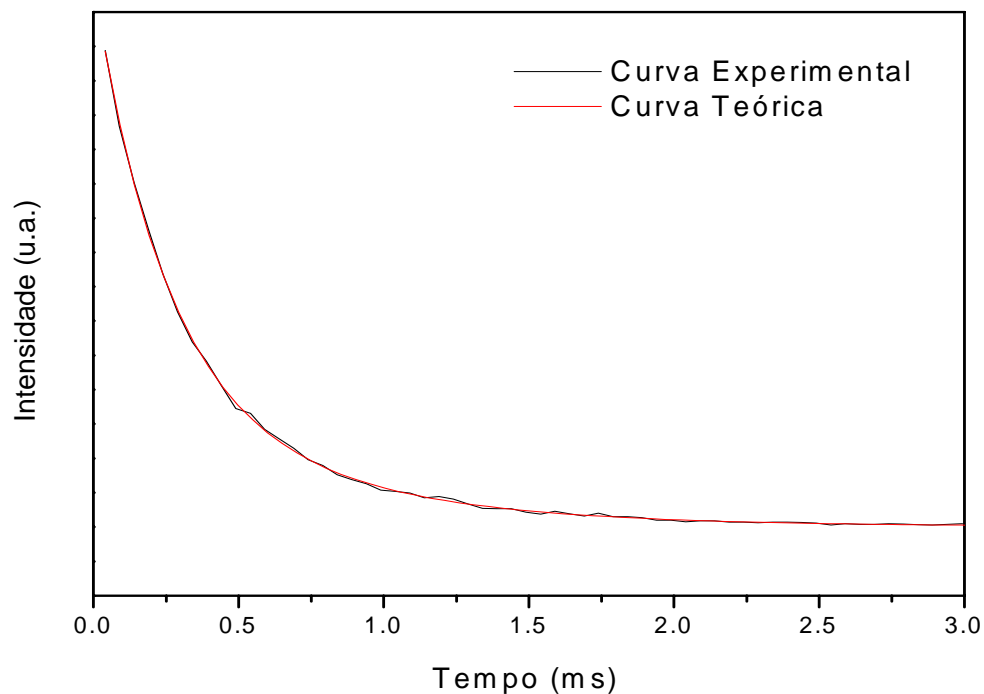


FIGURA 34 – Curva de decaimento do  $\text{Eu}^{3+}$  na zeólita A (394,5 – 614 nm).

No caso da curva de decaimento do  $\text{Eu}^{3+}$ , o melhor ajuste foi para uma função biexponencial. Isto é um indicativo que há dois centros emissores de európio.

Tais observações concordam também com a especiação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  via fluorescência, cujos tempos de vida da emissão, que foram 0,25 e 0,66 milisegundos, indicam que ao redor do íon ainda temos moléculas de água e grupos  $-\text{OH}$ , os quais proporcionam decaimentos não-radiativos através de mecanismos vibracionais da água e da hidroxila. Esses diferentes sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  também podem ser vistos nos espectros de emissão, através do alargamento das bandas de emissão, que indica a não homogeneidade dos sítios.

A presença da banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  é um indicativo de que o íon não está localizado em um centro simétrico, provavelmente ele está ligado (adsorvido) na superfície e do outro lado moléculas de água ou grupos  $-\text{OH}$  ou mesmo o ânion do sal de  $\text{Eu}^+$ .

### 2.3 CONCLUSÕES

O processo de síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir do caulim mostrou-se adequado, revelando elevada eficiência, apresentando um produto com alto grau de cristalinidade e livre de impurezas conforme indicado nos difratogramas de raios-X e nas imagens dos seus cristais obtidos nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Através do refinamento dos dados da difração de raios-X da zeólita A na forma sódica (método Rietveld), pôde-se comprovar a existência de uma única fase cristalográfica e se calcular o tamanho de partícula deste material. Vale salientar que tais informações não poderiam ser obtidas pela mera comparação entre o difratograma da amostra e o padrão, uma vez que este procedimento, ao contrário do refinamento, não fornece nenhuma informação quantitativa.

A partir das análises de absorção da região do infravermelho, concluiu-se que o procedimento de troca iônica da zeólita NaA para se obter a zeólita  $\text{NH}_4\text{A}$  foi realizado com sucesso, embora análises quantitativas indiquem uma troca iônica parcial, bem como se pôde correlacionar as bandas de absorção verificadas com as propriedades estruturais, as quais foram condizentes com os resultados de difração de raios-X. A análise térmica da zeólita A nas formas sódica e amoniacal indicou que

a água retida na estrutura deste material é eliminada em temperaturas inferiores às verificadas para a exclusão de amônia, mostrando que tais compostos interagem de forma distinta com a estrutura zeolítica, reforçando os resultados provenientes das análises de fluorescência.

## 2.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A. e Ruiz, J.C., *Síntesis de zeólita 4A a partir de arcillas españolas y sus minerales*. Anales de Química, 1987. **84**: p. 366-373.
2. Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A. e Ruiz, J.C., *Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1988. **27**: p. 1291-1296.
3. Lucas, A., Uguina, M.A., Covián, I. e Rodríguez, L., *Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992. **31**: p. 2134-3140.
4. Rietveld, H.M., Acta Crystallog., 1967. **22**: p. 151.
5. Young, R.A., *DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers*. J. Appl. Cryst., 1995. **28**: p. 366-367.
6. Azároff, L.V., *Elements of x-ray crystallography*. 1968, New York: McGraw-Hill Book Company.
7. Caglioti, M.J., Paoletti, A. e Ricci, F.P., Nucl. Instrm. Methods, 1958. **35**: p. 223.
8. Chandrasekhar, S. e Pramada, P.N., *Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin*. Journal of Porous Materials, 1999. **6**: p. 283-297.
9. Ozawa, T., Bull Chem. Jpn., 1981. **38**: p. 1881.
10. Nassar, E.J., Serra, O.A. e Sousa-Aguiar, E.F., *Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita Y: influência do tempo de reação*. Quim. Nova, 1998. **21**(2): p. 121-124.
11. Serra, O.A., Nassar, E.J., Zapparolli, G. e Rosa, I.L.V., *Photophysical properties of Ce<sup>3+</sup>:Wb<sup>3+</sup> supported on silicas and zeolites*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **225**: p. 63-65.
12. Luz, A.B., *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. 1995, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
13. Huang, Y. e Jiang, Z., *Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A*. Microporous Materials, 1997. **12**: p. 341-345.
14. Iyer, K.A. e Singer, S.J., *Local-mode analyses of complex vibrations: zeolite-A*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 12679-12686.

15. Selim, M.M. e El-Maksoud, I.H.A., *Hydrogenation of edible oil over zeolite prepared from local kaolin*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **74**: p. 79-85.
16. Yamada, H., Yokoyama, S., Watanabe, Y., Uno, H. e Tamura, K., *Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**: p. 394-398.
17. Godin, A.C., *Obtenção da zeólita analcima em condições hidrotérmicas utilizando caulim branco natural e uso como suporte na condensação do extrato bruto da Ipomoea batatas (L) Lam*. Dissertação de Mestrado. 2000, Universidade Federal do Ceará: Fortaleza.
18. Gramlich, V. e Meier, Z., *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, 1971. **133**: p. 134.
19. Chandrasekhar, S. e Pramada, P.N., *Sintering behaviour of ammonium exchanged low silica zeolites synthesised by two different routs*. Ceramics International, 2001. **27**: p. 351-361.
20. Warzywoda, J., Baç, N., Jansen, J.C. e Sacco Jr., A., *Growth of zeolites A and X in low earth orbit*. Journal of Crystal Growth, 2000. **220**: p. 140-149.
21. Park, J.P., Kim, B.C., Park, S.S. e Park, H.C., *Convencional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolim*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**: p. 531-533.
22. Round, C.I., Hill, S.J., Latham, K. e Williams, C.D., *The crystal morfology of zeolite A. The effects of the source of the reagents*. Microporous Materials, 1997. **11**: p. 213-225.
23. Boukadir, D., Bettahar, N. e Derriche, Z., *Etude de la synthese des zeolites 4A a partir de produits naturels*. Ann. Chim. Sci. Mat., 2002. **227**(4): p. 1-13.
24. Itoh, H. e Sugimoto, T., *Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **265**: p. 283-295.
25. Nakamura, Y., Hasaegawa, M. e Katsuki, K., *Microenvironments in faujasite-type Fe-Al zeolites probed by europium luminescence*. Chemistry Letters, 2005. **34**: p. 490-491.

## CAPÍTULO III – ABRANDAMENTO DE ÁGUA DURA

O presente capítulo tem como finalidade apresentar um breve estudo sobre a atividade da zeólita NaA como abrandador de águas duras. Não há aqui a intenção de produzir um texto extenso, haja vista a existência de inúmeras aplicações para este tipo de zeólita. No entanto, objetiva-se demonstrar de forma clara e concisa que a zeólita NaA aparece como um material extremamente promissor como trocador iônico na remoção da dureza de águas, tendo em vista o elevado potencial da zeólita NaA como trocador iônico e o custo de produção relativamente baixo deste material.

### 3.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O estudo da capacidade de troca catiônica da zeólita NaA de íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{Ca}^{2+}$  foi realizado levando-se em consideração a influência de fatores tais como: a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ , o tempo de contato da zeólita com a solução de água dura, o pH, a relação massa da zeólita/concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e a capacidade de reutilização da zeólita.

Soluções contendo íons  $\text{Ca}^{+2}$  foram preparadas de modo a se obter concentrações correspondentes desde água bastante dura até água muito dura.

Para a determinação da concentração das soluções em estudo, utilizou-se fotometria de chama, equipamento marca Analyser modelo 910. A curva de calibração foi preparada com soluções de Ca cujas concentrações encontravam-se dentro da faixa de estudo.

Ressalta-se neste ponto que embora as águas duras sejam compostas majoritariamente por íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , julgou-se oportuno realizar este estudo levando-se em consideração apenas a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Dois fatores foram determinantes para esta escolha. O primeiro faz referência ao imenso número de análises a serem realizadas, uma vez que diversos fatores que poderiam vir a influenciar a eficiência da zeólita neste tipo de aplicação foram estudados. O segundo diz respeito às pequenas quantidades de soluções para pequenas quantidades de zeólita utilizadas, pois se realizássemos titulações

complexiométricas necessitaríamos de volumes relativamente elevados. Desta forma, o uso da fotometria de chama é perfeitamente justificável.

### 3.1.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca

Alíquotas de 20 mL de soluções contendo 87, 92, 99, 111 e 120 ppm de Ca (água bastante dura – muito dura) foram colocadas em tubos plásticos separados. A cada tubo, foi adicionado 50 mg da zeólita A na forma sódica. Este sistema foi submetido a agitação mecânica por 1 h. Em seguida, permaneceram em repouso por mais 1 h de modo a permitir que o sistema atingisse equilíbrio. Cada solução foi filtrada usando papel de filtro e, logo após, as concentrações de Ca foram determinadas por fotometria de chama.

### 3.1.2 EFEITO DO TEMPO

Alíquotas de 20 mL da solução contendo 87 ppm de Ca (água bastante dura) foram transferidas para 6 tubos plásticos. A cada tubo foi adicionado 50 mg da zeólita NaA. Os recipientes, devidamente tampados, foram submetidos à agitação mecânica por períodos diferentes, variando de 1 a 24 h. Após este procedimento, cada tubo permaneceu em repouso por 1 h. As soluções foram, então, filtradas e analisadas por fotometria de chama.

### 3.1.3 EFEITO DO pH

A 7 tubos plásticos, os quais continham 50 mg da zeólita NaA, foram adicionadas alíquotas de 20 mL de solução 87 ppm de Ca. Estas soluções tiveram o pH ajustados para 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12 com soluções diluídas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. O sistema foi então submetido a agitação horizontal por 1 h, permanecendo em repouso por mais 1 h. Logo após, as soluções foram filtradas e analisadas por fotometria de chama.



### 3.1.4 ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS REAIS

A 3 tubos plásticos, os quais continham 50 mg da zeólita NaA, foram adicionadas alíquotas de 20 mL de amostras de água recolhidas da torneira (amostra 1) e de poços artesianos (amostras 2 e 3).

### 3.1.5 EFEITO DA MASSA DE ZEÓLITA

A 6 tubos plásticos foram transferidos 5, 10, 20, 50, 80 e 100 mg da zeólita NaA. Uma alíquota de 20 mL de solução 87 ppm de Ca foi adicionada em cada tubo. Este sistema foi submetido a agitação horizontal por 1 h, seguida de 1 h de repouso. As soluções foram, então, filtradas e analisadas por fotometria de chama.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico mostrado na Fig. 35 apresenta a curva padrão de calibração para soluções de  $\text{Ca}^{2+}$ . Nele é possível observar um coeficiente de correlação de 0,995, valor este que indica condição satisfatória para análise.

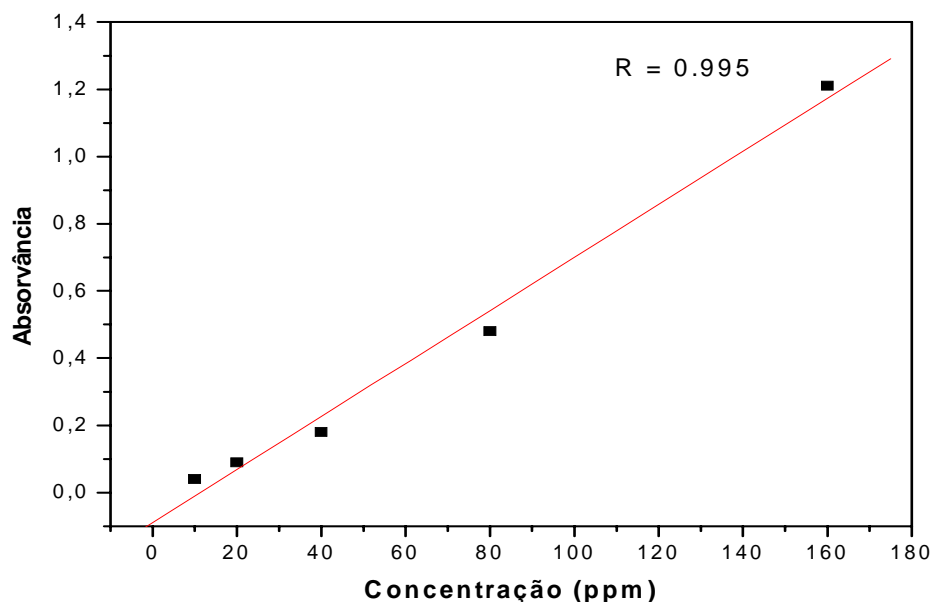


FIGURA 35 – Curva Padrão para determinação por fotometria de chama do Cálcio.

### 3.2.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Ca

A Fig. 36 mostra o efeito da concentração de cálcio sobre a eficiência da troca catiônica com os íons  $\text{Na}^+$  da zeólita A.

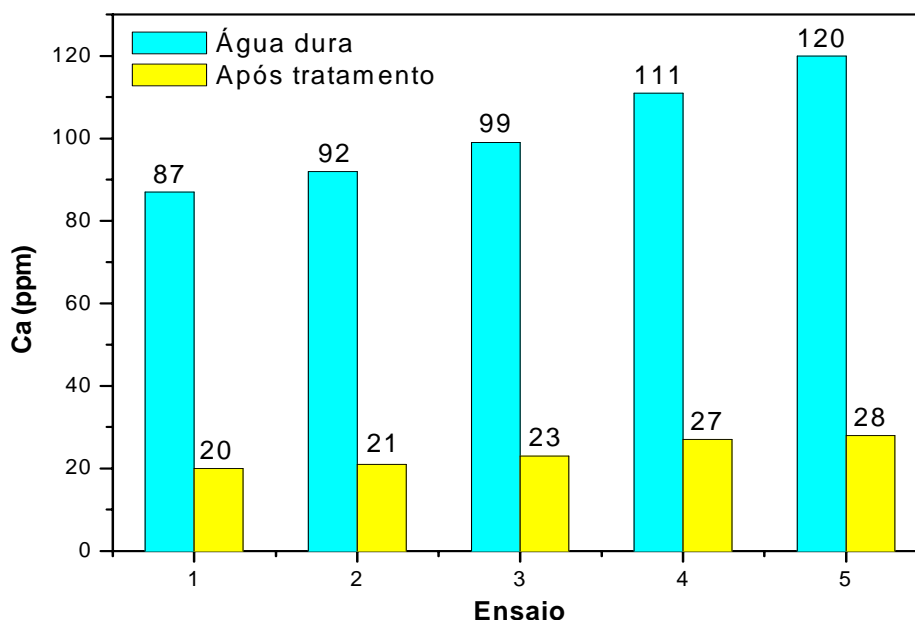


FIGURA 36 – Efeito da concentração de Ca no abrandamento de água dura com a zeólita NaA.

Em azul estão representados os valores da concentração de cálcio. Estes valores correspondem a soluções cuja dureza abrange uma faixa que vai desde água bastante dura (87 ppm) até água muito dura (120 ppm). A forma pela qual se chegou a tais valores merece uma explicação mais detalhada:

De acordo com o que foi mencionado no item 1.3, a classificação da água quanto à dureza é feita usando-se graus alemães ( $^{\circ}\text{dH}$ ). Cada grau equivale a 10 ppm de  $\text{CaO}$ . Conforme pode ser observado na Tab. 3, a faixa de concentração correspondente à água bastante dura se dá a partir de 18  $^{\circ}\text{dH}$ , ou seja, uma concentração equivalente a 180 ppm de  $\text{CaO}$ . Se considerarmos a concentração em termos de íons  $\text{Ca}^{2+}$  teremos uma concentração de aproximadamente 129 ppm. Em amostras naturais a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  gira em torno de dois terços da concentração total de sais [1], enquanto que a concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  vem em segundo lugar. Desta forma, as soluções a serem analisadas foram preparadas de

forma a se obter concentração  $\text{Ca}^{2+}$  compatíveis com estas observações.

Nestes ensaios, foram utilizados 20 mL de cada solução juntos a 50 mg da zeólita. Após uma hora de agitação mecânica, a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  foi determinada para cada solução. Os resultados obtidos encontram-se representados nas colunas amarelas da Fig. 35.

Estes resultados mostram que a zeólita NaA reduziu a dureza das soluções apresentadas em aproximadamente 76 %. A concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  parece não exercer influência significativa sobre a eficiência da zeólita NaA, muito embora a faixa de concentração não seja muito extensa.

### 3.2.2 EFEITO DO TEMPO

O efeito do tempo sobre a eficiência da zeólita NaA no abrandamento é mostrado na Fig. 37.

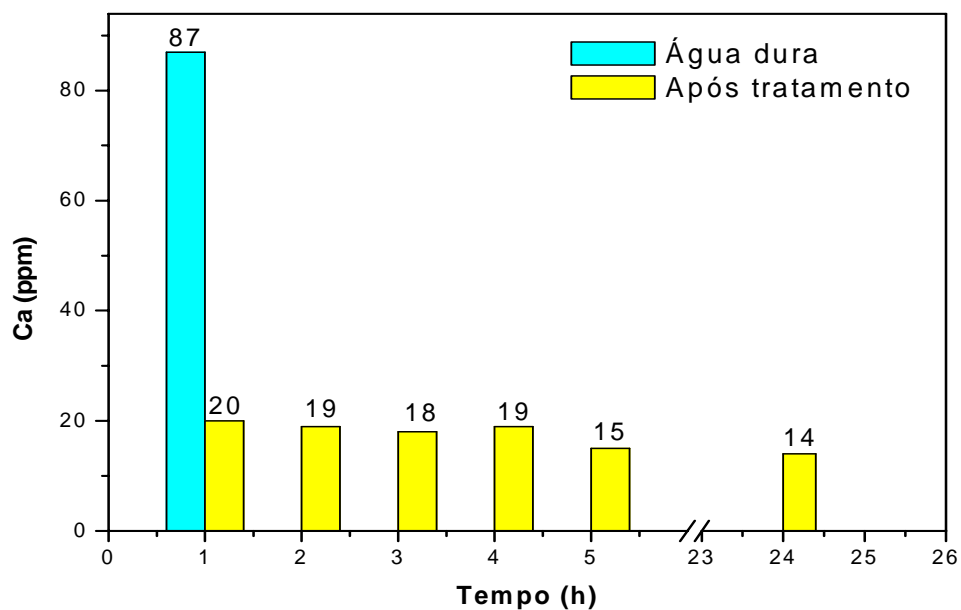


FIGURA 37 – Efeito do tempo no abrandamento de água dura com a zeólita NaA.

De acordo com o gráfico da Fig. 37 não são observadas variações significativas nas quatro primeiras horas. A eficiência da zeólita permanece em torno de 77 %. A partir da quinta hora de análise, verifica-se um aumento nesta eficiência,

que passa a ser de 83 %. Depois disso, praticamente não são mais observadas variações.

Estes resultados sugerem que, para este tipo de aplicação, não se faz necessário utilizar tempos elevados uma vez que a troca entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  da água é feita rapidamente pelos íons  $\text{Na}^+$  da zeólita. Isso é especialmente interessante para uso em detergentes, os quais requerem que a troca iônica ocorra em um curto período [2, 3].

### 3.2.3 EFEITO DO pH

A Fig. 38 mostra a influência do pH sobre a eficiência da zeólita A. Neste estudo foram considerados pHs 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12 de forma a abranger uma faixa ampla. Valores de pHs mais extremos não foram utilizados de modo a evitar danos ao equipamento do fotômetro de chama.

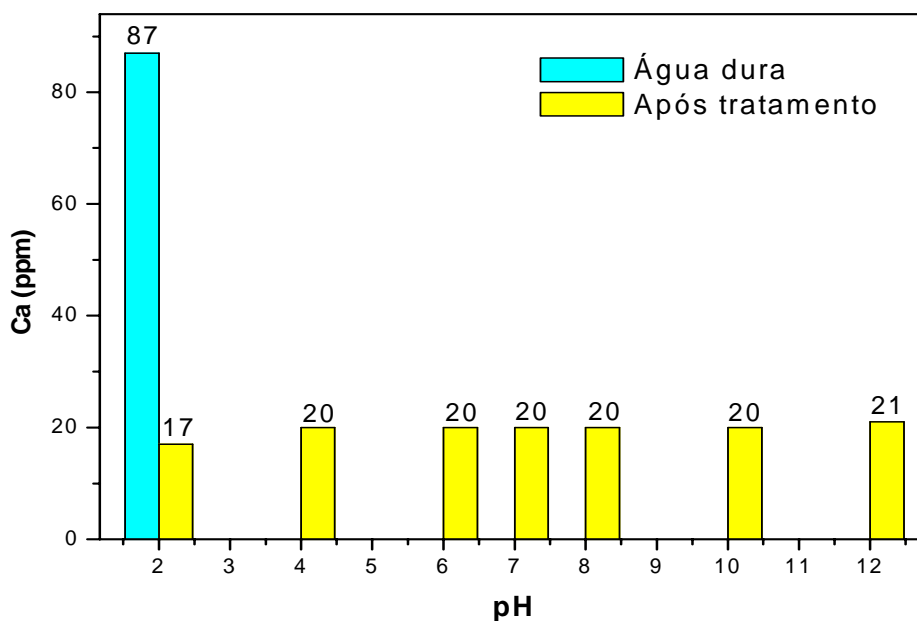


FIGURA 38 – Efeito do pH no abrandamento de água dura com a zeólita NaA.

Percebe-se que o pH praticamente não surtiu efeito sobre a atividade da zeólita. Contudo, verifica-se que em meio muito ácido (pH = 2), a eficiência da zeólita foi ligeiramente melhorada.

### 3.2.4 ABRANDAMENTO DE AMOSTRAS REAIS

Os resultados obtidos no abrandamento de amostras coletadas na torneira e de poços artesianos estão dispostos na Fig. 39.

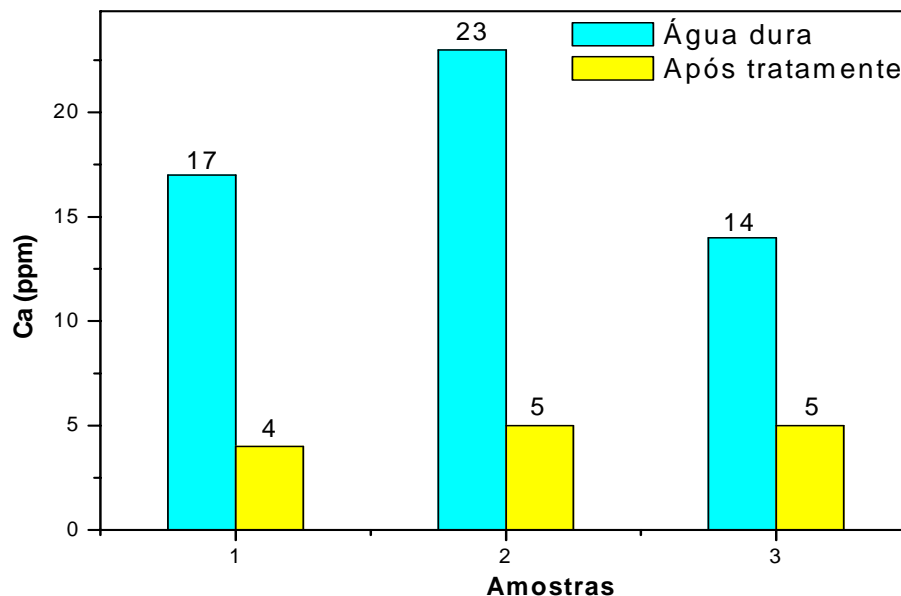


FIGURA 39 – Abrandamento de amostras reais.

A escolha de águas oriundas de poços artesianos deve-se ao fato delas, geralmente, possuírem elevadas concentrações salinas, em especial sais de cálcio e magnésio. Estas amostras, entretanto não apresentaram dureza elevada.

De acordo com o gráfico mostrado na Fig. 38, embora as amostras possuam diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ , não se verifica variação significativa nas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  após o abrandamento,

### 3.2.5 EFEITO DA MASSA DE ZEÓLITA

A análise do efeito da massa de zeólita utilizada é essencial para se determinar qual a quantidade ideal de zeólita a ser utilizada de modo a se obter o melhor rendimento.

A Fig. 40 mostra os resultados obtidos neste estudo.

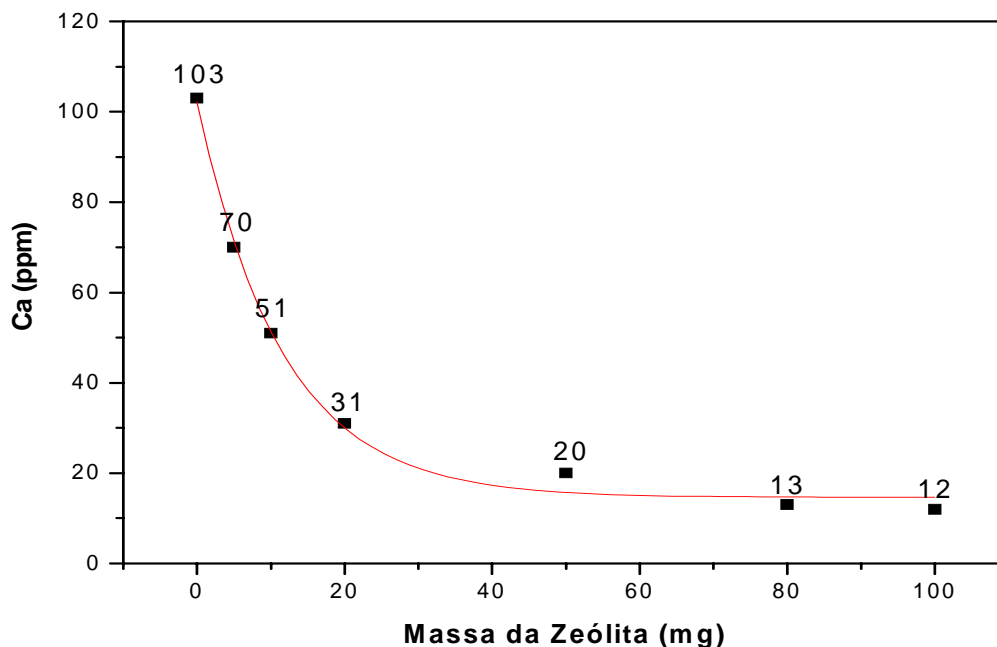


FIGURA 40 – Efeito da quantidade de zeólita NaA no abrandamento de água dura.

A quantidade zero de zeólita equivale à solução padrão. De acordo com o gráfico, a eficiência da zeólita aumenta consideravelmente com o aumento de sua massa. O comportamento da curva sugere que este aumento na eficiência, no entanto, atinge um limite, ou seja, a partir de aproximadamente 50 mg de zeólita praticamente não se observa aumento no desempenho da zeólita.

### 3.3 CONCLUSÕES

O uso da fotometria de chama mostrou-se bastante eficaz no estudo do abrandamento de águas duras mediante tratamento com a zeólita NaA.

As análises mostraram que a eficácia da zeólita no abrandamento de soluções com diferentes concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  não sofreu variação significativa, respeitado a faixa de concentrações estudadas.

Verificou-se ainda que o efeito do tempo na troca iônica que promove a remoção da dureza da água é pouco significativo, já que melhores rendimentos demandam bastante tempo.

O aumento da eficiência da zeólita NaA no abrandamento de soluções com diferentes valores de pH só é observado para valores muito ácidos, sendo que nos demais pH's não se verificou variações significativas.

Finalmente, verificou-se que o aumento da eficiência da zeólita no abrandamento com o aumento de massa da mesma ocorre até um determinado limite.

### 3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shreve, R.N. e Brink Jr., J.A., *Indústrias de Processos Químicos*. 4ª ed. 1977, Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A.
2. Costa, E., Lucas, A., Uguina, M.A. e Ruiz, J.C., *Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1988. **27**: p. 1291-1296.
3. Lucas, A., Uguina, M.A., Covián, I. e Rodríguez, L., *Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents*. Ind. Eng. Chem. Res., 1992. **31**: p. 2134-3140.