



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO Á PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

SÍNTESE DE ZEÓLITAS (TIPO A) DOPADAS COM Fe^{3+} e/ou Co^{2+}

JACKIELINE SOUZA VERAS LIMA

Bolsista CNPq

Manaus – AM

DEZEMBRO/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0041/2008

SÍNTESE DE ZEÓLITAS (TIPO A) DOPADAS COM Fe^{3+} e/ou Co^{2+}

JACKIELINE SOUZA VERAS LIMA

Bolsista CNPq

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO

Orientador

Manaus – AM

DEZEMBRO/2009

RESUMO

As zeólitas são materiais tecnologicamente importantes e que encontram aplicação em uma série de processos químicos. As zeólitas, por definição, são compostos constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , conectados entre si pelos átomos de oxigênio nos vértices. A substituição de Al^{3+} por Si^{4+} gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada pela presença de cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , H^+ etc.) assegurando a estabilidade do sólido. A zeólita do tipo A, com o íon Na^+ como cátion trocável (zeólita NaA), que possui fórmula geral $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas e alta capacidade de troca catiônica. É facilmente sintetizada com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrômetros de tamanho. Os materiais zeolíticos são passíveis de introdução de outros cátions ou grupos funcionais através de variados processos de modificação, melhorando substancialmente sua atividade e seletividade na remoção de uma ampla gama de substâncias. As trocas catiônicas em zeólitas têm apresentado em geral um aumento da atividade catalítica dependendo de seu uso. Por outro lado, sínteses de zeólitas com cátions dopantes como Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ ou Ru^{3+} vêm demonstrando resultados promissores como adsorventes de NO_x ou CO . Essa propriedade é altamente potencializada devido à variação da relação Si/Al influenciada pela presença dos cátions dopantes de diferentes números de oxidação e tamanhos conferindo canais e cavidades de tamanho definidos. Neste trabalho foi proposto sintetizar zeólitas (tipo A), utilizando caulinita natural como matéria-prima, com cátion dopante de Co^{2+} substituindo parcial ou totalmente os íons Na^+ . E caracterizar essa zeólita mediante difração de raios X e espectroscopia no Infravermelho.

Palavras-Chave: Caulinita, Zeólita, Sodalita.

ABSTRACT

Zeolites are very important technological materials that find application in a lot of chemical processes. Zeolites are defined by composites consisting of tetrahedrons of SiO_4 and AlO_4 connected between itself for atoms of oxygen in the vertices. The substitution of Al^{3+} for Si^{4+} generates a structural negative load density which is balanced by the presence of exchangeable cations (Na^+ , Ca^{2+} , H^+ etc.) assuring the solid's stability. The type A zeolite, with Na^+ ion exchangeable which has general formula $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, has a minimum Si/Al ratio in relation to other zeólitas and high cationic exchange capacity. It's easily synthesized with a cubical morphology well characterized and few micrometers of size. Zeolitic materials are susceptible for introduction of other cations of functional groups through variously modification processes, betting substantially your activity and selectivity in removal of a ample gama of substances. The ionic exchanges in zeolites have showed in general a catalytic increase depending of your application. However, zeolites synthesis with doping cations like Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ or Ru^{3+} have showed promising results like NO_x or CO_2 adsorbents. This property is highly potentially by the variation of Si/Al ratio influence by presence of doping cations from different oxidation numbers and sizes conferring canals and cavities of defined sizes. In this work has proposals synthesize zeolites (type A), using like source natural kaolinite, with doping cation of Co^{2+} substituting parcial or totally Na^+ ions. And characterize these zeolites by techniques of X rays diffraction and Infrared spectroscopy.

Key-words: Kaolinite, Zeolite, Sodalite.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	9
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1	MATÉRIA-PRIMA.....	11
2.2	ZEÓLITAS.....	12
2.3	ZEÓLITA A.....	13
2.4	MODIFICAÇÃO EM ZEÓLITAS.....	14
3.	DESCRIÇÃO METODOLÓGICA.....	15
3.1	COLETA DE AMOSTRAS DE SOLOS.....	15
3.2	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	15
3.3	TRATAMENTO QUÍMICO E TÉRMICO.....	15
3.4	PROCESSO DE SÍNTESE.....	16
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	17
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	23
6.	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	24
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Caulinita: <i>esquerda</i> – amostra mineral (http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:KaolinUSGOV.jpg , Acessado em 18 janeiro 2009) e <i>direita</i> - estrutura cristalina, formada por uma camada de tetraedro de Si e de um octaedro de Al (MIGNONI <i>et. al.</i> , 2007).	11
Figura 2. Estrutura das zeólitas: <i>esquerda</i> – Zeólita X ou Y e <i>direita</i> – Zeólita A.	13
Figura 3. Exemplares das amostras <i>in natura</i> observada às respectivas cores.	18
Figura 4. Espectros de absorção na região do IV das <i>ff</i> , <i>tq</i> , <i>tt</i> e <i>st</i> da amostra MAO01, em detalhes nas regiões de 4.000 a 3.000 cm^{-1} e 1.600 a 400 cm^{-1}	19
Figura 5. Difractogramas das amostras da <i>ff</i> , <i>tt</i> e <i>st</i> da MAO14 de partida.	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultado visual das cores das amostras <i>ff</i> e <i>fft</i>	19
Tabela 2. Cronograma de atividades realizadas, não realizadas e parcialmente realizadas.	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- DRX - Difração de Raios X
- FRX - Fluorescência de Raios X
- IV - Espectroscopia no Infravermelho
- LAU - zeólita laumontita
- PHI - zeólita phillipsita
- STI - zeólita estilbita

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são sua alta área superficial, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes (Xu *et al.*, 2007).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados ou não de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (Gianneto, 1989).

A zeólita A é uma típica zeólita sintética usada freqüentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocador de íons ou peneira molecular. Atualmente tem chamado atenção pela sua utilização como membrana para separar H_2 , H_2O e outras moléculas pequenas de misturas de gases ou líquidos. Normalmente, a zeólita A é sintetizada na forma sódica. Outra forma catiônica pode ser facilmente preparada por troca iônica em solução aquosa (Yarui e Matsuoka, 2004).

Os materiais zeolíticos são passíveis de introdução de outros cátions ou grupos funcionais através de variados processos de modificação, melhorando substancialmente sua atividade e seletividade na remoção de uma ampla gama de substâncias (Luna e Schuchardt, 2001).

As trocas catiônicas em zeólitas têm apresentado em geral um aumento catalítico, dependendo de seu emprego. Por outro lado, sínteses de zeólitas com cátions dopantes como Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ ou Ru^{3+} vem demonstrando resultados promissores como adsorventes de NO_x ou CO. Essa propriedade é altamente potencializada devido à variação da

relação Si/Al influenciada pela presença dos cátions dopantes de diferentes números de oxidação e tamanhos, conferido dimensões moleculares de tamanhos definidos.

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas *peneiras redox*. Estes compostos, que, em tese, possuiriam atividade e mecanismo comparáveis àqueles encontrados em enzimas, podem ser considerados, a grosso modo *enzimas minerais* ou *zeoenzimas* (Luna e Schuchardt, 2001).

A presente proposta do trabalho tem como objetivos principais: (i) sintetizar zeólitas (tipo A, na forma sódica), utilizando como matéria-prima a caulinita proveniente de solos da região, com cátions dopantes, preferencialmente Fe^{3+} e/ou Co^{2+} substituindo parcial ou totalmente os íons Na^+ , e, (ii) caracterizar os materiais de partida, bem como os produtos de síntese mediante as técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopias Mössbauer (as dopadas com Fe^{3+}) e de Infravermelho. Essas zeólitas devido às variações de canais e tamanhos de cavidades associados com os desbalanceamentos de cargas serão avaliadas a sua potencialidade catalítica frente à zeólita A convencional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIA-PRIMA

De ampla ocorrência e principal constituinte do caulim, a caulinita é um silicato hidratado de alumínio, cuja célula unitária é expressa pela fórmula $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. A caulinita possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de Si e uma folha de octaedros de Al, com espaçamento basal de aproximadamente 7 Å (Figura 1).

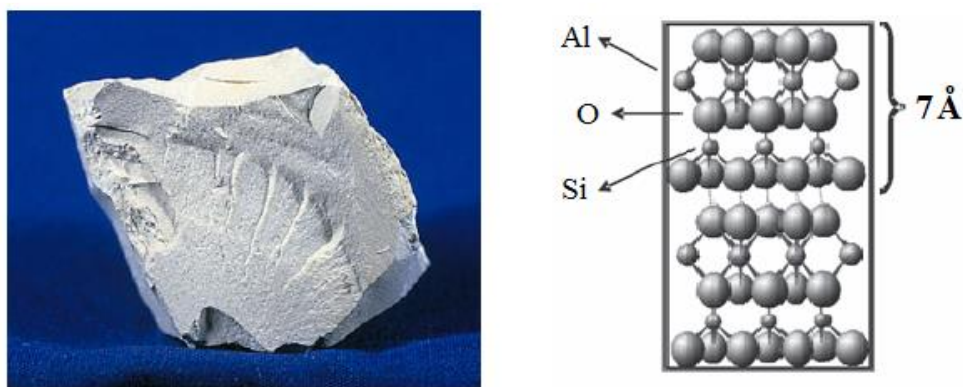


Figura 1. Caulinita: *esquerda* – amostra mineral (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:KaolinUSGOV.jpg>, Acessado em 18 janeiro 2009) e *direita* - estrutura cristalina, formada por uma camada de tetraedro de Si e de um octaedro de Al (MIGNONI *et. al.*, 2007).

A caulinita tem composição química teórica de 39,50 % de Al_2O_3 , 46,54 % de SiO_2 e 13,96 % de H_2O . Pequenas variações na composição são observadas. Os principais elementos contaminantes dos caulins comerciais são o ferro e o titânio. O ferro está presente em grande parte nos minerais goethita, hematita, magnetita, pirita e ilmenita e o titânio nos minerais rutilo, anatásio e ilmenita. O ferro também pode ser encontrado como impureza substitucional na estrutura da caulinita, onde o Fe^{3+} substitui o Al^{3+} em sítios octaédricos. A quantidade de ferro estrutural pode variar de um caulim para outro, dependendo da origem do depósito e dos processos geológicos (Araújo *et al.*, 2006).

2.2 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de extensa aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (Breck, 1974).

Quimicamente, as zeólitas abrangem os aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostos de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P$ e Co) que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção (*u.b.c.*) (Luna e Schuchardt, 2001).

Essa estrutura possui uma deficiência de carga elétrica. Considerando-se a carga trivalente do alumínio em especial, os tetraedros de alumínio, induzem cargas negativas na estrutura das zeólitas. Essas cargas são neutralizadas por cátions de compensação passíveis de troca. Em geral, os átomos dos grupos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos fazem o balanceamento dessa carga. Tais cátions, normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions.

Sua estrutura, formada por poros de dimensões moleculares, revela um arranjo regular de canais e cavidades (3~15 Å), criando assim um labirinto em escala nanométrica preenchido por esses cátions ou moléculas de água (Maia *et al.*, 2008). Os sistemas de canais das zeólitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos nas estruturas (Luz e Lins, 2005).

A estrutura das zeólitas é comumente apresentada através de formas poliédricas (Figura 2

Figura 2). Atualmente, os minerais de zeólitas são classificados segundo um código de três letras para a estrutura-tipo, independente da composição química, definido pela *Structure Commission of the International Zeolite Association* (Internacional Zeolite Association, 2004), exemplos: laumontita = LAU, estilbita = STI e phillipsita = PHI.

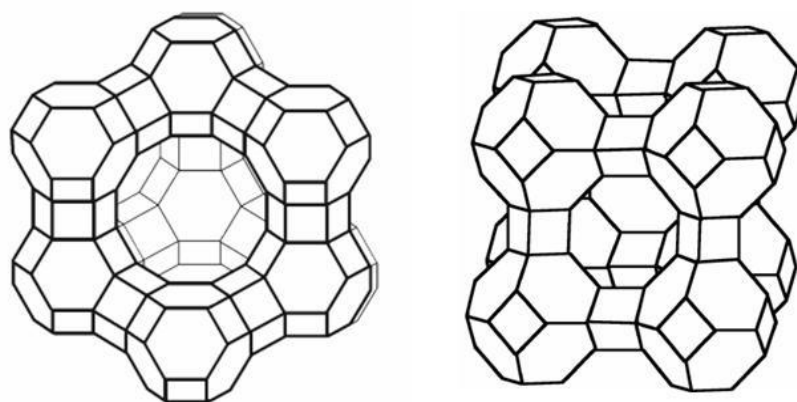


Figura 2. Estrutura das zeólitas: *esquerda* – Zeólita X ou Y e *direita* – Zeólita A.

Fonte: <http://folk.uio.no/pouln/hfcads.htm>. Acesso em: 17 jan. 2008.

2.3 ZEÓLITA A

A zeólita A com íon Na^+ como cátion trocável (zeólita NaA), que possui fórmula geral $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas e alta capacidade de troca catiônica. É facilmente sintetizada com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrômetros de tamanho.

A estrutura cúbica da zeólita A ($a = 24,6 \text{ \AA}$, grupo espacial $Fm-3c$) possui arranjos tridimensionais compostos por unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 na proporção 1:1. A interconexão dessas unidades produz a larga cavidade, $11,4 \text{ \AA}$ em diâmetro, e dois sistemas de canais cruzados. A neutralidade elétrica é ativada pela inclusão do íon Na^+ na cadeia, além disso, um número de moléculas de água se difunde facilmente.

A zeólita A é especialmente atrativa em suas aplicações devido possuir poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon, podendo comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3 \AA), Na (4 \AA) e Ca (5 \AA).

A síntese da zeólita A, assim como de todas aquelas zeólitas de baixo teor de sílica, consiste essencialmente de duas etapas: (i) ativação térmica da caulinita para obtenção da

metacaulinita; (ii) reação hidrotérmica da metacaulinita com um meio alcalino aquoso. Quando a metacaulinita – obtida a partir da calcinação da caulinita acima de 550 °C – reage com NaOH a uma temperatura de 70 a 105 °C; zeólita A é geralmente o produto obtido (Maia *et al.*, 2007).

A zeólita A é utilizada freqüentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocadora de íons e peneira molecular, como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergente, e na remoção de água na secagem de gás refrigerante.

2.4 MODIFICAÇÃO EM ZEÓLITAS

Atualmente é possível, quer por experiência comprovada, quer por referência na literatura, sintetizar peneiras moleculares das mais variadas composições possíveis. Aquelas baseadas em silicatos podem ter em sua estrutura, metais de transição, ferro, gálio, titânio, germânio, índio, estanho, vanádio, cromo, cobalto, zinco, boro e berílio (Pastore, 1996).

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas *peneiras redox*.

As *Peneiras redox* são produzidas pela introdução de cátions de metais de transição que substituem isomorficamente uma fração de átomos T da estrutura, num processo de dopagem, produzindo sítios isolados contendo o metal de transição no produto final.

O fósforo pode se incorporar nos aluminossilicatos naturais, porém sinteticamente, é mais comum incorporar silício em aluminofosfatos, para formar os silicaluminofosfatos. A síntese desses materiais resulta em estruturas encontradas em aluminossilicatos e aluminofosfatos, além de três novas estruturas, somente obtidas na presença de silício. Além do silício, treze outros elementos podem ser encontrados na estrutura dos aluminofosfatos: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} e As^{5+} , ou combinações de até cinco desses elementos simultaneamente (Pastore, 1996).

3. DESCRIÇÃO METODOLÓGICA

3.1 COLETA DE AMOSTRAS DE SOLOS

Como fontes de silício e alumínio, para a síntese da zeólita A, foram utilizadas caulinitas obtidas de quatro amostras de solos da região. As amostras foram coletadas em duas distintas áreas de amostragem: Área 1 – situada no km 117, da Estrada AM-010, no sentido Manaus-Itacoatiara, nas proximidades do município Rio Preto da Eva/AM, foi coletada a amostra ITA5; Área 2 – situada próxima à Estrada do Turismo, dentro do perímetro urbano da cidade de Manaus/AM, foram coletadas as amostras MAO01, MAO02 e MAO14.

3.2 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Visando obter a fração mais fina da amostra de solo, no laboratório as amostras foram desagregadas manualmente e secas a temperatura do ambiente. Uma fração de cada amostra foi peneirada em peneira de 2 mm de malha. A fração < 2 mm foi novamente peneirada em peneira de 0,053 mm de malha com auxílio de um pincel e água destilada. A fração fina (*ff*) que passou na peneira misturada a água foi seca a temperatura do ambiente.

3.3 TRATAMENTO QUÍMICO E TÉRMICO

A química de síntese de zeólita está sujeita a perturbações causadas por impurezas presentes nas fontes de materiais. Pois, tais impurezas podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar uma espécie não-desejada. Elas podem ser solúveis e podem resultar na formação de silicato diferente ou uma espécie de metalossilicato em solução, ou então, podem ocasionar uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar (Moraes *et al.*, 2003).

Assim sendo, é recomendável fazer um tratamento químico para retirar parte ou todas as impurezas das amostras que sirvam de matéria-prima para o processo de síntese da zeólita. Para tal, procedeu-se da seguinte maneira: em um béquer de 1 L adicionou-se 40 g da *ff* seca, 200 mL

de água destilada e 200 mL de ácido clorídrico concentrado. Essa mistura foi aquecida em chapa aquecedora, a 150 °C durante 3 h. Em seguida, a mistura foi resfriada e centrifugada a 3.000 rpm por 5 min, a fase líquida foi descartada e a fase sólida (fração fina sob tratamento químico, *tq*) foi transferida para uma placa de Petri e seca em estufa a 40 °C por 24 h. Para as amostras que se apresentavam ainda escuras, esse procedimento foi repetido até atingir-se uma cor clara, entre o cinza a branco.

O tratamento térmico teve por objetivo obter a metacaulinita através da desidratação da caulinita. A metacaulinita é uma fase amorfa da caulinita e é considerada mais reativa, porque na desidratação ocorre a transformação de grande parte do alumínio octaédrico em tetraédrico e pentacoordenado, localizado em lâminas vizinhas a outras compostas de silício tetracoordenado (Akolekar *et al.*, 1997). Além disso, a grande amorfização estrutural causada pelo aquecimento em altas temperaturas ajuda na formação da zeólita a partir da metacaulinita (Rigo *et al.*, 2008). Desta forma, as amostras tratadas quimicamente foram levadas a mufla a 700 °C por 4 h (fração fina sob tratamento térmico, *tt*).

3.4 PROCESSO DE SÍNTESE

Para a síntese proposta será adotado o seguinte procedimento:

- a) foi transferido, em um cadinho de porcelana, quantidade estequiometricamente aproximada da amostra de *tt*, hidróxido de sódio + nitrato de cobalto II (18:1) e adicionando água lentamente com agitação se obter uma pasta homogênea;
- b) a mistura foi colocada em uma mufla a 105 °C por um período de 24 h;
- c) o material resultante foi lavado com água, várias vezes, até a completa ausência de NaOH residual (água de descarte a pH ~ 7);
- d) finalmente, o material foi seco em estufa a 100 °C por 4 a 6 horas (fração fina sob tratamentos químico e térmico sintetizada, *st*).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a caracterização das amostras *in natura*, tratadas e sintetizadas mediante a DRX (método do pó) e espectroscopia no Infravermelho.

Os difratogramas das amostras *in natura* foram feitos em um difratômetro RIGAKU, modelo GEIGERFLEX, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), dotado de um monocromador de grafite e tubo de cobre, usando fonte $\text{CuK}\alpha$. Os dados foram registrados com velocidade de varredura $4^\circ/\text{min}^{-1}$ no intervalo 5 a 65° (2θ). Para efeito de calibração foi empregado o NaCl como padrão externo.

Já, os difratogramas as amostras tratadas e sintetizadas foram feitos em um difratômetro SHIMADZU, modelo Lab X – XRD-6000, dotado um monocromador de grafite e tubo de cobre, usando fonte de $\text{CuK}\alpha$. Os dados foram registrados com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}^{-1}$ no intervalo de 5 a 65° (2θ). A calibração com silício como padrão interno.

Os espectros de absorção no IV foram obtidos em um equipamento FT-IR da PERKIN ELMER, modelo Spectrum 2000, da Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar (CAM) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} com 4 scans. Todas as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 h, resfriadas em dessecador, dispersadas em KBr (2:100) e prensadas em pastilha (disco).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de solos *in natura* apresentaram aspectos de tamanhos de grãos e cores diferenciadas. No primeiro caso, fez-se a separação granulométrica para obter a fração fina ($ff < 0,053$ mm) com grãos mais uniformes e pequenos, aumentando assim a área superficial que favorece diretamente o tratamento químico.

A Figura 3 mostra os exemplares das *ff* com variação de cor amarela a vermelha, o que sugere a ocorrência de óxidos de ferro, *goethita* e *hematita*, ambos responsáveis pela cor amarela e vermelha, respectivamente, e que são comuns nos solos amazônicos. Para os objetivos do trabalho esses óxidos são considerados impurezas nas amostras.



Figura 3. Exemplares das amostras *in natura* observada às respectivas cores.

A Tabela 1 mostra o resultado visual das cores das amostras *ff* e *fft*. As amostras *fft* revelaram cores mais claras variando do cinza ao branco, que sugere que o tratamento químico feito com o ácido clorídrico a quente foi virtualmente satisfatório, indicando que ocorreu a completa remoção dos óxidos de ferro, levando a obtenção de uma matéria-prima praticamente isenta de impurezas para obtenção da síntese da zeólita.

Tabela 1. Resultado visual das cores das amostras *ff* e *fft*.

Amostra	<i>in natura</i>	Tratada com HCl
ITA05	Amarela-avermelhada	Cinza
MAO01	Vermelha	Branca
MAO02	Vermelha	Branco-acinzentado
MAO14	Amarela	Cinza

Os espectros de absorção no IV para as *ff*, *tq*, *tt* e *st* da amostra MAO01 são mostrados na Figura 4, nas regiões de 4.000 a 2.900 cm^{-1} e 1.800 a 400 cm^{-1} com detalhes dos modos vibracionais característicos.

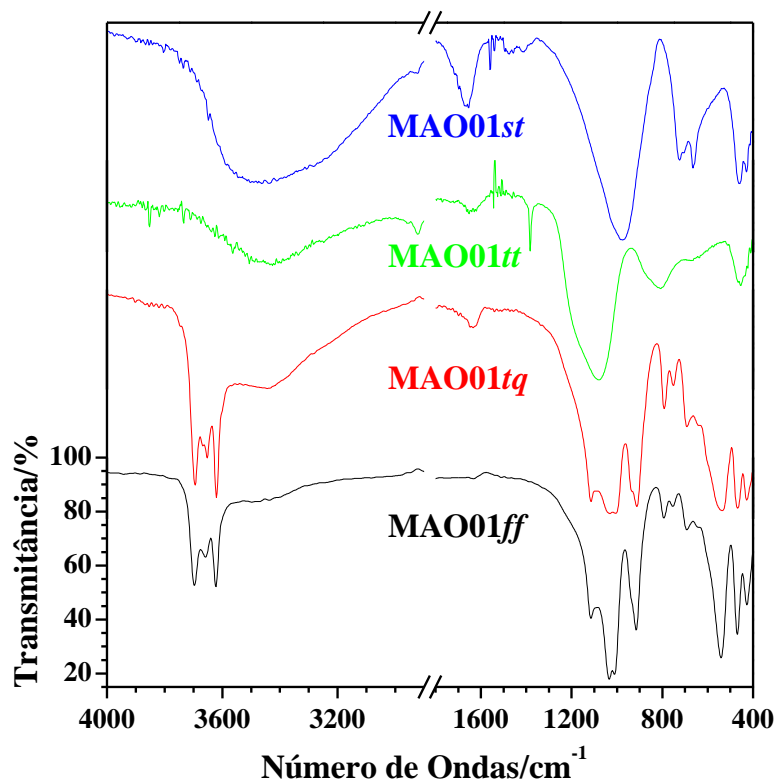


Figura 4. Espectros de absorção na região do IV das *ff*, *tq*, *tt* e *st* da amostra MAO01, em detalhes nas regiões de 4.000 a 3.000 cm^{-1} e 1.600 a 400 cm^{-1} .

Os espectros das amostras MAO01*ff* e MAO01*tq* são típicos de caulinita devido as bandas de estiramento observadas em torno de 3695 e 3650 cm^{-1} são relativas às hidroxilas (O-H) superficiais e a banda em 3619 cm^{-1} , à hidroxila interna.

O espectro da amostra MAO01 tt é característico da metacaulinita, ou melhor, da conversão total da caulinita em metacaulinita, uma vez que as bandas características da caulinita foram removidas e em seu lugar surgiu uma banda intensa e larga assimétrica em torno de 1063 cm^{-1} . Esse resultado está de acordo com os citados por Freund (1972), Breck (1974) e Akolekar *et al.* (1997), devido a formação da metacaulinita com o colapso da estrutura da caulinita. Portanto, a conversão da caulinita em metacaulinita, obtém-se uma matéria-prima mais adequada para a síntese de zeólitas conforme registros nas literaturas.

No espectro da amostra MAO01 st foi observado bandas a 3.477 e 1.660 cm^{-1} atribuídas às águas zeolíticas. A presença de material zeolítico foi confirmada através das bandas em 1.031 e 990 cm^{-1} . Essas bandas estão próximo de 1.000 cm^{-1} , que por sua vez é uma banda característica da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 . Contudo, foram encontrados no espectro bandas referentes à hidroxisodalita em 672 e 608 cm^{-1} , ao invés da zeólita A (Maia *et al.*, 2007).

A hidroxisodalita é cristalizada em condições hidrotermais, quando se adiciona ao caulim uma solução de hidróxido de sódio. Também pode ser formada a partir de metacaulinita, utilizando essa mesma base por longo período de tempo. Neste caso, primeiramente é formada zeólita A e logo após a hidroxisodalita (Breck, 1974).

Os difratogramas de raios X das amostras da ff , tt e st da AMO14 são mostrados na Figura 5. Para a amostra ff as reflexões em $7,15\text{ \AA}$ ($\sim 12,2^\circ$ (2θ), plano 001) e $3,56\text{ \AA}$ ($\sim 25,1^\circ$ (2θ), plano 002) são típicas do argilomineral caulinita. Essa amostra também apresenta reflexão incipiente de quartzo em torno de $26,8^\circ$ (2θ), quando comparadas as principais reflexões da caulinita. Vale ressaltar que estes minerais, de um modo geral, estão sempre presentes nos solos da região. A presença de goethita é observada através da reflexão em torno de $18,2^\circ$ (2θ).

Para as demais amostras estudadas os difratogramas da ff mostraram, também reflexões típicas de caulinita. Mas, os padrões gráficos dos difratogramas para as caulinitas quando comparados virtualmente em si, sugerem diferentes graus de cristalinidades, com ordem crescente de cristalinidade da ITA5 < MAO14 < MAO2 < MAO1.

Essa propriedade é importante, pois pode sugerir que a caulinita menos cristalina é a mais isomorficamente substituída de Al^{3+} por Fe^{3+} na sua estrutura cristalina. Por outro lado, a menor

crystalinity da caulinita pode ser um fator problema na síntese da zeólita A, principalmente em relação ao rendimento.

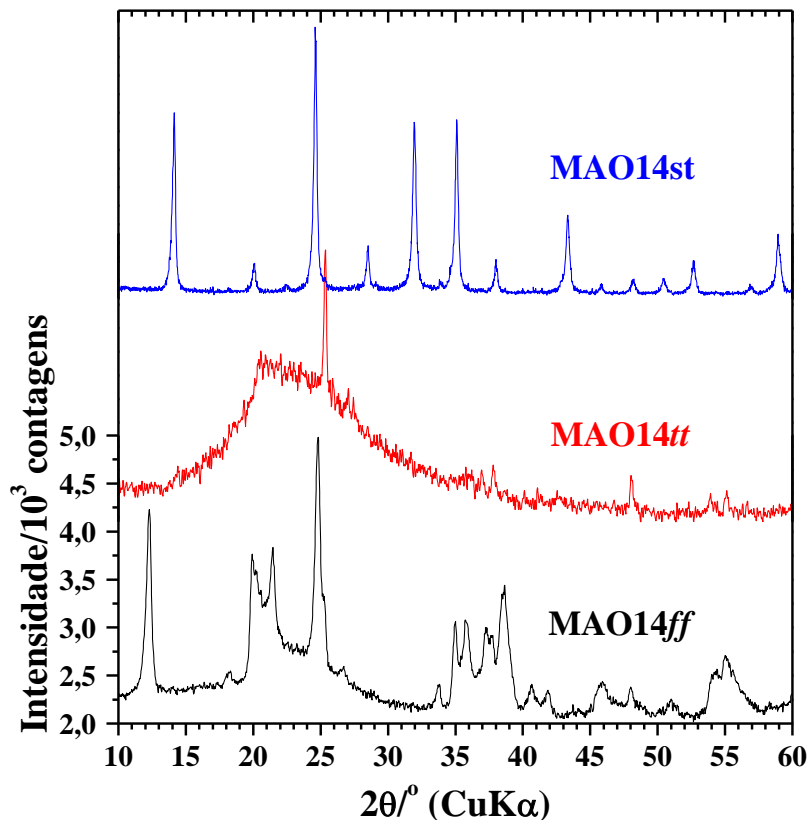


Figura 5. Difratomogramas das amostras da *ff*, *tt* e *st* da MAO14 de partida.

Segundo Moraes e colaboradores (2003), outros cátions presentes possuem papel determinante na estrutura obtida, pois fazem parte da mistura para a síntese de zeólitas. Esses cátions poderão contrabalançar a carga da rede zeolítica, direcionar estruturas, influenciar a morfologia dos cristais obtidos, alterar a pureza do cristal e o rendimento do processo de síntese.

O difratograma da amostra MAO14tt mostra a supressão das reflexões da caulinita, confirmando conversão da caulinita em metacaulinita, por um processo de desidratação, conforme observado na técnica de IV. Pois, a análise do padrão gráfico do difratograma revelou material amorfo característico da metacaulinita que está associada ao colapso da estrutura da caulinita e que é um material muito mais reativo do que a caulinita de interesse para síntese objeto de estudo.

As reflexões estreitas e bem delineadas observadas no difratograma da amostra MAO14_{st} revelaram serem semelhantes ao de uma zeólita hidroxisodalita cristalina. O difratograma foi comparado com o padrão gráfico da zeólita hidroxisodalita disponível no banco de dados da International Zeolite Association – IZA. Resultado semelhante também foi observado para a amostra MAO01_{st}.

A caracterização por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho aliada com as observações de Breck (1974) nos remeteu a realizar a mesma síntese reduzindo-se o tempo de reação até obter-se a zeólita A cristalina.

A síntese da zeólita tipo A com o cátion dopante Co^{2+} foi realizada e está em fase de caracterização através das duas técnicas supramencionadas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os tratamentos químico e térmico se fazem necessários para obtenção de metacaulinita (matéria-prima) de razoável grau de pureza.

As análises de DRX e IV confirmaram a obtenção da zeólita hidroxisodalita com alta cristalinidade a partir das amostras de partida MAO01 e MAO14. A zeólita A, desejável a este projeto não foi obtida. Entretanto, segundo Maia e colaboradores (2007) do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar em hidroxisodalita com o tempo. Também pode ser formada a partir de metacaulinita, utilizando essa mesma base por longo período de tempo. Neste caso, primeiramente é formada zeólita A e logo após a hidroxisodalita, o que resultou em nosso produto.

A síntese da zeólita dopadas com Co^{2+} foi feita e o material está sendo submetido as análises de caracterização por DRX e IV.

6. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Na Tabela 2 encontram-se as atividades realizadas e não realizadas até esta etapa do projeto.

Tabela 2. Cronograma de atividades realizadas, não realizadas e parcialmente realizadas.

Nº	META/ ATIVIDADE	2008					2009						
		Ago	Set	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão Bibliográfica	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	
2	Coleta, preparação e tratamento químico	R	R	R									
3	Tratamento térmico da caulinita			R	R								
4	Síntese para obtenção da zeólita tipo A dopada com Co^{2+} ou Fe^{3+}				P	P	P	N	N				
5	Apresentação Parcial				R								
6	Análise por fluorescência de raios X			N	N	N	N	N	N				
7	Análise por espectroscopia no infravermelho				R	R	R	P	N	N			
8	Elaboração do Relatório Parcial					R	R						
9	Análise de difração de raios X					R	R	P	P	N	N		
10	Análise de espectroscopia Mossbauer						N	N	N	N	N		
11	Análise e interpretação dos resultados				R	R	R	R	R	R	R		
12	Elaboração do Resumo e Relatório Final (atividade obrigatória)										R	R	
13	Preparação da Apresentação Final para o Congresso (atividade obrigatória)											R	R

Legenda:

R – Realizado

P - Parcialmente realizado

N – Não realizado

Observação:

Os itens de atividades 4 e 6 ainda serão realizados em função da correção dos procedimentos da síntese para obtenção de zeólita A pura a partir da metacaulinita de acordo com as nossas condições laboratoriais.

O item 10, assim que obtidas as zeólitas dopadas com Fe^{3+} será encaminhada ao Laboratório do Grupo Mössbauer da UFMG, com a colaboração do Prof. Dr. José Domingos Fabris.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akolekar, D.; Chaffee, A.; Howe, R. F.; *The transformation of kaolin to low-silica X zeolite*. Zeolites, v. 19, p. 359-365, 1997.

Araújo, J. C.; Assis, J. T.; Monine, V. I.; Bertolino, L. C.; Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. Revista Matéria, v. 11, n. 3, p. 361 – 371, 2006.

Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley: New York, 1974.

Corrêa, M. L. S.; Wallau, M.; Schuchardt, U. *Zeólitas tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas*. Química Nova, v. 19, n. 1, p. 43-50, 1996.

Luna, F. J.; Schuchardt, U. *Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise*. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

Luz, A. B. *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, 1995.

Luz, A. B.; Lins, F. F. *Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações*. Rio de Janeiro: CETEM, Centro de Tecnologia Mineral, 2005.

Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; Estabilidade Térmica da Zeólita A a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. Cerâmica, v. 54, p. 345-350, 2008.

Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A*. Cerâmica, v. 53, p. 319-324, 2007.

Moraes, E. P.; Fernandes-Machado, N. R. C.; Pergher, S. B. C.; *Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado*. Acta Scientiarum Technology, Maringá, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

Murat, M.; Amokrane, A.; Bastide, J. P.; Montanaro, L.; *Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth*. Clay Minerals, v. 27, p. 119-130, 1992.

Rigo, R. T.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I, Santos, J. H. Z.; *Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais*. Química Nova, *in press*.

Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; Chemistry of zeolite and related porous materials. Wiley-Interscience: Weinheim, 2007.