

Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica

(Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange)

C. R. Melo, H. G. Riella

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC 88040-900
resmini1@yahoo.com.br, riella@enq.ufsc.br

Resumo

A síntese de zeólitas com o intuito de utilizá-las posteriormente como materiais adsorventes exige rigoroso controle das variáveis de processamento. Para cada tipo diferente de zeólita, existem variáveis de processo distintas para obtenção do tipo específico desejado. Neste trabalho os objetivos foram obter zeólita NaA partindo de caulim, para posteriormente obter zeólita 5A por meio de troca iônica com esta zeólita anteriormente sintetizada. Estas zeólitas, por sua vez, podem ser usadas como adsorventes altamente seletivos para adsorver, por exemplo, metais pesados de efluentes industriais. Os resultados obtidos foram satisfatórios, a metodologia utilizada mostrou-se eficiente. A partir do metacaulim comercial utilizado, obteve-se com sucesso zeólita tipo NaA, e por meio de trocas iônicas obteve-se zeólita 5A. A porcentagem de sódio trocada na zeólita final foi 61,4%.

Palavras-chave: zeólitas, caulim, síntese.

Abstract

Zeolites synthesis as adsorbing materials requires accurate control of the variables. There are distinct process variables for obtaining specific desired types depending on each different kind of zeolite to be synthesized. This paper was aimed at obtaining NaA zeolites from kaolin in order to obtain zeolites A afterwards through ionic exchange with the previously synthesized zeolite. These zeolites can then be used as highly selective adsorbents to adsorb, for instance, heavy metals in industrial effluents. The results obtained were satisfactory, the methodology was efficient. From the commercial metakaolin used NaA zeolite was obtained successfully, and through ionic exchanges 5A zeolite was obtained. The exchangeable sodium percentage in the final zeolite was 61.4%.

Keywords: zeolites, kaolin, synthesis.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial tem como consequência, naturalmente, um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes industriais gerados. Assim, a contaminação das águas e dos solos se dá, principalmente, por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los. Estes efluentes ao serem despejados com os seus poluentes característicos acabam causando a alteração da qualidade nos corpos receptores e consequentemente a sua poluição.

Muitos métodos físico-químicos têm sido desenvolvidos para remover metais pesados de soluções aquosas e efluentes industriais, porém muitos destes métodos apresentam desvantagens, tais como: remoção incompleta, necessidade de equipamentos especiais, elevados custos, demanda de muita energia, dentre outras. Atualmente têm sido muito utilizados tratamentos adsorptivos usando zeólitas naturais ou sintéticas. Devido a suas características de sistemas de poros tridimensionais e pela grande abertura destes poros, as zeólitas permitem de forma relativamente fácil a troca de certos cátions entre soluções aquosas e

sítios de trocas intercrystalinos. O aspecto das zeólitas como trocadores catiônicos convertem estes minerais em sistemas potencialmente muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente na proteção ambiental [1]. É possível obter zeólitas sintéticas a partir de um argilomineral chamado caulim. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para síntese de zeólitas tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no Brasil, é oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental [1].

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O [2]. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos,

no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas [3]. Só podem entrar ou sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual depende da estrutura zeolítica em questão. Dessa forma, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de seus poros em zeólitas de poro extragrande ($\theta \geq 9 \text{ \AA}$), zeólitas de poro grande ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$), zeólitas de poro médio ($5 \text{ \AA} < \theta \leq 6 \text{ \AA}$) e zeólitas de poro pequeno ($3 \text{ \AA} < \theta \leq 5 \text{ \AA}$), dependendo do acesso ao interior dos mesmos que ocorre por anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente [4]. A fórmula geral da composição da zeólita é $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, na qual o cátion M de valência n neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato. As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas [5]. As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. A estrutura cristalina é construída pela ligação dos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro seja este de Al ou Si⁶. Assim, os tetraedros são unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar subunidades e, finalmente, blocos de construção idênticos que se repetem gerando o esqueleto cristalino. As principais propriedades das zeólitas são como trocadores iônicos, peneiras moleculares e catalisadores. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca [5]. São excelentes quando usadas como peneiras moleculares, pois se trata de sólidos microporosos, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. As zeólitas têm um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar poros com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de poros. Assim, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro da mesma. Quanto à propriedade catalítica, está relacionado principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica [6]. Isto leva a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro do sistema de microporos [7]. A zeólita A é de grande importância industrial, sendo

aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. Possui uma razão Si/Al igual a 1. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas podem ser preparadas por meio de troca iônica em solução aquosa [8]. Recentemente, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico [9]. Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3 \AA e a zeólita é conhecida como zeólita 3A, se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4 \AA e tem-se a zeólita NaA e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca^{2+}) o diâmetro é de 5 \AA e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes [4]. A zeólita na forma sódica apresenta uma maior capacidade de troca catiônica do que na forma cálcica. Isto se deve principalmente ao fato dos íons Ca^{2+} estarem fortemente fixados na estrutura da zeólita, em preferência aos íons Na^+ , provavelmente devido à posição específica do cálcio na estrutura, aliado ao seu elevado raio iônico em soluções aquosas, o que acarreta menor difusão deste cátion por meio das cavidades da estrutura zeolítica [4]. Mesmo a forma sódica (zeólita NaA) tendo maior capacidade de troca catiônica, quando comparada à forma cálcica (zeólita 5A), estas por sua vez podem ser usadas como trocadores iônicos. Alguns estudos encontrados na literatura utilizam a forma sódica como adsorvente de metais pesados [10, 11], porém a forma cálcica também se apresenta como bom adsorvente de metal pesado [12]. A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros; um de arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, a estrutura D4R; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado cavidade β ou cavidade sodalita. Na Fig. 1 pode-se observar a estrutura da zeólita A.

O pré-tratamento do aluminossilicato altera a sua

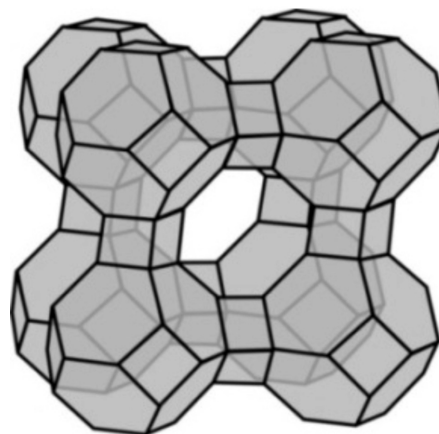


Figura 1: Estrutura da zeólita A.
[Figure 1: Structure of zeolite A.]

densidade e a capacidade de troca catiônica. O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita [13]. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O [14]. O Brasil é hoje um dos maiores produtores mundiais de caulim processado. O tamanho do Brasil e a diversidade de geologia estão refletidos nos diversos ambientes em que as associações de argilominerais cauliniticos se formaram em muitos lugares do país [15]. O caulim possui vários usos em papel, cerâmicas, borracha, plásticos, dentre outros. Produtos de valor agregado do caulim incluem caulim para pigmento, cerâmicas de alta qualidade, zeólitas de baixa sílica e catalisadores de craqueamento. Muitos autores desenvolveram trabalhos significativos na síntese de diferentes tipos de zeólita, utilizando como material de partida o caulim [16-20]. A presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim, por exemplo, tem um efeito altamente negativo, para isso é necessário obter um produto com alto valor de alvura para não tornar o mesmo comercialmente competitivo na síntese de zeólita. Por meio de tratamento térmico do caulim, a elevadas temperaturas e tempos pré-determinados, obtém-se o metacaulim. Este é mais reativo que o caulim e os minerais assistentes podem ser convertidos a óxidos. Entretanto, o controle da temperatura e tempo de calcinação são cruciais na formação do tipo de zeólita que se quer obter. Se tais propriedades físicas são alteradas, como exemplo o uso de temperatura muito alta ou tempo reduzido, outros compostos são formados.

Os objetivos deste trabalho foram obter zeólita NaA partindo de caulim, para posteriormente obter zeólita 5A por meio de troca iônica com esta zeólita anteriormente sintetizada.

EXPERIMENTAL

A matéria-prima para a síntese de zeólita tipo A usada neste trabalho foi o caulim. Muitos estudos foram desenvolvidos na síntese de zeólita a partir de caulim. Dentre estes trabalhos, a maior parte deles obteve sucesso em seus resultados, tais como o trabalho no qual foi sintetizada zeólita tipo A em condições parecidas com as aqui utilizadas [23]. O tipo de caulim utilizado foi comercial (Colorminas). O caulim passou pela etapa de metacaulinização, para se transformar em um metacaulim e, em seguida, pela etapa de zeolitização para a obtenção da zeólita NaA. A metacaulinização envolveu a calcinação do caulim comercial a 925 °C por 2 h, onde a desidroxilação fornece um produto amorfo na difração de raios X (DRX), perdendo totalmente a natureza cristalina. As calcinações do caulim foram feitas em uma mufla. A caracterização de minerais de dimensões microscópicas é, muitas vezes, baseada apenas na difração de raios X [21]. Para a difração de raios X as amostras foram prensadas e analisadas em difratômetro Philips PW1830. As determinações por difração de raios X se fazem de forma relativa, por comparação das intensidades de certos picos

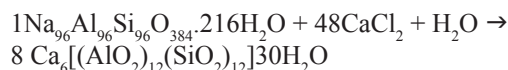
de difração da amostra com as intensidades de uma amostra padrão, a qual se considera perfeitamente pura e cristalina. Todas as secagens das amostras foram feitas em estufa.

Síntese de zeólita tipo NaA a partir de metacaulim

Para a obtenção das zeólitas fez-se uma reação hidrotermal, misturou-se o metacaulim com água destilada, adicionou-se hidróxido de sódio e a mistura foi agitada, em diferentes tempos (2, 3 e 3,5 h) a 80 ± 5 °C. Após a agitação a 400 rpm a solução foi filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 h. Assim, obtiveram-se três tipos de zeólitas: A1 (2 h), A2 (3 h) e A3 (3,5 h). A concentração de NaOH foi 3,87 mol/L. A relação metacaulim/NaOH empregada foi 1,85 kg e a de metacaulim/ H_2O foi 286 kg/m³. Estas relações foram usadas para todas as sínteses realizadas.

Obtenção da zeólita 5A por troca iônica

A síntese de zeólita 5A foi feita por meio de trocas iônicas com a zeólita tipo NaA. O cátion trocável da zeólita tipo NaA é o sódio. Neste caso, foram feitas trocas iônicas com cloreto de cálcio. A metodologia utilizada teve o mesmo fundamento que a adotada em 1999 [22], modificando-se o que se achou necessário. As trocas foram realizadas em reator em batelada contendo água, com adição da zeólita A e, em seguida, o cloreto de cálcio, mantendo o reator sempre sob agitação. Foram feitos quatro experimentos a fim de avaliar a eficiência de porcentagem de sódio trocado variando-se a temperatura e o tempo de agitação. O primeiro experimento foi feito a 70 °C por 4 h (amostra 1). O segundo à temperatura ambiente (~23 °C) por 4 h (amostra 2). O terceiro experimento (amostra 3) foi realizado em 2 etapas, a primeira troca iônica foi feita à temperatura ambiente por 24 h, seguida de outra troca iônica a 70 °C por 4 h. O quarto foi a 70 °C por 24 h (amostra 4). As suspensões, após os tempos estipulados, foram filtradas com filtro à vácuo e a torta foi lavada com água deionizada na mesma temperatura de troca, em um volume de cerca de duas vezes maior que o volume de água utilizada no reator para síntese. Após, foi feita a secagem em estufa a 110 °C por 24 h. A quantidade de íons para a troca foi calculada por meio do número de equivalentes-gramas dos elementos presentes na zeólita NaA sintetizada, cuja fórmula é $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ necessários para obter uma zeólita 5A com a seguinte fórmula: $\text{Ca}_6[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]30\text{H}_2\text{O}$, como pode ser visto pela reação abaixo:



Os cálculos partiram dos valores das massas moleculares de cada elemento (g/mol): Na: 22,9, Al 26,9, Si 289,1, O 15,9, Cl 35,4, Ca 40,0, H 1; massa molecular da zeólita NaA: 42579 g/mol, massa molecular do CaCl_2 110 g/mol. Assim, para 100 g de zeólita NaA tem-se $2,35 \times 10^{-3}$ mol de NaA e 0,11 mol de CaCl_2 , seguindo reação acima. Se é necessário 0,11 mol CaCl_2 para cada 100 g de zeólita NaA, então são

necessários 12,5 g de CaCl_2 . E as quantidades de zeólita, água e cloreto de cálcio foram calculadas para resultar em 15% de sólidos no reator. Se tem no reator 100 g de zeólita NaA e 12,5 g de CaCl_2 , tem ao todo 112,5 g de sólidos no reator. Para se ter 15% de sólidos, é necessário cerca de 638 mL de água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da matéria-prima

Na Tabela I é mostrada a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X do metacaulim comercial utilizado. Observa-se que possui pouco ferro (0,25%), sendo ideal para obtenção de zeólitas.

O difratograma de raios X do metacaulim pode ser visto na Fig. 2. É um composto amorfo e os picos mais altos da difração correspondem ao quartzo (SiO_2 JCPDS 87-2096), o que é muito comum. Também apresenta illita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ JCPDS 02-0056) e tridimita (SiO_2 JCPDS 01-0378).

Tabela I - Análise química do metacaulim.

[Table I - Chemical analysis of the metakaolin.]

Elemento/Composição	Metacaulim (%)
SiO_2	53,37
Al_2O_3	45,56
TiO_2	0,02
Fe_2O_3	0,25
CaO	0,02
MgO	< 0,01
K_2O	0,56
Na_2O	0,04
MnO	< 0,01
P_2O_5	0,10
Perda ao Fogo	0,57
Soma	100,49

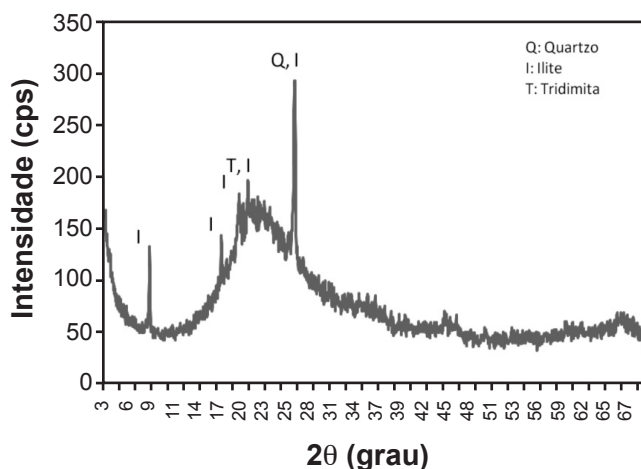


Figura 2: Difratograma de raios X do metacaulim.

[Figure 2: X-ray diffraction pattern of metakaolin.]

Na Tabela II estão os valores das quantidades dos elementos presente no metacaulim obtidos por meio de análises químicas. A relação Si/Al é 1,15, muito próxima da esperada para conseguir obter uma zeólita tipo A, que é 1.

Análise das zeólitas tipo NaA sintetizadas

A seguir é mostrada a análise química obtida por meio de espectrometria de fluorescência de raios X das zeólitas sintetizadas.

Tabela II - Quantidades, em massa, dos elementos no metacaulim.

[Table II - Quantity, in mass, of the elements in the metakaolin.]

Elementos (% em massa)			
C	O	Al	Si
4,07	18,67	35,98	41,28

Por meio das análises químicas calcula-se a relação molar sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a relação óxido de sódio/sílica ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) das zeólitas obtidas (Tabela IV), para assim ser possível fazer uma comparação com estas mesmas relações molares teóricas das zeólitas tipo NaA padrões.

Tabela III - Análises químicas das zeólitas NaA sintetizadas.

[Table III - Chemical analysis of the synthesized NaA zeolites.]

Compostos (%)	A1	A2	A3
SiO_2	36,7	35,8	36,2
Al_2O_3	27,7	27,5	27,6
Na_2O	15,3	15,6	15,5
K_2O	0,3	0,3	0,3
Fe_2O_3	0,1	0,1	0,1
P_2O_5	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SO_3	< 0,1	< 0,1	-
CaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PbO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Y_2O_3	< 0,1	-	-
Rb_2O	< 0,1	-	< 0,1
ZrO_2	< 0,1	-	< 0,1
P.F.	19,78	20,63	20,17

P.F.: Perda ao fogo

Sendo as relações teóricas das zeólitas tipo NaA de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,179$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,5151$; conclui-se que a zeólita que mais se aproxima destes valores é a amostra A2 (Fig. 3). Assim, percebe-se que ela será uma boa precursora para a obtenção da zeólita tipo 5A, que é o objetivo deste trabalho.

A zeólita A2 apresenta como composição mineralógica zeólita A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 39-0222) e

Tabela IV - Relações molares das zeólitas sintetizadas.
[Table IV - Molar relation of the synthesized zeolites.]

Zeólita	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂
A1	1,325	0,417
A2	1,302	0,436
A3	1,312	0,428

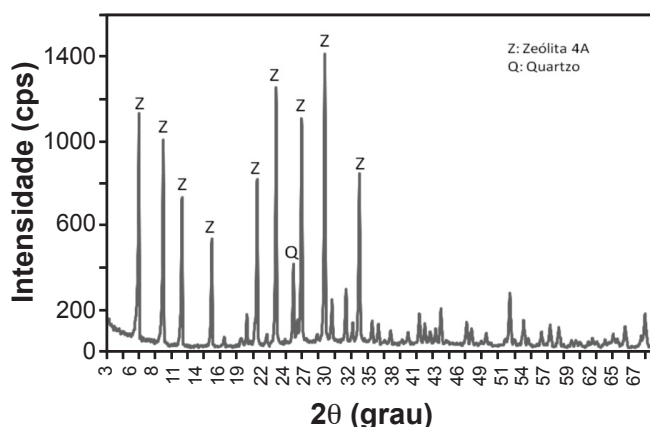


Figura 3: Difratograma de raios X da zeólita A2.
[Figure 3: X-ray diffraction pattern of the zeolite A2.]

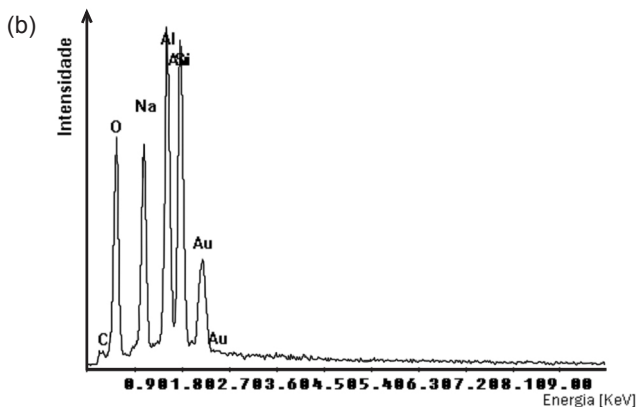
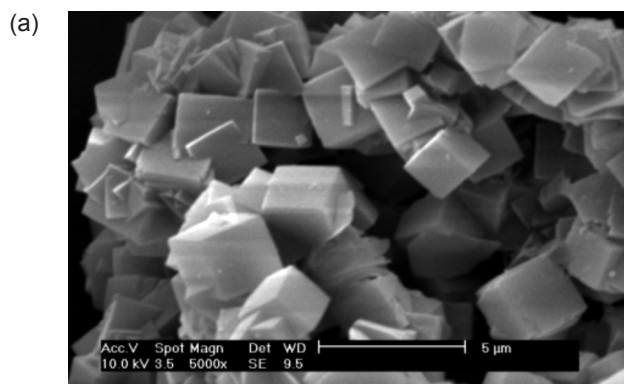


Figura 4: (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita A2, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A2.
[Figure 4: (a) SEM micrograph of the A2 Zeolite sample (5,000 x); (b) Analysis of the compounds in the A2 Zeolite.]

quartzo (SiO₂, JCPDS 79-1906). Observa-se também que apresenta alto grau de cristalinidade, sendo esta a amostra sintetizada mais propícia para a obtenção de zeólita 5A por meio de troca iônica. A amostra de zeólita A2 foi a que mais apresentou, em sua morfologia, cristais cúbicos D4R bem formados, que podem ser vistos pelas micrografias na Fig. 4a que mostra uma estrutura típica de zeólita A. E a Fig. 4b apresenta a análise dos compostos presentes na zeólita A2, feito por meio de EDS.

Na Tabela V estão os valores das quantidades de cada elemento presentes na zeólita A2, obtidos por meio de análises químicas.

Tabela V - Quantidades, em massa, dos elementos na zeólita A2.
[Table V - Quantity, in mass, of the elements of A2 zeolite.]

Elementos (% em massa)				
C	O	Na	Al	Si
2,61	20,37	15,03	28,6	33,39

Caracterização da zeólita 5A obtida por meio de troca iônica

Os quatro tipos de zeólitas 5A obtidas por meio de troca iônica foram muito semelhantes. Na Tabela VI estão os valores das quantidades dos elementos obtidos por meio de análises químicas das zeólitas 5A obtidas.

A partir dos resultados das análises químicas é possível calcular a Porcentagem de Sódio Trocada (PST), definida pela seguinte equação:

$$PST = 100 (C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})/C_{\text{inicial}} \quad (A)$$

na qual C_{inicial} e C_{final} são as concentrações de sódio inicial (antes da troca) e final (depois da troca iônica), respectivamente, sendo as unidades calculadas em %massa. Os valores das PST das quatro amostras estão apresentados na Tabela VII, sendo que a quantidade sódio inicial antes da troca iônica é de 15,03 %massa.

Nota-se que não há grande diferença entre os valores de sódio trocado nas zeólitas 5A obtidas. Pelas zeólitas tipo A apresentarem baixa razão Si/Al, elas apresentam valores relativamente altos de PST, pois têm facilidade para a troca iônica. Como a amostra 3 foi a que apresentou a melhor PST, tem-se os resultados de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura nas Figs. 5 e 6, respectivamente. O difratograma da Fig. 5 apresenta zeólita 5A (Ca₆(AlSiO₄)₁₂·30H₂O, JCPDS 11-0589), quartzo (SiO₂, JCPDS 79-1906) e calcita (CaCO₃, JCPDS 72-1652). A Fig. 6b apresenta a análise por meio de EDS dos compostos na amostra 3.

Por meio das difrações de raios X, os compostos que foram obtidos em todas as amostras estão na Tabela VIII:

A Tabela VIII apresenta os compostos que foram obtidos em todas as amostras, determinados por difração de raios X.

Tabela VI - Quantidades dos elementos nas zeólitas sintetizadas.

[Table VI - Quantity of the elements of the synthesized zeolites.]

Zeólitas		Elementos (% em massa)		
Amostra	Ca	O	Na	Al
1	15,03	31,52	6,42	21,35
2	13,35	33,16	6,54	21,60
3	14,66	31,29	5,80	21,92
4	14,38	32,15	6,71	21,13

Tabela VII - Porcentagem de Sódio Trocada.

[Table VII - Exchangeable Sodium Percentage.]

Zeólita 5A	PST (%)
1	57,3
2	56,5
3	61,4
4	55,4

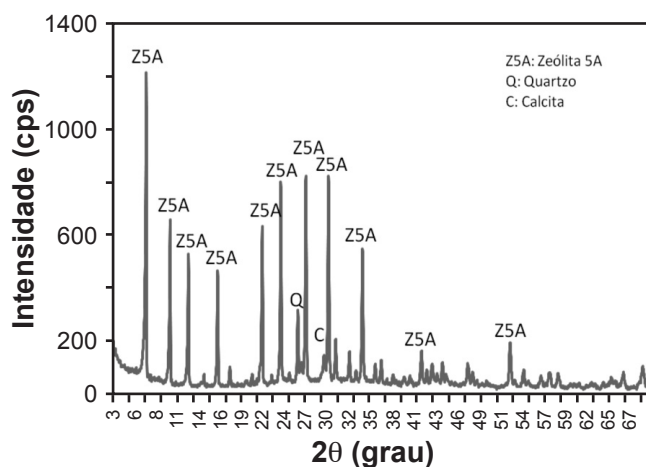


Figura 5: Difratoograma de raios X da amostra 3.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern of the sample 3.]

Tabela VIII - Compostos nas amostras 1, 2, 3 e 4.

[Table VIII - Compounds in the 1, 2, 3, and 4 samples.]

Nome dos compostos	Fórmula química (JCPDS)
silicato aluminato de sódio hidratado (zeólita A)	$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ (39-0222)
silicato aluminato de cálcio hidratado (zeólita 5A)	$\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_4)_{12}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (11-0589)
quartzo	SiO_2 (79-1906)
calcita	CaCO_3 (72-1652)

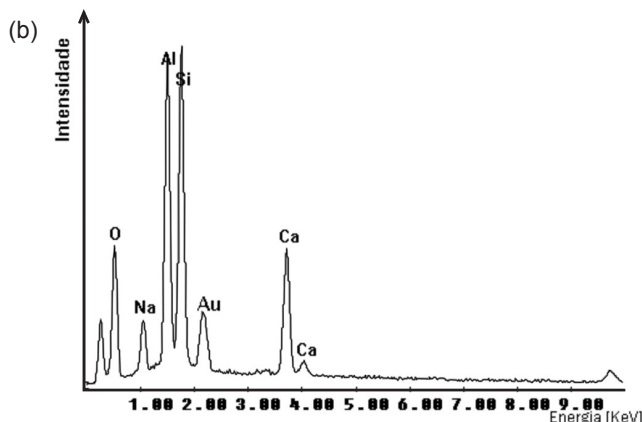
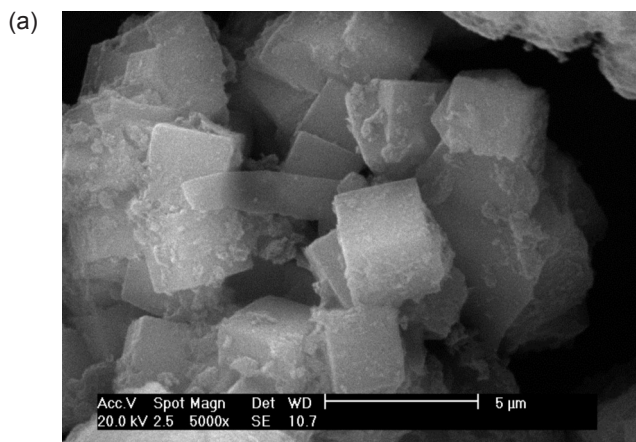


Figura 6: (a) Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 3, com aumento 5000x; (b) análise dos compostos na amostra 3.

[Figure 6: (a) SEM micrograph of sample 3 (5000x); (b) analysis of the compounds in sample 3.]

CONCLUSÕES

Obteve-se zeólita NaA com características propícias para obtenção de zeólita 5A por meio de troca iônica. Todas as zeólitas 5A obtidas podem ser usadas, por exemplo, como trocadores catiônicos para o tratamento de efluentes industriais, pois possuem uma quantidade de PST suficientes para provavelmente agirem como bons adsorventes de metais pesados.

REFERÊNCIAS

- [1] J. C. T. Fernandes, *Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos*, Tese Dr., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP (2004) 152p.
- [2] G. F. Falcão, P. R. P. Paiva, *Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$* , XIII Jornada de Inic. Cient., CETEM, Rio de Janeiro, RJ (2005).
- [3] J. Rabo, *Zeolite chemistry and catalysis*, Am. Chem. Soc. Washington DC, EUA (1976).
- [4] G. Gianetto, A. Montes, G. Rodríguez, *Zeolitas:*

- Características, propiedades y aplicaciones industriales*, 2ª Ed., Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela (2000).
- [5] A. B. Luz, *Zeólitas: propiedades e usos industriais*, CETEM, Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ (1995).
- [6] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, Univ. Salford, Inglaterra (1988).
- [7] R. Van Grieken, J. Sotelo, J. Menéndez, J. Melero, *Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5*, *Microporous Mesoporous Mater.* **39** (2000) 135-147.
- [8] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Robert E. Krieger Publ. Co., Malabar, Florida, EUA (1984).
- [9] I. Salla, T. Montanari, G. Busca, *Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation*, *Microporous Mesoporous Mater.* **109** (2007) 216-222.
- [10] N. R. C. Fernandes, D. M. M. Miotto, *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas*, *Química Nova* **30**, 5 (2007) 1108-1114.
- [11] K. S. Hui, C. Y. H. Chao, S. C. Kot, *Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite NaA and residual products from recycled coal fly ash*, *J. Hazardous Mater.* **B127** (2005) 89-101.
- [12] C. R. Melo, *Síntese de Zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas*, Diss. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC (2009) 89p.
- [13] J. F. M. Motta, A. Zanardo, M. Cabral Júnior, L. C. Tanno, G. Cuchierato, *As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins*, *Cerâm. Ind.* **9**, 2 (2004) 33-46.
- [14] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill, EUA (1968) 596.
- [15] P. S. Santos, S. P. Toledo, H. S. Santos, *Caulins Haloisíticos das regiões sudeste e sul do Brasil*, *Cerâm. Ind.* **14**, 1 (2009) 14-20.
- [16] M. M. Acorsi, F. G. Penha, S. B. C. Pergher, *Obtenção de zeólita P a partir de caulins para futuro emprego como dessecante*, XVI Encontro de Química da Região Sul (2008).
- [17] A. R. Loiola, J. C. Rolim, L. R. D. Silva, *Síntese da zeólita A a partir de metacaulim: influência da temperatura de calcinação do caulim*, 47º Cong. Bras. Quím., Natal, RN (2007).
- [18] E. P. Moraes, N. R. C. F. Machado, S. B. C. Pergher, *Síntese de zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado*, *Revista Acta Scient. Technol.* **25** (2003) 63-69.
- [19] A. S. Maia, A. E. O. Lima, *Síntese de zeólita a partir de um caulim*, IX Encontro de Pesquisa e Pós-Graduação do IFCE, CE (2009).
- [20] V. C. G. Viana, J. C. Moreira, J. H. S. Girão, *Avaliação dos fatores tempo e temperatura para a síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir de metacaulinita*, 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Salvador, BA (2009).
- [21] S. P. Toledo, H. S. Santos, P. S. Santos, *Caracterização dos argilominerais do grupo da caulinita em alguns caulins e "ball clays" de Santa Catarina*, *Cerâm. Ind.* **8**, 5/6 (2003) 19-25.
- [22] C. F. Silva, C. K. C. Yoshida, N. R. C. F. Machado, F. Maugeri Filho, *Efeito do tempo de troca iônica de metais alcalinos na acidez/basicidade de zeólitas*, *Revista Acta Scient. Technol.* **21** (1999) 769-772.
- [23] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A*, *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 319-324.
- (Rec.24/04/2009, Rev. 28/01/2010, Ac. 12/03/2010)

Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais cerâmicos (<i>Experimental setup for wear testing of ceramic materials</i>) R. F. de L. Lorenzi, C. A. Perottoni, J. E. Zorzi	315
Aplicação da ferramenta SWOT para avaliação das técnicas de dano ao choque térmico em materiais refratários (<i>SWOT as a tool to evaluate the thermal shock damage technique of refractory materials</i>) L. R. G. Gonçalves, G. B. Cintra, B. H. Teider, J. B. Gallo, V. C. Pandolfelli	320
Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia (<i>Binders and their effects on alumina-magnesia refractory castables</i>) M. A. L. Braulio, D. H. Milanez, E. Y. Sako, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli	325
Efeitos do carbono na evolução de segundas-fases e na densificação do nitreto de alumínio com Y_2O_3 (<i>Effects of carbon on second-phase evolution and densification of aluminum nitride with Y_2O_3</i>) A. L. Molisani, H. Goldenstein, H. N. Yoshimura	331
Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica (<i>Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange</i>) C. R. Melo, H. G. Riella	340
Technique for optimization of ceramic bodies using mixture design (<i>Técnica para otimização de corpos cerâmicos usando projeto de misturas</i>) J. Silveira, J. P. Leite	347
O uso de técnica eletroquímica para a descontaminação de estruturas cerâmicas vítreas porosas (<i>The use of electrochemical technique for porous vitreous ceramic structure decontamination</i>) O. B. G. Assis E. R. Silva	355
Caracterização dos argilominerais usados em matéria-prima cerâmica, da formação Rio do Rasto, Bacia do Paraná, no município de Turvo, SC (<i>Characterization of clay minerals used in the ceramic industry, from Rio do Rasto formation, Paraná basin, exploitation in Turvo, SC, Brazil</i>) J. A. Costa, A. S. Mexias, M. E. B. Gomes	360
Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão (<i>Refractories multitization with different sources of reactants - review</i>) M. V. M. Magliano, V. C. Pandolfelli	368
Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I (<i>Evaluation of thermal stability of quaternary ammonium salts for use in national organoclays - Part I</i>) R. Barbosa, D. D. Souza, E. M. Araújo, T. J. A. Melo	376
Uso de novos materiais para o capeamento pulpar (hidroxiapatita - HAp e fosfato tricálcico - β -TCP) (<i>The use of new materials for pulp capping (hydroxyapatite - HAp and tricalcium phosphate - β-TCP)</i>) C. S. Delfino, C. Ribeiro, G. F. Vieira, A. H. A. Bressiani, M. L. Turbino	381
Fabricação de blocos cerâmicos de vedação pela incorporação com lodo de lavanderia industrial (<i>Production of ceramic sealing blocks with incorporation of sludge from industrial laundry</i>) L. C. S. Herek, R. Bergamasco, C. R. G. Tavares	389
Efeito da modificação da composição química na sinterização e microestrutura de porcelanas de ossos bovinos (<i>Effect of chemical composition modification on sinterability and microstructure of bone china</i>) D. Gouvêa, S. Hirakata, H. Kahn	393
Incorporação de cinza de lenha, lodo de estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica. Utilização da técnica de planeamento (<i>Grog incorporation in ceramic mass to manufacture of bricks. A study of the physical-mechanical properties</i>) E. N. M. de Medeiros, R. M. Sposto, G. de A. Neves, R. R. Menezes	399
Compósito cimentício reforçado com fibras de carbono para recuperação de monumentos históricos (<i>Cementitious composites made with steatite residue reinforced with carbon fiber</i>) T. H. Panzera, K. Strecker, J. S. Miranda, F. C. Paiva, P. H. R. Borges	405
The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse (<i>O efeito do teor de microsilica e de cimento refratário nas propriedades de LCCs usados em moldagem de alumínio</i>) E. A. Firoozjaei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy	411