

# Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio

## (*Synthesis of zeolite A using diatomite as silicon and aluminum source*)

C. R. Nascimento<sup>1</sup>, E. M. O. Sobrinho<sup>1</sup>, R. B. Assis<sup>1</sup>, R. F. Fagundes<sup>1</sup>, L. Bieseki<sup>1</sup>, S. B. C. Pergher<sup>\*2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Lagoa Nova, Natal, RN 59072-970

<sup>2</sup>Instituto de Química, Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN 59078-970

Rennerquimico@live.com, oliveiramarinhodontobol.com.br, raimisondeassis@hotmail.com, ramon2f@yahoo.com.br, lindiane.bieseki@gmail.com, sibepepergher@gmail.com

### Resumo

A zeólita A é uma típica zeólita sintética muito utilizada nas indústrias como trocador de íons em formulação de detergentes. Por outro lado, a diatomita, material rico em sílica (cerca de 80%), é utilizada em diversos setores industriais como agente filtrante. Neste trabalho é apresentada a síntese da zeólita A utilizando a diatomita como fonte de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As relações SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizadas foram 2 e 1,5. Todas as amostras obtidas foram caracterizadas por análise de difração de raios X, adsorção de N<sub>2</sub> e microscopia eletrônica de varredura. Foi possível sintetizar a zeólita A pura com 51% de cristalinidade com 2 h de cristalização. Maiores tempos de cristalização, independentemente da relação Si e Al levaram à formação da fase sodalita. Na síntese 2 com relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,5, através do processo de separação observou-se que a formação da zeólita A ocorre a partir de aglomerados de partículas de diatomita, e tempos maiores, ao contrário de favorecer a dissolução da diatomita, favorecem a formação da fase sodalita a partir dos cristais de zeólita A.

**Palavras-chave:** síntese, zeólita A, diatomita.

### Abstract

The zeolite A is a typical synthetic zeolite widely used in industries such as ion exchanger in detergent formulation. The diatomite, silica rich material (about 80%), is used in several industrial sectors such as filtering agent. This work presents the synthesis of zeolite A using diatomite as a source of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The employed SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios were 2 and 1.5. All samples were characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption and SEM. It was possible to synthesize pure zeolite A with 51% crystallinity after 2 h of crystallization. Higher crystallization times, regardless of the Si and Al ratio led to formation of sodalite phase. In the second synthesis with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio = 1.5, through the separation process, it was observed that the formation of zeolite A is from agglomerates of particles of diatomite, and conversely to longer times favor the dissolution of diatomite favoring forming the phase sodalite from the zeolite crystals A.

**Keywords:** synthesis, zeolite A, diatomite.

## INTRODUÇÃO

A diatomita é um material de origem sedimentar e biogênica, caracterizada pela presença de sílica amorfa, apresentando uma morfologia distinta, devido à deposição desta nas superfícies dos esqueletos de algas diatomáceas [1]. Sua composição química atrai a atenção para seu uso como matéria prima para síntese de zeólitas. Observa-se pelos diferentes trabalhos publicados, que materiais alternativos podem ser usados como substitutos de reagentes padrões para a síntese de zeólitas. Por exemplo temos a síntese de zeólitas a partir de cinzas do carvão mineral, realizadas a partir de metodologias que utilizam processos de fusão alcalina e após tratamento hidrotérmico [2, 3] ou apenas processos hidrotérmicos, que envolvem a extração do silício e alumínio presentes na matéria prima e seu posterior uso na síntese de materiais tais como zeólita A [4] e Na-X e Y utilizando o resíduo em sua totalidade em uma

etapa apenas de síntese hidrotérmica [5]. Diferentes argilas naturais, em especial o caulim, já vêm sendo usados como fontes de Si e Al na síntese de diferentes zeólitas. Rigo et al. [6] propuseram o uso do caulim na forma de metacaulim a síntese da zeólita A empregando uma metodologia de síntese hidrotérmica de 4 h, obtendo materiais puros utilizando ou não agitação no processo de cristalização. A síntese de zeólitas a partir de fontes alternativas pode ser utilizada para agregar valor a materiais considerados resíduos, além das cinzas da queima do carvão, temos como exemplo a síntese de zeólita Na-A a partir da crisotila [7]. O trabalho de Mohamed et al. [8] mostra a possibilidade do uso das cinzas de casca de arroz para a síntese de zeólita ZSM-5, neste mesmo trabalho avalia a capacidade fotocatalítica desta zeólitas impregnada com Co ou V.

O uso da diatomita em síntese de materiais zeolíticos já foi relatado utilizando planejamento estatístico para otimização do processo [9]. Os autores indicam que é

possível sintetizar a zeólita A em uma faixa de tempo 8 - 52 h, sendo que o melhor resultado, em termos de cristalinidade, foi obtido em 24 h de cristalização. Foram obtidos como produtos de síntese a zeólitas Na-P1, analcima, cancrenita e hidroxisodalita a partir da variação de condições de síntese [10]. Os autores observaram o efeito da temperatura, da concentração da solução de NaOH e do tempo de síntese para relações sólido:líquido de 1:10 e 1:30. A zeólita Na-P1 altamente cristalina foi obtida a 100 °C com razão sólido:líquido 1:10 (10%w/v de NaOH) em 144 h.

Diminuir o tempo de síntese para materiais obtidos por fontes alternativas se mostra necessário de forma a tornar o processo mais viável e atrativo. No presente estudo é relatada a síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de SiO<sub>2</sub>. O tempo de síntese foi avaliado com relação à presença da fase sodalita, considerada neste estudo como impureza. O procedimento de síntese padrão também foi adaptado para verificar a influência do uso de um maior tempo de reação no grau de pureza do material formado.

## EXPERIMENTAL

### *Síntese padrão*

O procedimento de síntese foi o mesmo utilizado na Ref. [6]. A composição do gel de síntese foi definida como 2SiO<sub>2</sub>:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3,5 Na<sub>2</sub>O:122H<sub>2</sub>O. Para a síntese padrão prepara-se 40 mL de uma solução de NaOH (0,22 mol/L); esta solução é dividida em duas, V1 e V2. Na solução V1 é adicionado 4,129 g aluminato de sódio (50-56% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 40-45% Na<sub>2</sub>O). Essa solução fica sob agitação por 2 min. Na solução V2 são adicionados 2,235 g de SiO<sub>2</sub> (sílica aerosil Degussa) + 2,92 g de NaOH (97% Aldrich) e 3,29 g de H<sub>2</sub>O. Essa solução fica sob agitação por 10 min. Após, a solução V1 é vertida rapidamente na solução V2 e a mistura fica sob agitação mecânica durante 30 min. Posteriormente o gel é transferido para autoclaves de aço inox com fundas de Teflon® e para estufa onde permanece a 100 °C por 4 h. O produto obtido é lavado com H<sub>2</sub>O destilada até pH 9 e seco em estufa a 90 °C por 16 h.

### *Síntese utilizando diatomita*

As amostras foram nomeadas de acordo com a seguinte nomenclatura: xZADy, onde x é o procedimento de síntese realizado e y o tempo de cristalização. Foram realizados 3 procedimentos de síntese substituindo a fonte de sílica por diatomita já beneficiada por método de calcinação. No primeiro procedimento a SiO<sub>2</sub> foi substituída pela diatomita mantendo-se o procedimento padrão e a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2. Neste procedimento também foi realizado um estudo de tempo de cristalização variando de 1 a 4 h. Nos procedimentos 2 e 3 a relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi ajustada para = 1,5. A síntese 2 foi realizada conforme procedimento padrão de síntese. Ao final, na lavagem, a amostra obtida foi separada em duas frações uma leve e outra mais pesada por decantação. Para estudar o efeito do tempo de síntese,

no procedimento 3 a solução V2 foi deixada em agitação por 2 h à temperatura ambiente antes de ser misturada à solução V1. Para ambos os procedimentos de síntese 1, 2 e 3 a temperatura de cristalização foi mantida em 100 °C e foram obtidas amostras durante 4 h para comparação.

### *Caracterização*

Para a caracterização por difração de raios X foi utilizado um aparelho Rigaku Miniflex II com filtro de Ni e radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com intervalo de varredura  $2\theta = 2-70^\circ$ , com passo de varredura  $0,02^\circ$ . As medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas em aparelho QuantaChrome NovaWin 2, no qual 100 mg de amostras são pré-tratadas a 300 °C por 3 h sob vácuo. Micrografias das amostras sintetizadas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30-ESEM com voltagem de aceleração 20 kV. Para a análise química o material foi desaglomerado, quarteado, moído até granulometria inferior a 200 mesh, e por fim prensado em prensa manual em forma de pastilha, com diâmetro 15 mm. A análise foi em um equipamento de fluorescência de raios X EDX-720 Shimadzu.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A diatomita utilizada neste estudo, de acordo com a análise química realizada por FRX (Tabela I), tem um percentual de 80% de SiO<sub>2</sub>. O SiO<sub>2</sub> presente se encontra na forma amorfa e nas fases cristalinas quartzo e cristobalita, difratograma de raios X da Fig. 1.

A amostra apresenta uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alta, o que faz com que seja necessário acrescentar uma fonte de alumínio externa na aplicação deste material para síntese de zeólitas com relação Si/Al mais baixa. A partir do difratograma observa-se que a presença de quartzo é relativamente pequena

Tabela I - Composição percentual de uma amostra de diatomita.

[Table I - Percent composition of a sample of diatomite.]

Compostos	Percentual
SiO <sub>2</sub>	80,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36
TiO <sub>2</sub>	0,34
SO <sub>3</sub>	0,18
CaO	0,17
MgO	0,12
K <sub>2</sub> O	0,10
ZrO <sub>2</sub>	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
MnO	0,01
CuO	0,01

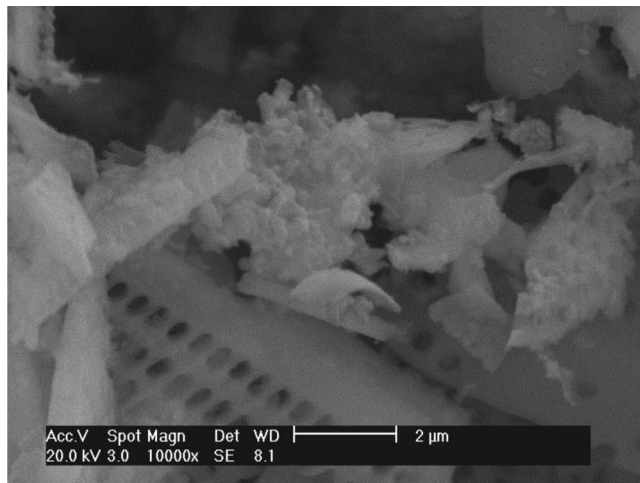
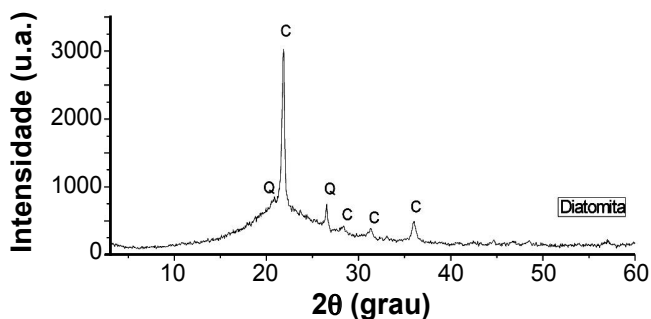


Figura 1: Difratoograma de raios X e micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de diatomita. As fases identificadas são C - cristobalita e Q - quartzo.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern and SEM micrograph of the diatomite sample. The identified phases are C - cristobalite and Q - quartz.]

o que torna mais fácil a dissolução do material. A presença de elevado teor deste composto faz como seja necessário etapas de pré-tratamento por fusão alcalina para que se possa obter um bom rendimento de síntese. Isto é uma vantagem em relação a materiais como argilas e cinzas do carvão mineral.

Para efeito de comparação uma amostra sintetizada nas condições padrão foi analisada por DRX, na Fig. 2 é apresentado o difratograma de uma zeólita A padrão com as principais reflexões identificadas.

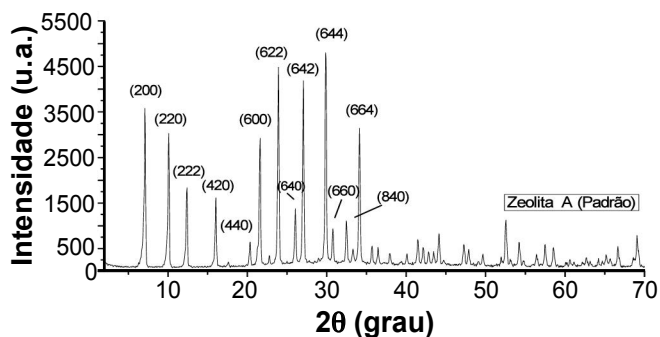


Figura 2: Difratoograma de raios X da zeólita A sintetizada nas condições padrão.

[Figure 2: X-ray diffraction pattern of synthesized zeolite A in standard conditions.]

Esta amostra padrão foi utilizada como referência para o cálculo da cristalinidade relativa a partir da equação A.

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Sigma \text{ Intensidade dos picos da amostra sinterizada}}{\Sigma \text{ Intensidade dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad (\text{A})$$

Na Fig. 3 são apresentados os resultados das análises de DRX para as amostras sintetizadas de acordo com a síntese padrão, utilizando diatomita como fonte de silício com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ .

Apartir do difratograma de raios X observa-se que é possível obter a zeólita A pura a partir de 2 h de cristalização. Com o passar do tempo a cristalinidade não muda significativamente, ficando em 51, 59 e 57% para as amostras 1ZAD2, 1ZAD3 e 1ZAD4, respectivamente; o que ocorre é a formação de outra fase cristalina sodalita (s) em  $2\theta = 14,16$ . Altas concentrações de NaOH podem levar à formação de sodalita [11] na síntese utilizando caulim. Em nosso estudo estamos trabalhando com concentração de NaOH de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , ainda menores do que as concentrações utilizadas [11] e uma relação sólido:líquido de 1,6g:25mL. O aumento da concentração de NaOH promove um aumento na velocidade de formação da zeólita A e proporciona uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita e com partículas de tamanho menor [4]. Neste caso observamos que ocorre um aumento da cristalinidade da zeólita A, mas em contrapartida vemos a formação da fase sodalita.

Os valores de área de superfície específica obtidos pelo método BET para as amostras 1ZAD1, 1ZAD2, 1ZAD3 e 1ZAD4 foram 6, 10, 10, e  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Estes valores são relativamente baixos devido ao fato da amostra ser microporosa e estar na forma sódica. A maior área obtida para a amostra com tempo de cristalização de 4 h pode ser devido à presença de uma maior quantidade de sodalita.

Na Fig. 4 são apresentados os difratogramas de raios X e micrografias da zeólita A sintetizada com diatomita, utilizando a metodologia padrão, mas com uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$ .

A amostra 2ZADL foi a fração mais leve recolhida no momento da lavagem e a amostra 2ZAD4P aquela que decantou rapidamente. Comparando-se as amostras obtidas utilizando diatomita como fonte de  $\text{SiO}_2$  com a amostra padrão (Fig. 2) verifica-se que as amostras 2ZAD4L e 2ZAD4P possuem reflexões em  $2\theta$  característica da zeólita A. Em comparação à amostra padrão verifica-se uma menor cristalinidade do material sintetizado a partir da diatomita. Os valores de cristalinidade calculados para as duas amostras ficou em  $\sim 74$  e 55% para as amostras 2ZAD4L e 2ZAD4P, respectivamente. Isto já era esperado devido ao fato de que para a obtenção da zeólita esperada existe a necessidade da presença no meio reacional de uma certa concentração das espécies silicato e aluminato. Por isso deve existir um equilíbrio entre a velocidade de dissolução da fase sólida e a velocidade de reação [12]. Observando as micrografias apresentadas na Fig. 4 b para a amostra 2ZAD4P, pode-se

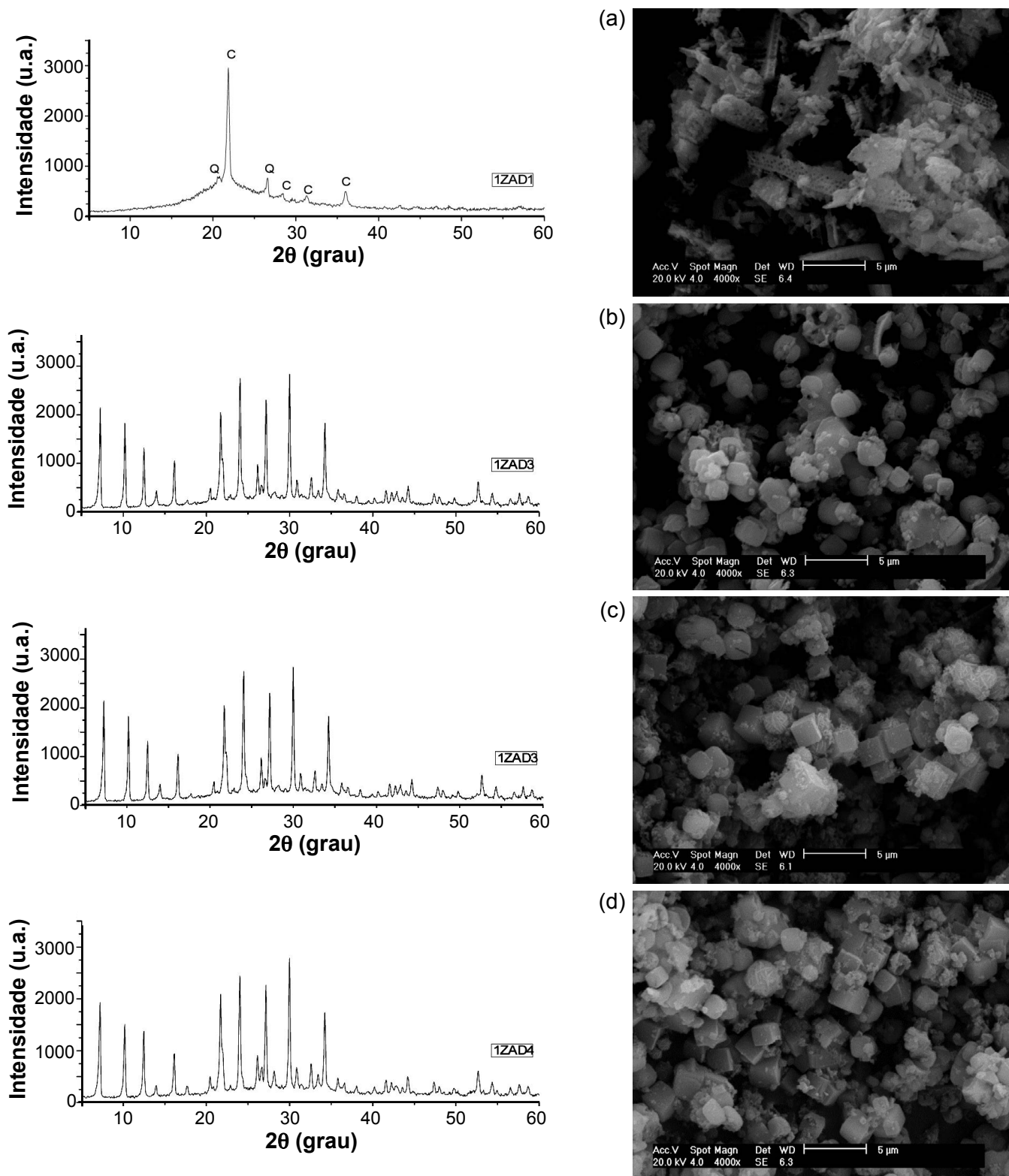


Figura 3: Difratoformas de raios X e micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras sintetizadas de acordo com a síntese padrão, variando o tempo de cristalização a) 1, b) 2, c) 3 e d) 4 h.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns and SEM micrographs of synthesized samples according to standard synthesis by varying the crystallization time a) 1 b) 2, c) 3 and d) 4 h.]

observar claramente o crescimento dos cristais de zeólita a partir de partículas maiores de diatomita. Desta forma pode-se inferir que não é mantido um equilíbrio entre a velocidade de

dissolução e a de cristalização do material.

Na Fig. 5 é apresentado o difratograma de raios X e micrografias do produto obtido aumentando-se o tempo de

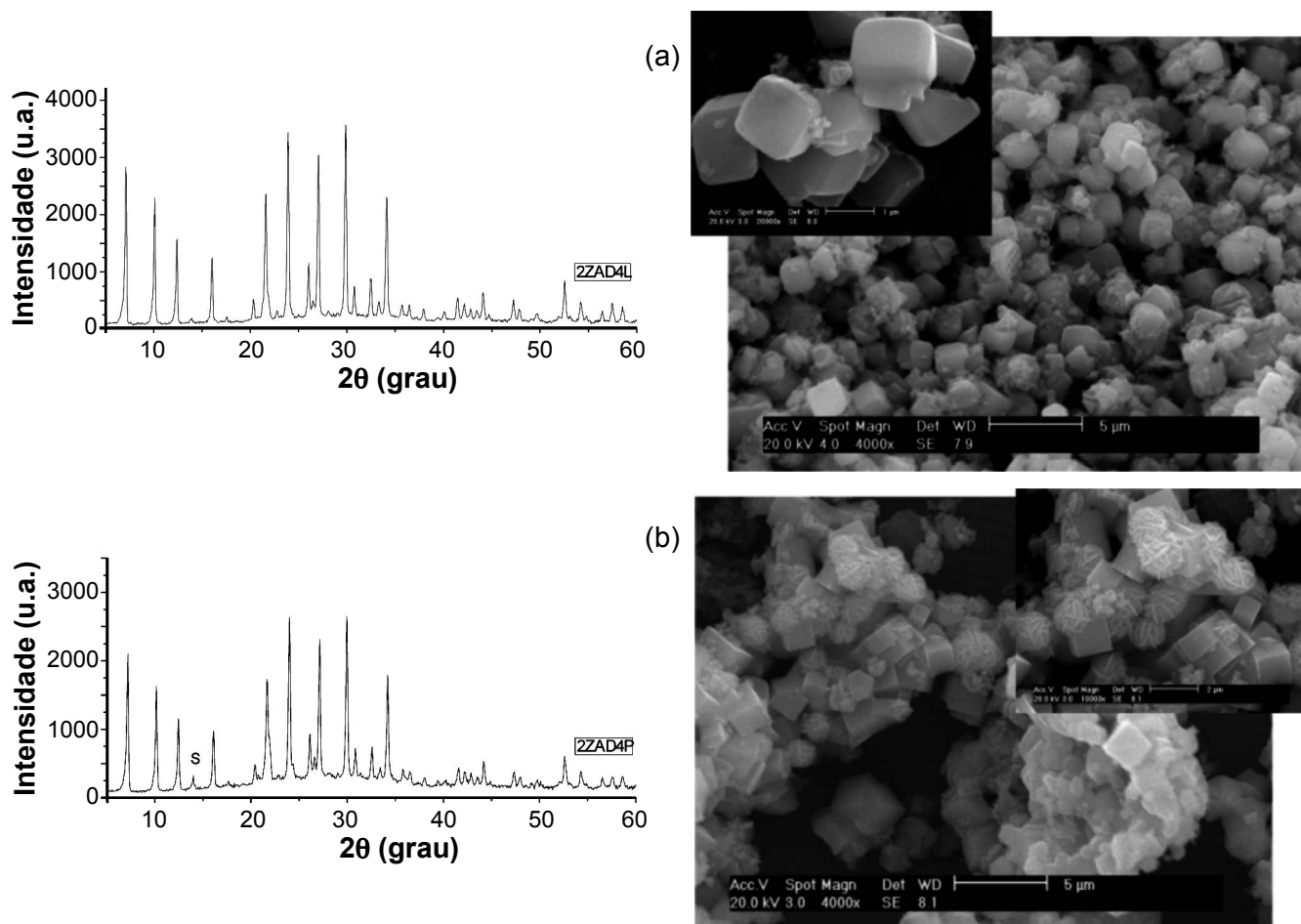


Figura 4: Difratomogramas de raios X e micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de zeólitas A sintetizadas utilizando metodologia padrão com relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$ , a) 2ZAD4L e b) 2ZAD4P.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns and SEM micrographs of synthesized samples using standard methodology with ratio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5$ , a) 2ZAD4L and b) 2ZAD4P.]

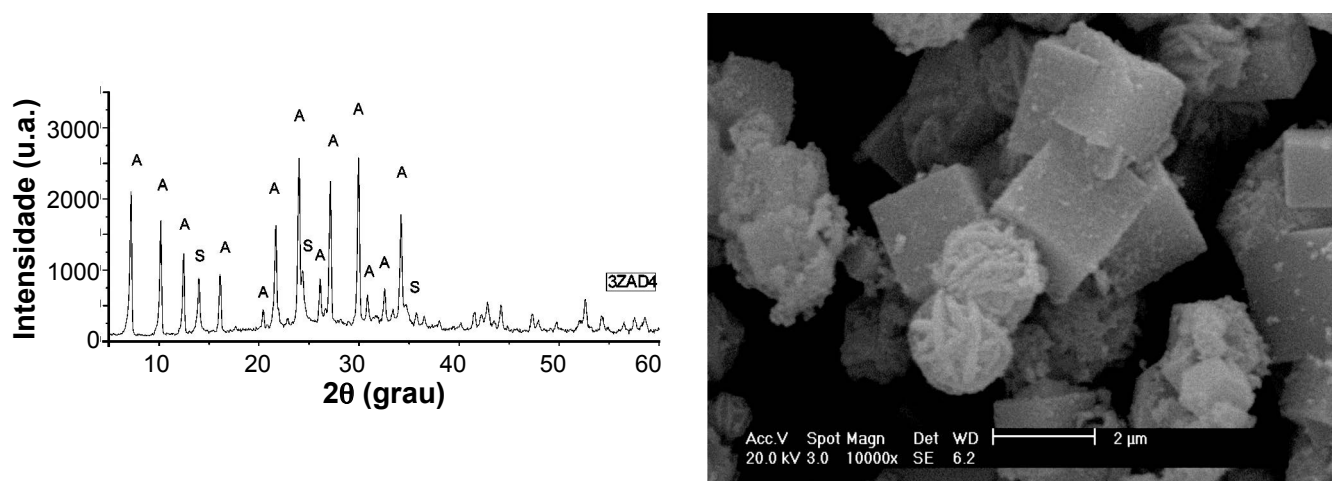


Figura 5: Difrátograma de raios X e micrografia obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra 3ZAD4.

[Figure 5: X-ray diffraction pattern and SEM micrograph of sample 3ZAD4.]

reação para 2 h na mistura V2 + NaOH + H<sub>2</sub>O e diatomita, com uma relação  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$ .

O tempo de cristalização para a amostra 3ZAD4 foi mantido em 4 h. Pela presença de reflexões em  $2\theta = 13,97^\circ$

e  $24,37^\circ$  características da zeólita sodalita, verifica-se que o produto formado não é puro. A cristalinidade ficou em torno de 56%, mais um indicativo de que esta amostra pode ser sintetizada em tempos de cristalização mais baixos.

## CONCLUSÕES

Verificou-se que é possível sintetizar a zeólita A pura a partir da diatomita em tempos de cristalização de 2 h. Por se tratar de um produto natural, a formação dos cristais de zeólita A ocorre na superfície das partículas, produzindo aglomerados nos quais tanto estão presentes a fase zeolítica desejada, como o material de partida. O aumento da fase sodalita, neste caso considerada indesejável, pode ser relacionado ao fato de que o ataque a estes aglomerados de partículas de diatomita fica comprometido pela presença da zeólita A na sua superfície, que acabam se redissolvendo e dando lugar à formação da sodalita.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (projetos CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM) pelas análises.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. B. da Luz, F. A. F. Lins, (Eds.), *Rochas e Minerais Industriais - Usos e especificações*, CETEM/MTC, Rio de Janeiro, RJ (2005).
- [2] A. Molina, C. Poole, *Minerals Eng.* **17** (2004) 167.
- [3] S. Rayalu, S. U. Meshram, M. Z. Hasan, *J. Hazard. Mater.* **77** (2000) 123.
- [4] C-F. Wang, J-S. Li, L-J Wang, X-Y Sun, *J. Hazard. Mater.* **155** (2008) 58.
- [5] H. Tanaka, S. Furusawa, R. Hino, *J. Mater. Synth. Proc.* **10** (2002) 143.
- [6] R. T. Rigo, S. B. C. Pergher, D. I. Petkowicz, J. H. Z. dos Santos, *Química Nova* **32** (2009) 21.
- [7] D. Petkowicz, R. T. Rigo, C. Radtke, S Pergher, J. dos Santos, *Microporous Mesoporous Mater.* **116** (2008) 548.
- [8] M. M. Mohamed, I. F. Zidan, M. Thabet. *Microporous Mesoporous Mater.* **108** (2008) 193.
- [9] B. Ghosh, D. C. Agrawal, S. Bhatia, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 2107.
- [10] A. Chaisena, K. Rangsrivatananon, *Mater. Lett.* **59** (2005) 1474.
- [11] M. Alkan, Ç. Hopa, Z. Yilmaz, H. Güler, *Microporous Mesoporous Mater.* **86** (2005) 176.
- [12] P. G. Giannetto, A. M. Rendón, G. R. Fuentes, *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdIT, Caracas, Venezuela (2000).  
(*Rec.13/07/2013, Rev. 27/07/2013, Ac. 29/07/2013*)