

Transformação de Caulim em Zeólita Tipo P

**Marta M. Acorsi^a, Anderson J. Schwanke^a, Fábio G. Penha^a,
Sibele B. C. Pergher^{a*}, Diego I. Petkowicz^b**

^a*Departamento de Química,
Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus Erechim,
Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim - RS, Brasil*

^b*Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS,
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil
pergher@uri.com.br

Resumo: Quatro tipos de caulins foram empregados na síntese da Zeólita P. As argilas foram usadas na forma natural e calcinadas a 900 °C. As argilas e os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas, tais como: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de área superficial BET e espectroscopia no infravermelho. Diferentes fases zeolíticas foram formadas provavelmente devido a composição e origem do caulim. Caulins comerciais favorecem a formação da fase P, enquanto que caulins naturais conduzem a fase chabazita. Outras fases tais como X, analcima e provavelmente sodalita são também obtidas.

Palavras-chave: Zeólita P, caulim, síntese.

1. Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial. Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores a 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.

A síntese tradicional de zeólitas utiliza hidrogéis como matéria prima. Novos processos de síntese de zeólitas empregando matérias primas mais econômicas vêm sendo objeto de vários estudos. Matérias-primas naturais, tais como diatomito, caulim e outros argilominerais, vem sendo empregados na síntese de zeólitas, tais como A^{1,2}, X^{1,3-7}, HS^{1,8}, ZSM-5^{9,10}, ofretita⁷, mordenita^{11,12}, entre outras.

Os rendimentos das sínteses são menores do que os obtidos pela síntese tradicional e, muitas vezes, mais de uma fase está presente. Apesar deste inconveniente, a síntese de zeólitas a partir de matéria prima natural continua sendo atraente devido ao baixo custo.

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 7,0 Å (Figura 1).

A Zeólita P, segunda a IZA possui estrutura tipo GIS com uma célula unitária monoclinica e um sistema tridimensional de canais formados por poros de 8 MR (Figura 2). Devido a sua estrutura de poros pequenos uma de suas maiores aplicações é como dessecante¹³.

Recentemente, a Zeólita P foi empregada como suporte para a incorporação de NiS para fotodegradação de corantes¹⁴.

A IZA (*International Zeolite Association*) apresenta a receita de síntese da Zeólita P empregando caulim como fonte de Si e Al, sendo este o procedimento padrão. Entretanto o caulim sugerido é de origem Indiana¹⁵.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da Zeólita P empregando diferentes caulins.

2. Experimental

2.1. Materiais

Quatro diferentes caulins foram empregados, dois de origem comercial denominados de acordo com sua procedência: REAGE e FLUKA. Os outros dois caulins são materiais naturais provenientes da Mineração Tabatinga Ltda situada em Tijucas do Sul - PR, denominadas AD44 e MINA. Estes materiais foram empregados na forma natural e calcinados a 900 °C por 3 horas.

2.2. Síntese da Zeólita P

O procedimento realizado foi baseado na receita da IZA (*International Zeolite Association*)¹⁵: 12,7 g de caulim foram misturados a uma solução contendo 87,7 g de água e 10,4 g de NaF. Esta mistura foi transferida para autoclaves de aço inox com fundas internas de Teflon e foram mantidas a 85 °C por 60 dias em sistema estático. Posteriormente os produtos obtidos foram separados por centrifugação e lavados com água destilada até que o pH da água de

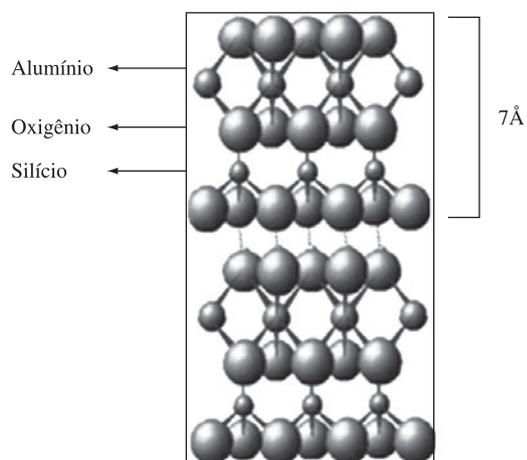


Figura 1. Estrutura da Caulinita.

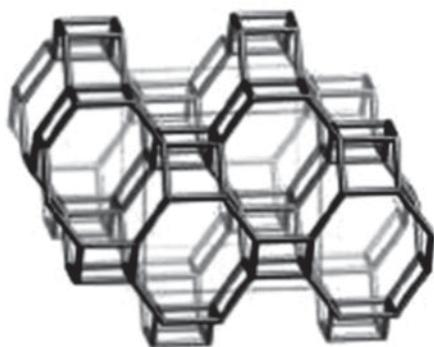


Figura 2. Estrutura da Zeólita P.

lavagem fosse menor que 8,0. Os materiais foram secos à 100 °C por 24 horas e armazenados.

Um segundo procedimento foi utilizado empregando somente o caulim AD44: 1 g de caulim é adicionado a 2,5 g de NaOH e aquecido a 500 °C por 3 horas. No material obtido, depois de frio, adiciona-se 20 mL de água milli-q e ajusta-se o pH entre 12 e 14. Esta suspensão é aquecida até a temperatura de ebulição e posteriormente é transferida para um sistema de refluxo a 100 °C por 4 dias. Posteriormente, separa-se o sólido por centrifugação e lava-se até o pH da água de lavagem ficar em torno de 8. O material sólido obtido é seco a 105 °C por 24 horas.

2.3. Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de adsorção de nitrogênio para cálculo de área superficial (ABET) e espectroscopia no infravermelho (IR).

As análises por difração de raios X foram realizadas num DIFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu- α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram recobertas por um filme de ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JOEL – JSM 5800, com voltagem de aceleração de 20 kV e ampliações de 1000 \times , 5000 \times e 10000 \times .

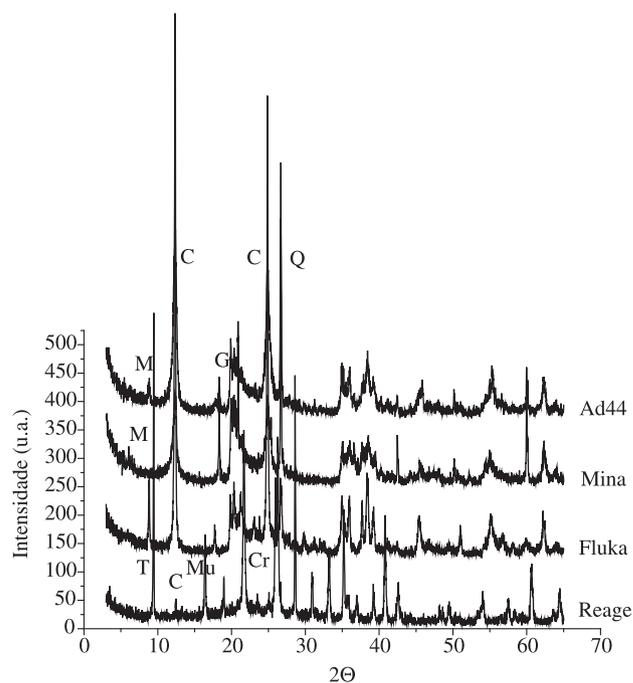


Figura 3. Difratograma de raios X das Argilas naturais (C: Caulinita; Q: Quartzo; M: Mica; G: Gibsitita; T: Talcó; Mu: Mulita; Cr: Cristobalita).

Tabela 1. Caracterização das argilas Mina e AD44.

	Análise química (%)	
	MINA	AD44
SiO ₂	54,45	44,44
Al ₂ O ₃	34,33	37,93
Fe ₂ O ₃	1,43	2,37
MgO	0,09	0,33
MnO	0,01	0,09
CaO	0,09	0,10
K ₂ O	0,21	1,64
Na ₂ O	0,05	0,08
P ₂ O ₅	0,04	0,08
	Análise mineralógica (%)	
	MINA	AD44
Caulinita	79	85
Mica	4	5
Quartzo	12	6
Gibsitita	5	4

As medidas de área superficial específica foram realizadas por adsorção de Nitrogênio, utilizando o aparelho Quanta Chrome-Nova 1000 series.

As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo 8300. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. Uma diluição de cerca de 10% de amostra foi realizada com KBr.

3. Resultados e Discussão

3.1. Materiais de partida

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de partida. Comprova-se que os materiais naturais são essencialmente caulinitas, algumas impurezas são observadas, como mica, gibsita e quartzo. Os materiais comerciais apresentam uma cristalinidade maior, o material proveniente da Fluka é uma caulinita bem cristalina com impureza de mica, enquanto que o caulim da Reage apresenta pouca quantidade de caulinita e como fases majoritárias apresenta talco, mullita, cristobalita e quartzo.

A Tabela 1 apresenta os resultados de caracterização das argilas naturais MINA e AD44 fornecidos pela mineração Tabatinga. Observa-se que as argilas são essencialmente caulinita e que possuem alto teor de Si e Al, sendo então indicadas para a síntese de zeólitas. As argilas também possuem pequenas quantidades de vários metais compensadores de carga que poderão influenciar no processo de síntese.

A micrografia da argila natural AD44 está apresentada na Figura 4, observa-se morfologia típica de materiais lamelares.

Tabela 2. Área superficial específica das amostras.

Amostras	Área (m ² .g ⁻¹)
AD-44	30,5
Mina	61,3
Reage	4,1
Fluka	10,9

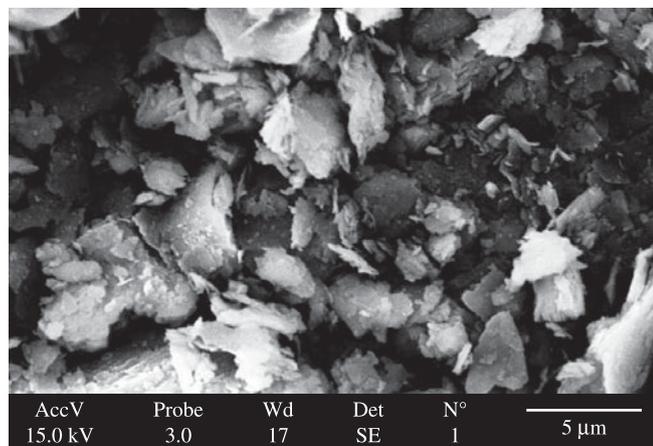


Figura 4. Micrografias da AD44.

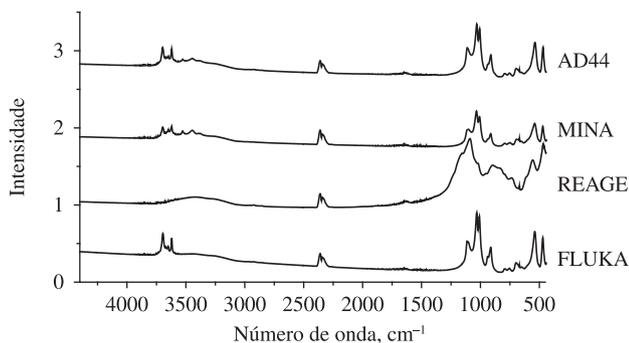


Figura 5. Espectros de IV das amostras de partida.

As áreas superficiais dos caulins naturais e comerciais apresentadas na Tabela 2, foram calculadas através do método BET, utilizando os dados de adsorção de nitrogênio. Observam-se para as argilas naturais MINA e AD44, áreas típicas de materiais lamelares, entretanto para os materiais comerciais as áreas obtidas são baixas.

Os resultados das análises de infravermelho estão representados na Figura 5. A região de 1500-500 cm⁻¹ refere-se a vibrações estruturais dos materiais e observa-se que as argilas AD44, MINA e FLUKA são similares, entretanto, a argila da REAGE possui um espectro diferente concordando com os resultados da difração de raios X. As bandas na região de 3600 cm⁻¹ podem ser atribuídas a combinações de oscilações simétricas e assimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devido a oscilações de molécula de água localizadas em posições diferentes da estrutura^{16,17}. A banda observada à ~1640 cm⁻¹ refere-se a interação do OH com o oxigênio da estrutura da argila. Na região entre 600 e 1500 cm⁻¹ observam-se bandas devido a vibrações referentes a estrutura da caulinita¹⁸. Em ~2360 e ~2340 cm⁻¹ aparecem bandas referentes a molécula de CO₂ adsorvida.

Tabela 3. Rendimentos das sínteses dos materiais obtidos.

Amostras	Argila natural (%)	Argila calcinada (%)
AD-44	17,4	18,0
Mina	11,6	13,7
Reage	13,1	12,3
Fluka	17,7	14,3

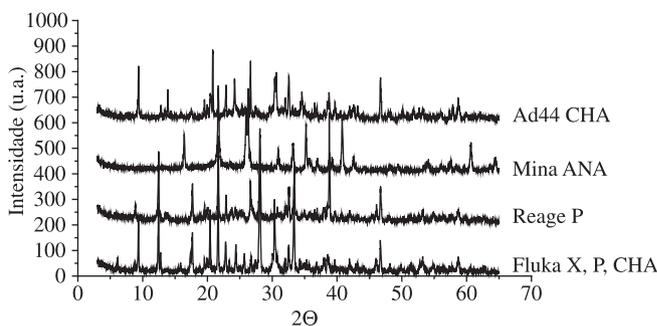


Figura 6. Difratograma de raios X dos materiais obtidos empregando os caulins na forma natural.

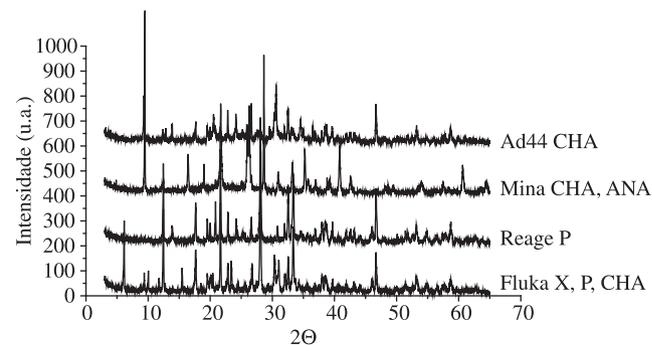


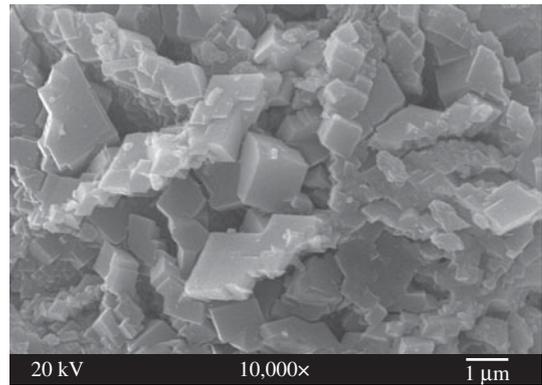
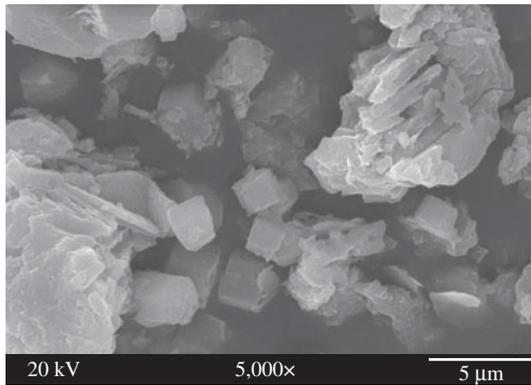
Figura 7. Difratograma de raios X dos materiais obtidos empregando os caulins calcinados a 900 °C.

Argilas

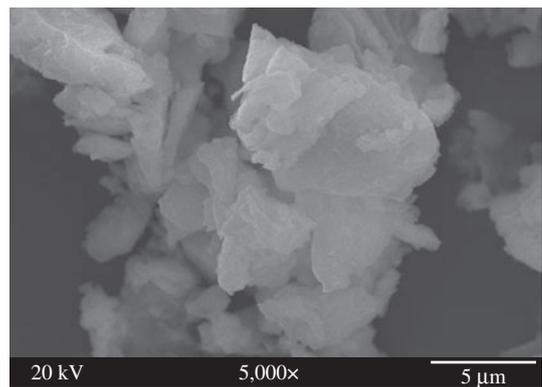
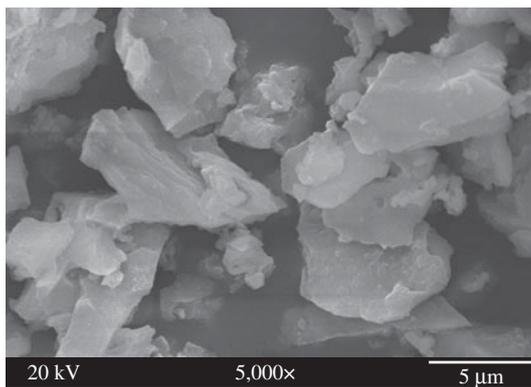
Natural

Calcinada

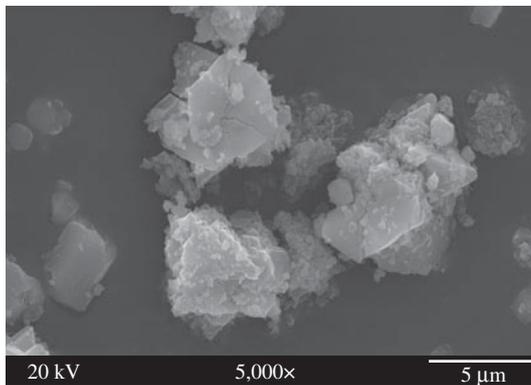
AD44



MINA



REAGE



FLUKA

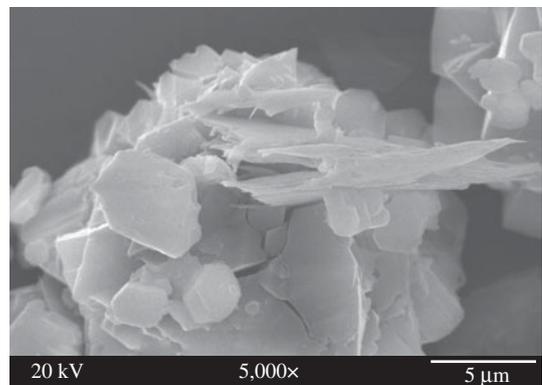
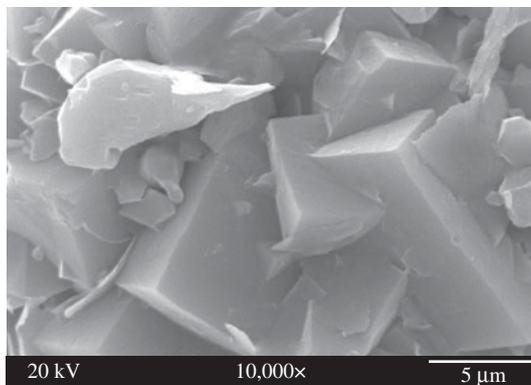


Figura 8. Micrografias dos materiais sintetizados.

3.2. Materiais sintetizados

Os rendimentos das sínteses empregando as argilas na forma natural e calcinada estão apresentados na Tabela 3. Estes rendimentos estão na mesma ordem de grandeza da síntese da Zeólita P sugerida pela IZA (9,1%).

As Figuras 6 e 7 apresentam os difratogramas dos materiais sintetizados. Ao comparar a posição dos picos obtidos com padrões conhecidos de fases zeolíticas, observou-se mais de uma fase presente nos materiais cristalinos. Isto é um indicativo de que a origem e composição química do caulim de partida influenciam nas fases zeolíticas formadas.

Foram identificadas as fases zeolíticas: P, Chabasita (CHA), Analcime (ANA) e X. Possivelmente, existam traços da fase zeolítica Sodalita, pois tanto a Sodalita como a Chabasita, concorrem na síntese da Zeólita P.

Não se observam diferenças de fases formadas ao empregar o caulim na forma natural ou calcinado a 900 °C. Ao empregar o caulim calcinado a 900 °C sabe-se que o caulim se encontra numa fase metacaulim que é mais reativa⁵ e espera-se que se obtenha fases zeolíticas. Observa-se que empregando o caulim Fluka se obtém maior quantidade de fase X que possui uma estrutura mais aberta. De uma forma geral as fases são mais cristalinas quando se emprega o metacaulim. As diferentes fases zeolíticas formadas são devidas provavelmente a composição do caulim.

Tabela 4. Área superficial específica dos materiais sintetizados.

Amostras	Material sintetizado usando argila natural (m ² .g ⁻¹)	Material sintetizado usando argila calcinada (m ² .g ⁻¹)
AD-44	67,3	20,6
Mina	1,8	3,3
Reage	8,7	4,6
Fluka	100,0	12,9

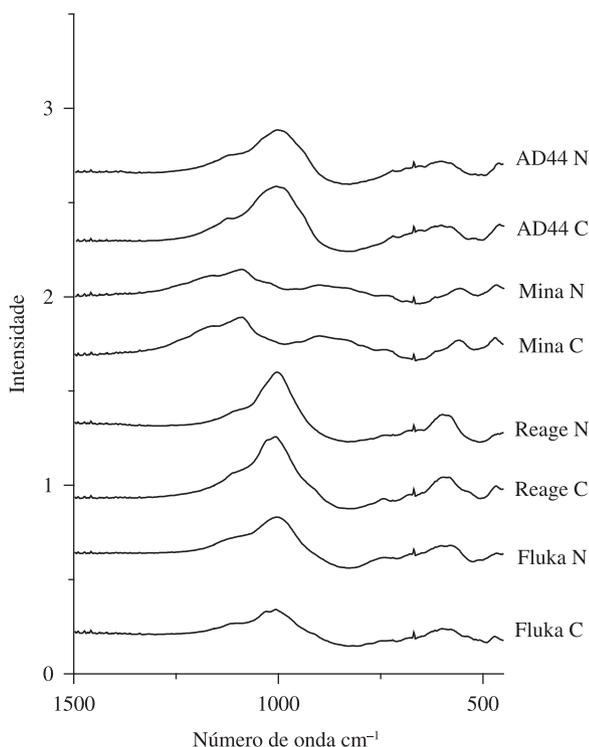


Figura 9. Espectro de IV dos materiais sintetizados.

A Zeólita P possui no difratograma de raios X as reflexões em $2\theta = 12,4; 17,8; 21,7; 28,2$ e $33,3$ ¹⁴. Estas reflexões são observadas quando se empregam os caulins Reagem, principalmente, e Fluka.

As micrografias dos materiais sintetizados (Figura 8) apresentam a morfologia dos materiais sintetizados, onde se observam cristais de diferentes formas e tamanhos indicando diferentes fases zeolíticas obtidas. Especificamente, observa-se cristais de formas cúbicas referentes a fase chabasita (AD44), cristais alongados referentes a fase P (Reage calcinada) e intercrescimento de cristais cúbicos morfologia típica de zeólita tipo X (Fluka natural).

As baixas áreas superficiais obtidas (Tabela 4) indicam que as estruturas obtidas possuem poros pequenos limitando o acesso da molécula de N₂. Áreas maiores, como de 100 m².g⁻¹ indicam a obtenção de estruturas mais abertas como a Zeólita X.

A Figura 9 apresenta os espectros de infravermelho dos materiais sintetizados. Ao comparar com a Figura 5 que apresenta os espectros dos materiais de partida, observa-se que ocorrem mudanças significativas na região de vibração da estrutura 600 a 1500 cm⁻¹ confirmando mais uma vez que ocorreu transformação das argilas em fases zeolíticas. Como mais de uma fase zeolítica foi obtida, fica difícil designar as bandas. Talvez, essa seja a razão de que as bandas sejam menos definidas, por ocorrer provavelmente superposição de bandas nas diferentes fases formadas.

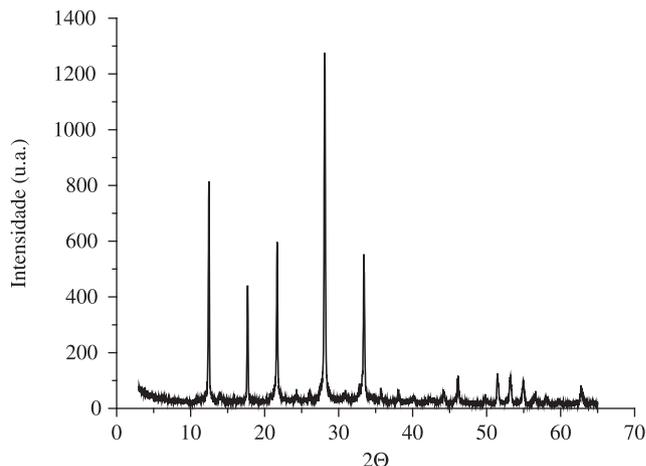


Figura 10. Difratograma de raios X do material obtido empregando o procedimento fusão alcalina e o caulim AD44.

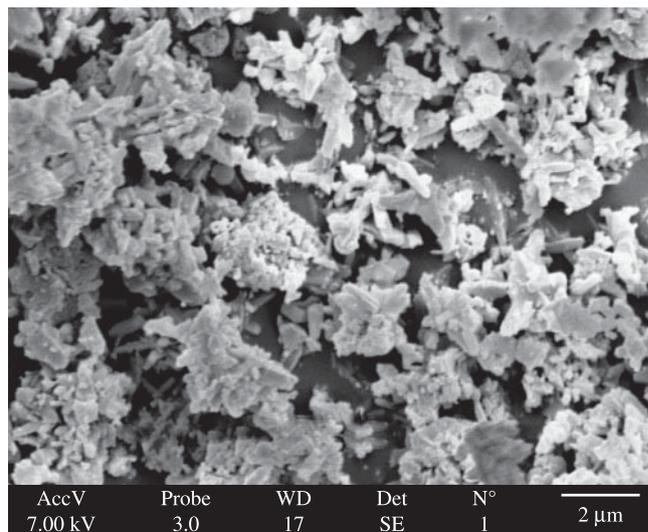


Figura 11. Micrografia do material sintetizado pelo procedimento de fusão alcalina.

Empregando o procedimento de fusão alcalina e o caulim AD44 foi obtido a Zeólita P pura, a Figura 10 apresenta este resultado. Este material apresentou uma área superficial de $12,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ típica de materiais de poros pequenos. A micrografia deste material (Figura 11) apresentou uma morfologia de agulhas e não se observou outras fases presentes.

4. Conclusão

A síntese da Zeólita P, através do procedimento IZA, empregando diferentes caulins levou a formação de diversas fases zeolíticas, indicando que a origem e composição do caulim influenciam nas fases zeolíticas obtidas. Os caulins comerciais formaram preferencialmente a fase P, enquanto que os naturais formaram preferencialmente a chabazita. Outras fases como X, analcime e possivelmente sodalita, também foram obtidas. Não foram observadas diferenças de fases obtidas com o pré-tratamento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

A síntese através do procedimento de fusão alcalina, empregando o caulim AD44, levou a formação da fase zeolítica tipo P, indicando ser este procedimento mais adequado para obtenção de fases puras.

Agradecimentos

A URI – Campus de Erechim e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências

1. FARZANEH, F.; OSKOOIE, M. K.; NEJAD, M. M. A. The synthesis of zeolites A, X and HS from natural Iranian kaolinite and the study of the transformation of zeolites X to HS and zeolites Y to P by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 1, p. 23, 1989.
2. PETKOWICZ, D. et al. Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 548, 2008.
3. BASALDELLA, E. I.; KIKOT, A.; PEREIRA, E. Synthesis of zeolites from mechanically activated kaolin clays. **Reactivity of Solids**, v. 8, p. 169, 1990.
4. KIM, W.; ZHANG, Q.; SAITO, F. Syntheses of Zeolite-A and X from Kaolinite Activated by Mechanochemical Treatment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 33, n. 2, p. 217, 2000.
5. MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da Zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum**, v. 25, n. 1, p. 63, 2003.
6. MORAES, E. P.; FERNANDES MACHADO, N. R. C.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólita a partir de caulim para utilização em troca iônica. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 19, 2004, Mérida, Yucatan, México.
7. MINATELLI, D. C. **Estudo da síntese da zeólita ofretita, em escala de laboratório**. 1992. Tese (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
8. BASALDELLA, E. I.; SÁNCHEZ, R. T.; VARGAS, S. L. P. Síntesis de zeólitas a partir de arcilla: efecto de la molienda por impacto sobre la estructura y la reactividad de la caulinita. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISIS, 16, 1998, Colombia.
9. CONTRERAS, Y. et al. Síntesis de zeolita ZSM-5 a partir de caulim venezuelano. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE, 17, 2000, Porto, Portugal.
10. MIGNONI, M.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45, 2007.
11. RODRIGUES, S. **Estudo da Síntese da Zeólita Mordenita, em escala de laboratório a partir de matérias primas nacionais, visando seu emprego na concentração de oxigênio do ar atmosférico**. 1984. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
12. MIGNONI, M. et al. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 1-2, p. 99, 2008.
13. GIRÃO J. H. S.; MAIA L. G. C.; da SILVA, L. R. D. Avaliação da capacidade dessecante de duas zeolitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n308/14894.pdf>. Acesso em: jun. 2008.
14. EJHIEH, A. N.; KHORSANDI, M. Photodegradation of Eriochrome Black T Using NiS-P Zeolite as a Heterogeneous Catalyst. **Journal of Hazardous Materials**. *in press*.
15. INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.iza-online.org>. Acesso em: mar. 2008.
16. GIANETO, G.; MONTES, A.; RODRIGUES, G. **Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas, Venezuela: Edit, 2000.
17. HUNGER, J. Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 1, p. 342, 2006.
18. TICHIT, D. et al. Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 4, p. 369, 1988.