

Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado

Élida de Paula Moraes¹, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado^{1*} e Sibebe Berenice Castellã Pergher²

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. ²Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, Caixa Postal 743, 99700-000, Erechim, Rio Grande do Sul, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: nadia@deq.uem.br

RESUMO. Um caulim brasileiro (paranaense) foi pré-tratado para sua utilização em síntese de zeólitas. O pré-tratamento consiste em uma ativação térmica do caulim. As amostras naturais e pré-tratadas foram analisadas por espectroscopia de Absorção Atômica e de Infravermelho, difração de raios-X (DRX) e Análise Textural por adsorção de N₂. Foi observada a transformação do caulim em metacaulim com o tratamento térmico a 1073K. Tanto o espectro de infravermelho quanto o difratograma de raios-X denotaram a destruição da estrutura do caulim e a sua transformação para metacaulim. A desestruturação do caulim com que os átomos de Si e Al presentes fiquem mais acessíveis, tornando-o mais apropriado para a síntese de zeólita, na qual esses elementos são utilizados para formar sua estrutura. A partir do caulim paranaense pré-tratado termicamente, foi possível sintetizar zeólita A com 66% de cristalinidade.

Palavras-chave: caulim, ativação térmica, síntese de zeólitas.

ABSTRACT. Synthesis of zeolite from a thermally activated Brazilian kaolin. A Brazilian (from Paraná State) kaolin was pretreated by using a thermal activation process and further, utilized in the synthesis of a zeolite. The natural and pretreated samples were characterized on the basis of Atomic Absorption and Infrared (IR) spectroscopic data, X-Ray Diffraction (XRD) and textural analysis by N₂ adsorption. The IR and XRD data of samples submitted to thermal treatment at 1073K showed destruction, suggesting its transformation into metakaolin. The destruction of kaolin structure turns the present atoms of Si and Al more accessible and appropriated for the use in zeolite synthesis. An A zeolite with 66% of crystalline character was synthesized from the kaolin pretreated.

Key words: kaolin, thermal activation process, zeolite synthesis.

Introdução

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (Breck, 1984).

As aplicações tecnológicas de zeólitas estimularam o desenvolvimento desses materiais. Os primeiros processos de fabricação de zeólitas, em larga escala, foram aqueles partindo de hidrogéis como matérias-primas.

Nos processos de síntese de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas resultou nos processos provenientes da utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado (Breck, 1984).

A química de síntese de zeólita está sujeita a perturbações causadas por impurezas presentes nas fontes de materiais. Tais contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar uma espécie não-desejada. Eles 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.

Então, é preferível aplicar substâncias químicas puras como materiais de partida, dependendo da zeólita a ser sintetizada e da aplicação pretendida para o produto. Frequentemente são utilizadas fontes de materiais menos puros para reduzir o custo, o que pode ser considerado um ponto importante (Kühl, 1998).

Como é possível notar, desenvolver um sistema catalítico adsorvente a partir de matéria-prima de origem natural é muitas vezes complexo. O conhecimento da matéria-prima natural parte de um estudo geológico e mineralógico da amostra. Analisando trabalhos que têm sido conduzidos desde os anos 60, sabe-se que é necessária uma caracterização completa do mineral. A grande maioria parte de um estudo físico-químico que inclui métodos e técnicas de análises de uma amostra do mineral que representa o local de onde se origina o mineral (Fuentes, 1993).

Além de uma análise detalhada dessa matéria-prima natural é possível também utilizar pré-tratamentos que retiram parte ou toda a impureza da matéria-prima ou melhoram a atividade dessa matéria-prima.

A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, diversas referências de zeólitas sintetizadas a partir de matéria-prima natural empregada. Nos trabalhos citados na Tabela 1, os materiais naturais servem como fonte de silício e/ou alumínio, que em alguns casos, funcionam como “direcionadores de estrutura” ou como sementes.

Tabela 1. Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre síntese de zeólitas a partir de matéria-prima natural.

Zeólita sintetizada	Matéria-prima (natural)	Referência
Mordenita	Diatomito	Rodrigues, 1984.
A, X e HS	caulinita (iraniana)	Farzaneh et al., 1989.
A	argila (argentina)	Basaldella et al., 1990.
Ofretita	diatomito	Minatelli, 1992.
A (membrana)	caulim	Karle et al., 1996.
X (LSX)	caulim	Akolekar et al., 1997.
A, X e HS	caulinita	Basaldella et al., 1998.
Clinoptilolita e mordenita	Clinoptilolita + mordenita + 30% imp.	Colemann et al., 1999.
A	caulim (chileno)	Sanhueza et al., 1999.
ZSM-5	caulim (venezuelano)	Contreras et al., 2000.
A e X	Caulinita (japonesa)	Kim et al., 2000.

Em função da vasta literatura sobre o assunto, pode-se concluir que é possível sintetizar zeólitas a partir de matéria-prima natural de fonte argilosa.

No presente trabalho, pretendeu-se avaliar o pré-tratamento térmico de um caulim e sua utilização em síntese de zeólitas.

Material e métodos

A Mineração Tabatinga Ltda., situada no município de Tijucas do Sul, Estado do Paraná, gentilmente forneceu o Caulim TB-03 beneficiado que é extraído no local. As amostras do Caulim TB-03 foram calcinadas a 673, 873 e 1073K por 2 horas.

Após o pré-tratamento do caulim foi escolhida a melhor forma de pré-tratamento e, com esse caulim foi feita uma síntese, para qual foi utilizado caulim

calcinado a 1073K por duas 2. Posteriormente, separou-se a fração que passou por uma peneira de 200 mesh. Essa síntese foi feita em duplicata para garantir a reprodutibilidade do processo de síntese.

Para acertar as relações molares da composição da mistura de síntese empregou-se Silicato de Sódio (18% Na₂O, 63% SiO₂), marca Vetec, e Hidróxido de Sódio (min 97%), marca Grupo Química.

Como a zeólita, objetivo da síntese, foi a zeólita A, a composição molar da mistura reacional foi de:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,52$$

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,00$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 50,00$$

Colocou-se toda água em um recipiente e dissolveu-se completamente o NaOH; em, seguida, adicionou-se o caulim ativado e deixou-se esfriar. Depois de frio, adicionou-se lentamente e, com agitação, o silicato de sódio, mantendo-se sob agitação por 1 hora a 343K.

O envelhecimento foi efetuado deixando a mistura acima descansando por 10 horas à temperatura ambiente, sem agitação. A cristalização foi efetuada em banho termostático com agitação a 373K por 5 horas.

As amostras de partida, amostras que sofreram pré-tratamento, e a amostra produto da síntese foram caracterizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica, Medida de Área Superficial por Adsorção de N₂, Espectroscopia na região do Infravermelho e Difração de Raios-X.

Espectrofotometria de Absorção Atômica: As amostras foram solubilizadas (H₂O+HNO₃+HF na proporção 2,5:1,0:2,5) e na diluição específica para cada metal a ser quantificado. As soluções foram analisadas em um espectrofotômetro *Varian Spectra AA-10 Plus*, utilizando-se de lâmpadas, condições específicas e com auxílio de uma curva-padrão para a quantificação do elemento desejado. A Espectrofotometria de Absorção Atômica foi utilizada para determinar a quantidade de Na, Si, Al, Fe, K, Mn.

Medida de Área Superficial Específica Total: As medidas de área superficial específica total foram feitas por adsorção de N₂, utilizando o aparelho *Quanta Chrome – Nova 1000 series*, cujo funcionamento baseia-se no método B.E.T. Aproximadamente 0,5g de cada amostra na forma de pó foram pré-tratadas com fluxo de N₂ a 573K.

Espectroscopia na Região do Infravermelho: As análises foram realizadas em Espectrofotômetro Modelo *BOMEM – Michelson MB-100*, n.º. scan 128, resolução 4cm⁻¹. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr (1% da amostra, em massa). A região do espectro varrido foi de 4000 a 400cm⁻¹.

Difração de Raios-X: Para a análise, o equipamento utilizado foi um Difratorômetro de Raios x marca *Siemens*, modelo D5005, com tubo de cobre e filtro de níquel (radiação $CuK\alpha$), operando em voltagem de 40KV e corrente 40mA com velocidade de 2°/min.

Resultados e discussão

A composição química (% mássica) do Caulim TB-03 foi determinada por absorção atômica, e o resultado obtido encontra-se na Tabela 2. Os valores apresentados nessa tabela mostram que o Caulim TB-03 possui significativa quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 e, por isso pode ser considerado boa fonte de silício e de alumínio para a síntese de zeólitas.

Outros cátions estão presentes (Na, K, Mn, Mg, Ca, Fe, Ti, P, Zr) na matéria-prima e farão parte da mistura reacional para a síntese de zeólitas, tendo papel determinante na estrutura obtida. Esses cátions poderão, além de 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.

Tabela 2. Composição química do Caulim TB-03 (%).

% mássica	Caulim TB-03 benef.
SiO_2	46,95
Al_2O_3	36,15
TiO_2	0,40
Fe_2O_3	1,54
MgO	0,21
MnO	0,01
CaO	0,07
K_2O	1,62
Na_2O	0,08
Zr (ppm)	108
P_2O_5	0,05

A composição mineralógica do Caulim TB-03 encontra-se na Tabela 3. Esses dados foram obtidos da ficha técnica enviada pela Mineração Tabatinga. Observa-se que o caulim possui diferentes argilominerais: caulinita, quartzo e ilita, os quais possuem diferentes estruturas.

Tabela 3. Composição mineralógica do Caulim TB-03.

Análise Miner.%	Caulim TB 03
Caulinita	75,0
Quartzo	3,0
Ilita	18,0

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 7,0Å. A ilita possui estrutura lamelar, pertence à família 2:1 e é dioctaédrica. As camadas são compostas de duas folhas de tetraedros de Si com uma folha central octaédrica de hidróxidos com substituições isomórficas; entre as camadas, íons potássio compensam as cargas. O espaçamento basal é de aproximadamente 10Å. Na Figura 1, temos um esquema da estrutura da caulinita e da ilita (Santos, 1975). O quartzo é a forma mais comum de sílica, tem uma estrutura cristalina formada por retículo tridimensional de tetraedros de SiO_4 ligados numa estrutura compacta (Norton, 1973).

Pelas diferentes estruturas e espaçamentos basais, pode-se identificar esses argilominerais por difração de raios X (Tabela 4 e da Figura 2 que apresentam características bem definidas).

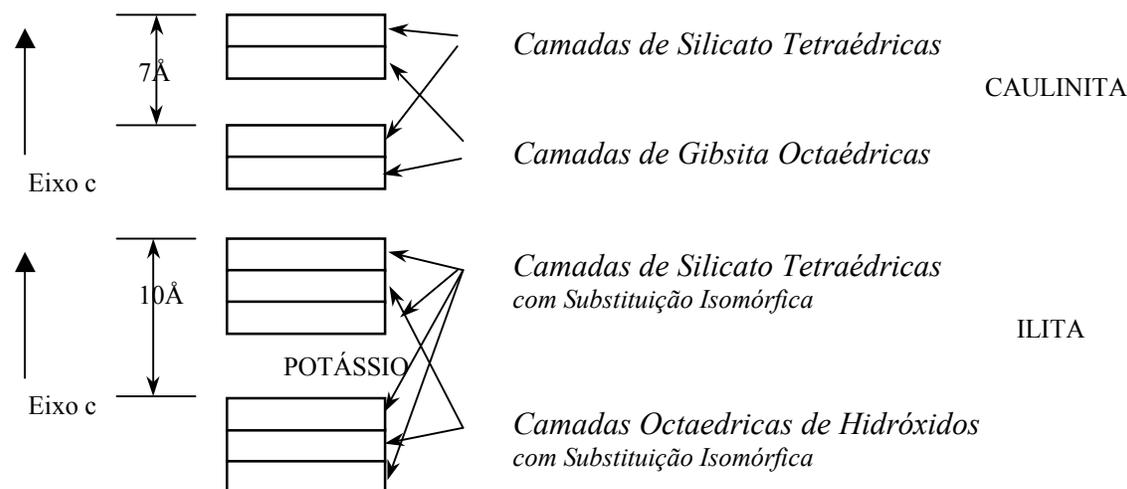


Figura 1. Esquema da distância interplanar da caulinita e da ilita (Santos, 1975).

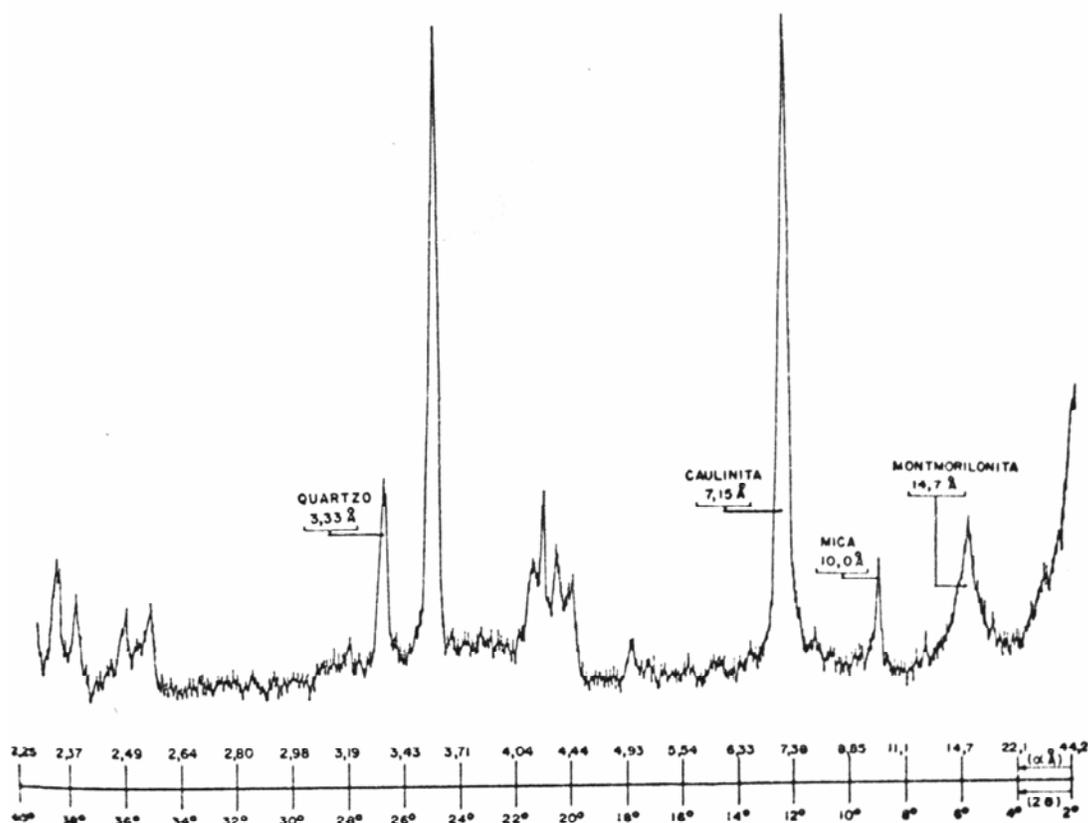


Figura 2. Difratoograma de raios X de uma mistura artificial de caulinita (70%), montmorilonita (10%), mica ou illita (5%) e quartzo (5%). (Santos, 1975).

Tabela 4. Dados de difração de raios X da caulinita, illita e quartzo (adaptado da literatura, Brown, 1961).

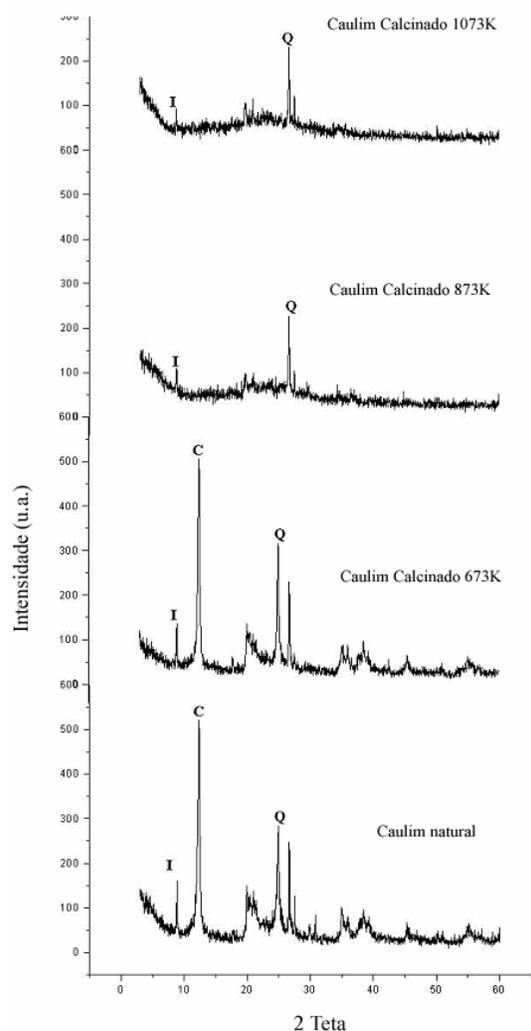
	2θ	Índices de Miller	d (Å)
Caulinita	~13°	001	7,15
	~20°	020	4,45
	~25°	002	3,57
Illita	~9°	001	9,98
	~18°	002	4,97
Quartzo	~27°	101	3,34
	~56°	112	1,817

Os difratogramas das amostras do caulim natural e do caulim tratado a diferentes temperaturas (durante 2 horas) encontram-se na Figura 3. Analisando essa figura, é possível verificar que o tratamento térmico a 673K do caulim natural produz uma diminuição na intensidade dos picos do difratograma, dando um indicativo de perda de cristalinidade. Já com o tratamento a temperaturas maiores (873K e 1073K), observa-se o desaparecimento dos picos referentes à caulinita, mas ainda se observam picos referentes à illita e ao quartzo. O tratamento térmico a temperaturas

elevadas destrói principalmente a estrutura da caulinita.

Akolekar *et al.* (1997) obtiveram zeólita X a partir do caulim, e observaram que tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 973K transformam o caulim em metacaulim, por um processo de desidratação. Comentam também que o metacaulim é amorfo na análise por difração de raios-X e é um material muito mais reativo do que o material de partida. No presente estudo, observou-se o mesmo comportamento com os pré-tratamentos a diferentes temperaturas de Caulim TB-03.

A área superficial específica da amostra natural de caulim TB-03 e das pré-tratadas foi determinada pelo método B.E.T. e os valores obtidos encontram-se na Tabela 5. Estes resultados mostram que o caulim natural e o caulim tratado a 673 e 873K possuem praticamente a mesma área superficial, enquanto que o caulim tratado a 1073K possui uma área significativamente menor. Essa perda de área está associada ao colapso da estrutura da caulinita, como evidenciado por difração de raios-X (Figura 3).



I – Illita, C – Caulinita, Q – Quartzo

Figura 3. Difratoformas de raios-X das amostras de caulim tratadas a diferentes temperaturas e do caulim natural.

Tabela 5. Área superficial específica (σ) do caulim natural e das amostras pré-tratadas.

Material	σ (m ² /g)
Caulim TB03 Natural	24
Caulim calcinado a 673K	25
Caulim calcinado a 873K	26
Caulim calcinado a 1073K	18

Os espectros vibracionais (Figura 4) também indicaram a transformação do caulim em metacaulim a partir de 873K, o que é importante, pois a destruição da estrutura do caulim deixa o Si e Al mais livres e assim mais adequado para a síntese de zeólitas, tal como foi relatado por Akolekar *et al.* (1997) e por Freund (1972).

O caulim tem bandas bem definidas na região que vai de 1400–400cm⁻¹ devido aos modos

vibracionais característicos, citados na Tabela 6 (Akolekar *et al.*, 1997). Analisando a Figura 4, vemos que as bandas estão de acordo com as relatadas na literatura para o caulim. O desaparecimento da banda a ~914cm⁻¹ indica perda das unidades Al-OH, enquanto as mudanças nas bandas de estiramento Si-O e o desaparecimento das faixas Al-O-Si a ~792 e ~756cm⁻¹, respectivamente, estão de acordo com a distorção das camadas tetraédricas e octaédricas. A conversão total para metacaulim remove as bandas características do caulim e deixa uma intensa e larga banda assimétrica a ~1063cm⁻¹ como a característica principal. Os resultados estão de acordo com os relatados na literatura (Freund, 1972; Breck, 1984; Akolekar *et al.*, 1997), ocorrendo a formação do metacaulim, colapso da estrutura da caulinita. Dessa mesma, na literatura temos que, com a formação do metacaulim, obtém-se uma matéria-prima mais adequada para a síntese de zeólitas.

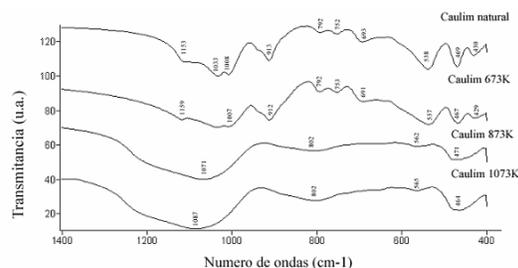


Figura 4. Espectros vibracionais das amostras de caulim tratadas a diferentes temperaturas e do caulim natural.

Tabela 6. Números de onda dos modos de deformação axial característicos do caulim e do metacaulim (adaptado da literatura, Akolekar *et al.*, 1997).

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Caulim	Metacaulim
Si – O	1113	1063
Si – O	1031	803
Si – O	1009	558
Al – OH	914	476
Si – O – Al	792	453
Si – O – Al	756	
Si – O	699	
Si – O – Al	539	
Si – O	471	
Si – O	432	

Dessa forma a amostra, submetida à ativação térmica a 1073K mostrou-se mais adequado para ser utilizado em síntese de zeólitas.

Na Figura 5 encontra-se os difratogramas de raios-X da amostra padrão A e da amostra sintetizada. Observamos que ocorreu a formação da fase zeolítica A com 66% de cristalinidade.

Os resultados dos espectros vibracionais confirmam o mesmo resultado obtido por difração de raios-X, conforme ilustrado na Figura 6.

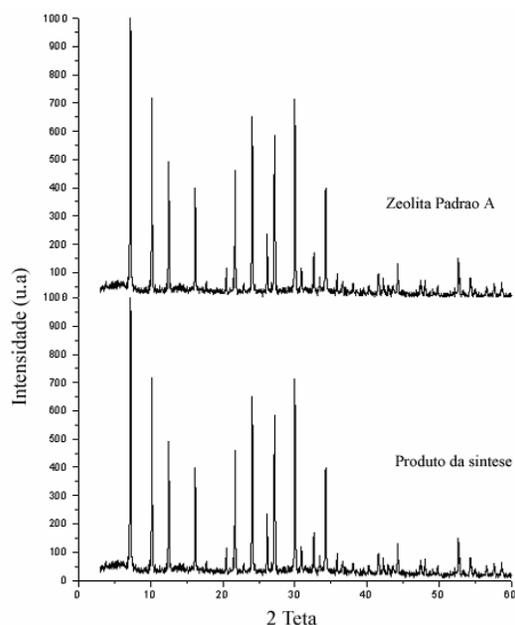


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras de zeólita padrão A com o produto da síntese.

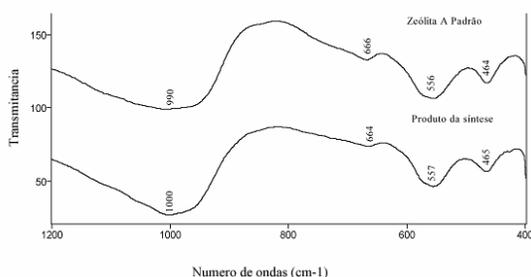


Figura 6. Espectros vibracionais das amostras de zeólita padrão A e do produto da síntese.

Conclusão

A ativação térmica do caulim ocasionou uma destruição estrutural que pode ser acompanhada pelos espectros vibracionais, observando-se o desaparecimento das bandas de absorção entre 800cm^{-1} e 600cm^{-1} e o surgimento de bandas entre 1200 e 1000cm^{-1} , o que sugere a transformação do caulim para metacaulim. Isso é importante, pois a destruição da estrutura do caulim deixa o Si e Al mais livres e assim mais adequados para a síntese de zeólitas.

O tratamento a 1073K mostrou-se o mais eficiente, pois nesta temperatura ocorreu o colapso da estrutura da caulinita, evidenciado pela perda de área superficial e pelo desaparecimento de picos característicos no difratograma de raios-X, ocorrendo a formação do metacaulim.

O caulim ativado termicamente a 1073K foi utilizado para sintetizar uma zeólita A, cujos dados experimentais indicaram 66% de cristalinidade.

Os resultados obtidos mostraram que esse caulim paranaense pode ser utilizado para sintetizar zeólita A.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise do DEQ/ UFSCar, pelas análises de raios-X, e ao DQI/ UEM, pelas análises de infravermelho.

À Mineração Tabatinga, pelo fornecimento das amostras de caulim.

Referências

- AKOLEKAR, D. *et al.* The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites*, Amsterdam, v.19, n. 5.6, p. 359-365, 1997.
- BASALDELLA, E.I. *et al.* Synthesis of zeolites from mechanically activated kaolin clays, *React Solids*, Amsterdam, v. 8, p.169-177, 1990.
- BASALDELLA, E.I. *et al.* Síntesis de zeolitas a partir de arcillas: efecto de la molienda por impacto sobre la estructura y la reactividad de la caulinita. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 16, 1998, Cartagena de Indias, Anais... Cartagena de Indias, 1998, p. 2021-2026.
- BRECK, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- BROWN, G. *The X-Ray Identification and Crystal structures of Clay Minerals*. London: Mineralogical Society, 1961.
- COLEMAN JR, R.V. *et al.* Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de clinoptilolita de ocorrência natural, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 10, 1999, Anais... Salvador, 1999, v. 3, p.361-362.
- CONTRERAS, Y. *et al.* Síntesis de zeolita ZSM-5 a partir de caolin venezolano. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE, 17, 2000, Porto. *Actas...* Porto, 2000, p. 20-26.
- FARZANEH, F. *et al.* 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 Science Islamic Republic of Iran*, Tehnan, v. 1, n. 1, p. 23-28, 1989.
- FREUND F. The defect structure of metakaolinite. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE. junho 23-30 de 1972. Madri: Division de Ciencias C.S.I.C., 1973, p. 13-25.
- FUENTES, G.R. Zeólitas naturales, catalisis y adsorción. In: PROGRAMA IBEROAMERICANO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA PARA EL DESARROLLO – CYTED, 1º CURSO IBEROAMERICANO: TAMICES MOLECULARES, Venezuela, dezembro, 1993, p. 69-78.
- KARLE, B.G. *et al.* Zeolite membranes from kaolin. *Materials Research Society*, v. 431, p. 237-244, 1996.

- KIM, W. *et al.* Syntheses of zeolite A and X from kaolinite activated by mechanochemical treatment. *J. Chem. Eng.*, New York, v. 33, n. 2, p. 217-222, 2000.
- KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis, *Microporous Materials*, v. 22, p.515-516, 1998.
- MINATELLI, D. C. *Estudo da síntese da zeólita ofretita, em escala de laboratório.* 1992. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- NORTON, F. H. *Introdução à Tecnologia Cerâmica.* São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1973.
- RODRIGUES, S. *Estudo da síntese da zeólita modernita, em escala de laboratório a partir de matérias-primas nacionais, visando ao seu emprego na concentração de oxigênio do ar atmosférico.* 1984. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas.* v.1, São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1975.
- SANHUEZA, V. *et al.* Synthesis of molecular sieves from Chilean kaolinites: Synthesis of NaA type zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Chechester, n. 74, p. 358-363, 1999.

Received on March 06, 2003.

Accepted on June 02, 2003.