

## SÍNTESE DA ZEÓLITA CANCRENITA A PARTIR DE CAULIM Uma Alternativa Viável à Redução de Impactos Ambientais

Anderson Joel Schwanke\*<sup>1</sup>, Seliane Teresinha Spazzini<sup>2</sup>, Fábio Garcia Penha<sup>2</sup>,  
Sibele Berenice Castellã Pergher<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Av. Senador Salgado Filho, 3000. Campus Universitário Lagoa Nova, 59078-970, Natal- RN.

<sup>2</sup> Departamento de Química - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI - Campus Erechim - Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 - Erechim -RS.

\*E-mail: [andersonschwanke@yahoo.com.br](mailto:andersonschwanke@yahoo.com.br)

Recebido em 11 de outubro de 2010.

Aceito em 30 de abril de 2011.

### RESUMO

A síntese da zeólita cancrenita foi realizada aproveitando três caulins denominados AD44, Mina e Reagen, utilizados em substituição às fontes de silício e alumínio já empregadas na síntese de peneiras moleculares, geralmente caras e que necessitam de tratamentos químicos para sua obtenção. Os dois primeiros são caulins naturais e o último é um caulim comercial. Estas argilas foram usadas na forma natural e calcinada a 900°C. As argilas e os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, medidas de área superficial BET e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que as argilas calcinadas conduzem à fase cancrenita com maior cristalinidade quando comparada com as argilas naturais. Diferentes fases, tais como sodalita e mesofases entre cancrenita e sodalita também são formadas.

**Palavras-chave:** cancrenita, zeólita, caulim.

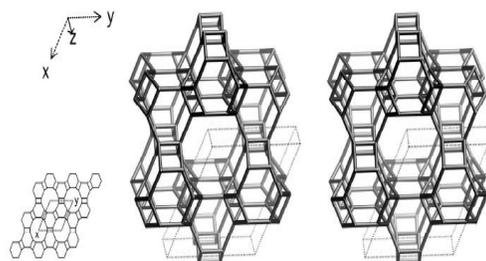
### 1 Introdução

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al) unidos por meio de átomos de oxigênio [1]. A estruturas das zeólitas apresentam propriedades especiais pois possuem canais e cavidades de dimensões moleculares, conferindo assim, uma estrutura porosa, a qual permite que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande em relação a sua superfície externa e o seu uso vai desde adsorventes, peneiras moleculares, trocadores iônicos, até a sua mais nobre utilização, na catálise heterogênea [2].

Com os grandes incentivos para a busca de materiais alternativos, que possam vir a substituir matérias-primas já utilizadas, diversas pesquisas vêm sendo realizadas para a utilização de materiais baratos, abundantes e renováveis, se enquadrando assim nos princípios da química limpa. Um exemplo desses materiais amplamente estudados são as argilas que possuem grupos compostos basicamente de tetraedros de  $SiO_4$  e octaedros de  $AlO_6$ . Cerca de 80% da crosta terrestre possui em sua constituição elementos como o Si, Al e Fe, o que vem a justificar a busca por aplicações desta matéria-prima. Além disso, o emprego de argilominerais, neste caso, o caulim, não necessita de tratamentos químicos adicionais e vem a substituir as fontes de silício e alumínio geralmente utilizadas para síntese de materiais porosos, como isopropóxido de alumínio, alcóxidos de

silício, silicatos de sódio e de alumínio[3 - 5]. Estas fontes usuais são caras e causam contaminações ambientais.

A Cancrenita é uma zeólita, possuindo uma estrutura hexagonal com canais de abertura formado por anéis de 12 membros sendo que o seu sistema é unidirecional e retilíneo ao longo do eixo c da estrutura hexagonal(Figura 1) e por estas propriedades, pode ser considerada uma peneira molecular[6].



**Figura 1.** Estrutura da zeólita cancrenita

Alguns trabalhos já foram relatados utilizando a cancrenita nas áreas da catálise heterogênea e na área medicinal e farmacêutica [7 - 8].

A síntese da zeólita Cancrenita descrita pela IZA (International Zeolite Association)[9] emprega um caulim

comercial como fonte de Si e Al, entretanto, sabe-se que a fonte de Si e Al influencia nas estruturas obtidas.

Em virtude disso, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese da zeólita cancrenita empregando diferentes caulins naturais e comerciais na forma natural e calcinada, reduzindo assim o impacto ambiental, já que o mesmo não necessita de tratamentos químicos adicionais, sendo uma fonte de silício e alumínio natural, abundante e barata.

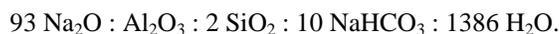
## 2 Parte Experimental

### 2.1 Materiais

Três diferentes tipos de caulins foram utilizados. Dois de origem natural (AD44 e Mina), que foram gentilmente fornecidos pela Mineração Tabatinga Ltda. do município do Tijucas - PR, e um obtido comercialmente (Reagen). Estes materiais foram empregados na sua forma natural e calcinada a 900°C por 3 horas.

### 2.2 Síntese da Zeólita Cancrenita

Para a síntese da zeólita Cancrenita foi utilizada a receita da IZA[9] que possui a seguinte composição molar:



Sendo assim, 45mL de água são adicionados a 14,4g de NaOH, homogeneiza-se até a total dissolução. Posteriormente, adiciona-se 0,5g de caulim e 1,7g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Após homogeneização, transfere-se a mistura para autoclaves de aço inox com fundas internas de teflon, onde é mantida a 200°C em modo estático por 48 horas. Finalmente o material é separado por centrifugação, lavado com aproximadamente 150mL de água destilada e seco a 100°C por over-night.

### 2.3 Instrumentação

Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de adsorção de nitrogênio para cálculo de área superficial (BET).

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

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 20kV.

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

## 3 Resultados e discussões

Os difratogramas de raios-X das argilas de partida naturais e calcinadas a 900°C estão apresentados nas Figuras 2 e 3. Observa-se que todas as argilas são essencialmente caulinitas e possuem algumas impurezas como mica, quartzo e gibsita. O caolin Reagen apresenta como impurezas talco, mullita, cristobalita e quartzo e a quantidade de caulinita é significativamente inferior a dos outros materiais. Após a calcinação a 900°C, ocorre uma amorfitização das estruturas com a formação de fases metacaulim.

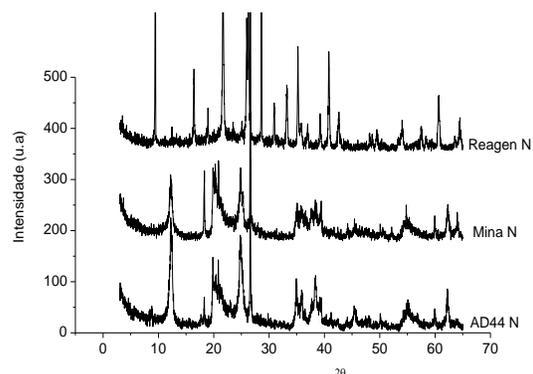


Figura 2. DRX das amostras naturais.

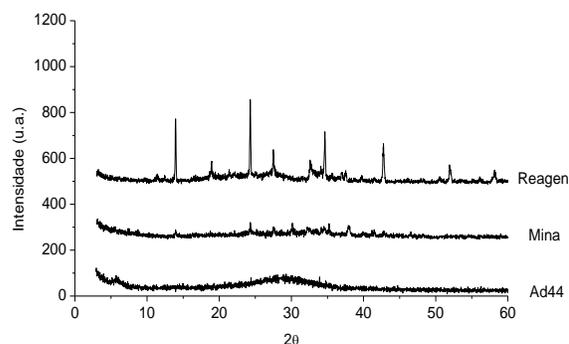


Figura 3. DRX das amostras calcinadas a 900°C.

Os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos empregando os caulins naturais e calcinados estão apresentados nas Figuras 4 e 5. Observa-se que a fase cancrenita é obtida preferencialmente quando o caulim é calcinado. Isto se deve ao fato do caulim calcinado ser mais reativo e estar na forma de meta-caulim[10].

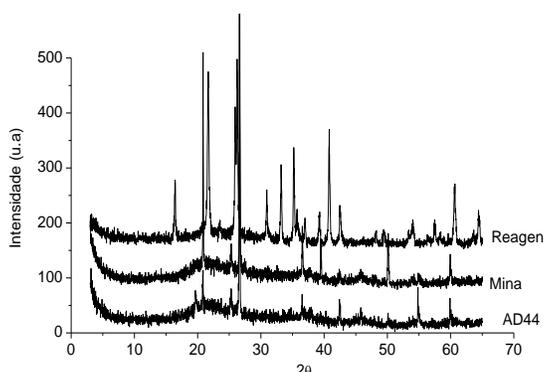


Figura 4. DRX dos materiais naturais obtidos.

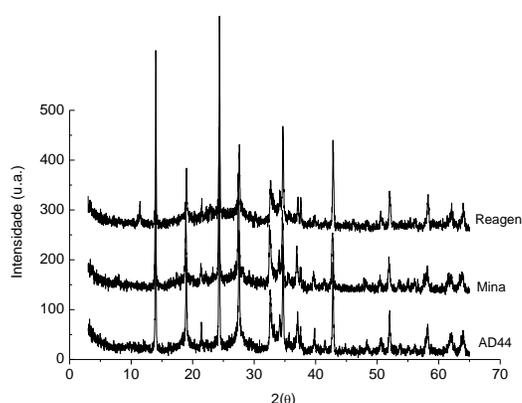


Figura 5. DRX dos materiais calcinados obtidos

A Tabela 1 apresenta os resultados de área superficial específica, segundo o método BET. As áreas obtidas são relativamente baixas se tratando de materiais zeolíticos e de poros relativamente grandes. A explicação para este fato se dá pelo fato dos cátions hidratados  $\text{Na}^+$  gerarem um excesso de carga positiva na estrutura da cancrenita. Este excesso de carga positiva é compensado por ânions geralmente presentes, tais como: carbonatos, nitratos, cloretos sulfatos e hidróxidos. Estes ânions bloqueiam de certa forma o acesso à estrutura, dificultando a adsorção do  $\text{N}_2$  e conseqüentemente a medida da área[11].

Caulim	Natural	Calcinado
AD44	26	16
Mina	4	18
Reagen	7	-2911

Tabela 1. Área superficial específica BET, dos materiais obtidos empregando as argilas naturais e calcinadas.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 6) apresentam diferentes morfologias. Cristais na forma

de prisma hexagonal são observados indicando a fase cancrenita. Pequenos cristais de forma um pouco indefinida podem ser devido à fase sodalita ou a fase cancrenita (cristais que crescerão formando o prisma hexagonal). Observa-se a morfologia lamelar (Figura 6.a) típica de uma argila (AD44 natural) e que quando transformada em fase cancrenita (empregando a AD44 calcinada), observa-se uma drástica modificação na morfologia das partículas (Figura 6.b). A cancrenita obtida do caulim Mina calcinada (Figura 6.c) tem cristais de formato hexagonal e de agulhas, na dimensão de 0,3-3  $\mu\text{m}$ . Já a cancrenita obtida do caulim Reagen natural (Figura 6.d), apresenta interfases, ou seja, a fase intermediária entre a sodalita e a cancrenita ocorrendo assim o intercrescimento de cristais.

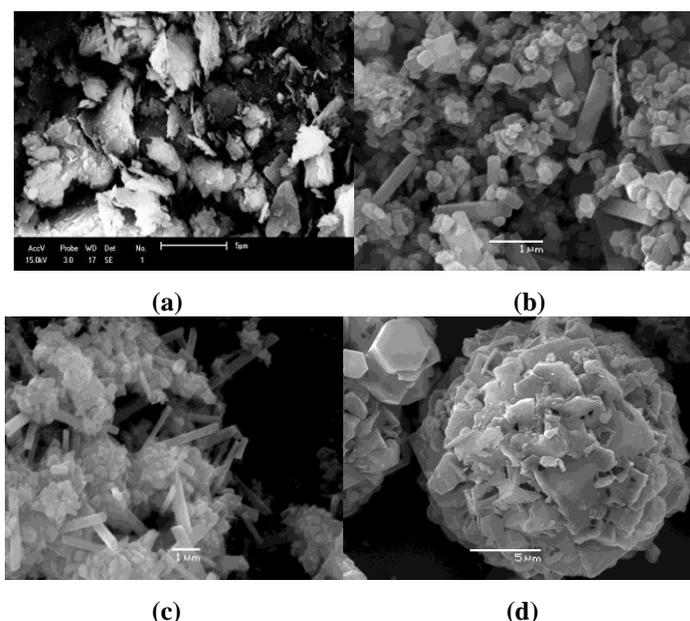


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura da argila natural AD44 (a), e dos materiais obtidos empregando AD44 calcinada (b), Mina calcinada (c) e Reagen natural (d).

#### 4 Conclusões

A síntese da zeólita cancrenita empregando a síntese da IZA e utilizando caulins naturais e comerciais foi realizada com sucesso. Com a técnica de difração de raios X observa-se a melhor formação da fase cancrenita em caulins tratados termicamente  $900^\circ\text{C}$ , por estarem na forma de metacaulim, sendo assim, mais reativos. Também foi possível identificar, com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura, as diferentes morfologias dos cristais, influenciadas pelos diferentes tipos de caulins utilizados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRN e a URI Campus de Erechim pela infra-estrutura. Também a CAPES pela bolsa de mestrado.

---

## SYNTHESIS OF CANCRINITE ZEOLITE DERIVATED FROM KAOLIN

### A Viable Alternative to Reduce Environmental Impacts

**ABSTRACT** - The synthesis of cancrinite zeolite was accomplished by three types of kaolins called AD44, Mina and Reagen. These materials were used as aluminium and silicon sources in substitution of expensive reactants. The first two types are natural kaolin and the last one is a commercial. These clays were used in natural and calcinated (900°C) forms. The clays and the obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) specific superficial area (BET) and scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that calcinated clays lead to cancrinite phases with higher cristallinity when compared with the natural clays. Different phases such as sodalite and mesophases between sodalite and cancrinite were formed too.

**Keywords:** cancrinite, zeolite, kaolin.

---

## Referências

- [1]Pergher, S. B.C.; Mignoni, L.M.; Detoni C.; Materiais Laminares Pilarizados., p.64, **2005**.
- [2] Detoni, C.; Síntese e caracterização da zeólita MCM-22. **2005**. Monografia (Programa de Graduação em Química Industrial) URI Campus de Erechim. Erechim.
- [3] Grutzeck, M.W.; J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, p.2449, **1997**.
- [4]Eimer, G. A.; Pierella, I. b.; Monti, g. A.; Anunziata, O. A.; Catal. Commun., Vol.4, p.118, **2003**.
- [5]Fang, K.; Ren, Jie; Sun, Yuhan.;Mater. Chem. and Physics.; Vol.90, p.16, **2005**.
- [6] Hassan, I.; Grundy, H. D.; Can. Mineral., Vol. 2, p.49, **1991**.
- [7]Gianeto, G.P.- “Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones”- Editorial Innovación Tecnológica, **1990**.

[8]Linares, C.F.; Sanchez, S.; Navarro, C.U.; Rodriguez, K.; Goldwasser, M. R.; Micropor. Mesopor. Mater., Vol.77, p.215, **2005**.

[9] Site oficial da IZA(International Zeolite Association). Disponível em: <http://iza-online.org/>. Acessado em: julho. 27/02/2011.

[10]Pergher, S. B.C. Mignoni, L.M., Detoni C.; Química Nova., Vol. 30, p.45, **2007**.

[11]Burton, A.; Feurtein, M.; Lobo, R.; Chan, J.C. ; Micropor. Mesopor. Mater., Vol.30, p.293, **1999**.