



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA

CARLOS WELLINGTON FREDERICO

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS REGIONAIS E OBTENÇÃO DE ZEÓLITA
X PARA UTILIZAÇÃO EM CATÁLISE**

FORTALEZA
2008

CARLOS WELLINGTON FREDERICO

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS REGIONAIS E OBTENÇÃO DE ZEÓLITA
X PARA UTILIZAÇÃO EM CATÁLISE**

Tese submetida à banca examinadora aprovada pela Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva.

FORTALEZA
2008

A 105523
R 13971788 (CATIVO)

F929a Frederico, Carlos Wellington
Avaliação de argilas regionais e obtenção de zeólita X para utilização
em catálise / Carlos Wellington Frederico, 2008.
121 f; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva
Área de concentração: Química Inorgânica
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências.
Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2008.

1. Argilas 2. Caulim 3. Zeólita X 4. Catalisadores I. Silva, Lindomar
Roberto Damasceno da (orient.) II. Universidade Federal do Ceará -
Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica e Inorgânica III. Título

CDD 546

CARLOS WELLINGTON FREDERICO

**AVALIAÇÃO DE ARGILAS REGIONAIS E OBTENÇÃO DE
ZEÓLITA X PARA UTILIZAÇÃO EM CATÁLISE**

Aprovada em 08/08/08

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dra. Liliane Magalhães Nunes
Universidade Federal de Goiás – UFG

Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Antoninho Valentine
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Luis Constantino Grombone Vasconcelos (suplente)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira (suplente)
Universidade Federal do Ceará – UFC

AGRADECIMENTOS

Ao professor Lindomar, que me aceitou no LaFqMinC para desenvolver este trabalho e deu todo apoio e colaboração nesta conquista.

À CARBOMIL, em especial ao Dr. Cândido Quinderé, por me conceder disponibilidade de tempo para realizar este sonho.

À professora Dra. Alcinéia Conceição Oliveira, ao prof. Dr. Luís Constantino Grombone Vasconcellos, e ao Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero pela colaboração com sua participação na banca examinadora de qualificação e da tese.

Ao Professor Luiz Gonzaga da França Lopes sempre disposto a ajudar e comprometido com o programa de pós-graduação em Química Inorgânica.

Ao professor José Marcos Sasaki pelas valiosas contribuições dadas na interpretação dos resultados das análises de difração de raios-X.

Ao professor Dr. Antoninho Valentine do laboratório de Adsorção e Catálise (Langmuir) pelas valiosas contribuições aos testes catalíticos e participação na banca examinadora da tese.

Ao professor Dr. Sandro Gouveia do laboratório de Estudo em Química Aplicada pelas valiosas contribuições às análises químicas por ICP-OES.

Ao professor Dr. José Everardo Xavier de Matos (meu orientador no mestrado) e a professora Dr. Vânia Cordeiro de Matos pelas contribuições nas revisões de conteúdo e forma deste trabalho.

A todos os amigos que formam a família do Laboratório de Físico-química de Minerais e Catálise (LaFqMinC): Adonay, Alice, Aline, Célia, Cícero, Daniel, Gerson, Gisele, Hélio, Jardel, Luelc, e Marcus.

À Tereza do Laboratório de Análise Térmica pelas análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA).

À Eulivana do laboratório de raios-X pela realização das análises de difração de raios-X.

Ao Orlando e a Célia, da secretaria, por estarem sempre dispostos a ajudar.

A toda minha família, Manoel (pai), Teresinha (mãe), Zilma (esposa) e aos irmãos Simone, Silvânia e Roberto pelo apoio durante esta trajetória.

RESUMO

As argilas regionais são caracterizadas por vários tipos de técnicas analíticas: a análise química, que apontou a relação Si/Al e os possíveis substituintes do Si e Al bem como os cátions trocáveis; a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostrou a forma da textura da argila e qualificou os tipos de elementos presentes no material; a análise termogravimétrica (TG), que permitiu reconhecer as faixas de decomposição térmica como ocorrências de perda de água higroscópica e combinada, desidratação e perda de massa total; a capacidade de troca catiônica (CTC), que foi de 121 meq para vermiculita, 140,2 e 140,8 meq para montmorilonita e 6,5 e 25,3 meq para as caulinitas branca e cinza; o infravermelho, que mostrou os modos vibracionais com os respectivos comprimentos de onda e a correlação destes com a característica das argilas, e principalmente, as análises de raios-X que permitiram a identificação da: vermiculita-Pi como $[(Mg_{2.36}Fe_{0.48}Al_{0.16})(Al_{1.28}Si_{2.72})O_{10}(OH)_2(H_2O)_6Mg]$, contaminada com outras fases como riqueterita, riqueterita férrica, carbonato de cálcio e tremolita; da montmorilonita como $[Ca_{0.2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O]$ contaminada com grafita; nontronita como $[Na_{0.33}Fe_2^{+3}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2.xH_2O]$ contaminada com quartzo e tricasilita; caulinita cinza-Pi como $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ contaminada com muscovita e caulinita branca-Pb como $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ sem contaminação de outra fase mineral. A zeólita X com estrutura do tipo faujazita é obtida modificando a estrutura de uma argila como a caulinita branca da Paraíba, através da calcinação da caulinita, do ajuste da relação Si/Al por desaluminização com ácido sulfúrico, reação hidrotermal a 70°C com hidróxido de sódio, envelhecimento por 18 horas e posterior cristalização a 90°C durante 5 horas. A vantagem deste processo é diminuir a temperatura (70°C) de formação do gel de síntese, trabalhar a baixa pressão, a obtenção de uma única fase cristalográfica e sua reprodutibilidade constante. Este trabalho é complementado com testes de isomerização do n-octano usando catalisadores de níquel e platina suportados na zeólita X, que alcançaram uma taxa de conversão média de 66,8% cuja seletividade foi favorável ao craqueamento para todos os catalisadores exceto para o catalisador de referência, Pt/Y, que apresentou maior isomerização. Os principais produtos obtidos pela reação de hidroisomerização usando o catalisador *Ni/NaX*, que promoveu a maior taxa de conversão, são: C-(C₈) = 2,4-dimetilhexano com 7,6% por isomerização; E-(C₆) = 2-metilpentano com 7,2%, F-(C₅) = isopentano com 6,1% e H-(C₄) = iso-butano com 5,7% por craqueamento.

Palavras-chave: Argilas, Caulim, Zeólita X, Catalisadores.

ABSTRACT

Local clays are characterized by several types of analytical techniques: chemical analysis, which showed a Si/Al ratio and the possible Si and Al substitutes as well as the exchangeable cations; scanning electron microscopy (SEM), which showed the textural properties of the clay and allowed us to qualify the types of elements present in the material; thermogravimetric analysis (TG), which was valuable in recognizing the thermal decomposition ranges as result of hygroscopic water losses and combined water, dehydration and total weight loss; cationic exchange capacity (CEC), showing a value of 121 meq for vermiculite, 140.2 and 140.8 meq for montmorillonite and 6.5 and 25.3 meq for white and gray kaolins, respectively; infrared, which showed the vibrational modes with the respective wave lengths and their correlation with the clays properties and, specially, the X-ray diffraction analyses which allowed us to identify the following phases: vermiculite-PI as $[(\text{Mg}_{2.36}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.16})(\text{Al}_{1.28}\text{Si}_{2.72})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Mg}]$, contaminated with other phases such as riqueterite, iron riqueterite, calcium carbonate and tremolite; montmorillonite as $[\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ contaminated with graphite; nantrolite as $[\text{Na}_{0.33}\text{Fe}_2^{+3}(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ contaminated with quartz and tricasilite; gray kaolinite-PI as $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ contaminated with muscovite; and white kaolinite-PB as $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ without any other mineral phase as contaminant. Zeolite X with structure of the type faujazite is obtained by modifying the structure of a clay, like white kaolinite-PB, by means of kaolinite calcination, adjustment of the Si/Al ration through dealuminization with sulfuric acid, hydrothermal treatment at 70 °C with sodium hydroxide, aging for 18 h followed by crystallization during 5 h. The main advantages of this process are the decrease of the work temperature (70°C) of the gel formation during the synthesis, the process being carried out at low pressure, the obtaining of only one crystallographic phase and for being an outstandingly reproductive method. This work is complemented with isomerisation tests of n-octane by using nickel and platinum catalysts supported on zeolite X, which gave rise to an average conversion value of 66.8% and whose selectivity was favourable to the cracking process for all the used catalysts except for the standard one, Pt/Y, which showed higher isomerisation. The main products obtaining by means of reaction of hydroisomerization with the catalyst Ni/NaX, which promoted the highest conversion rate were: C-(C₈) = 2,4-dimethylhexane with 7.6% by isomerization; E-(C₆) = 2-methylpentane with 7.2%, F-(C₅) = isopentane with 6.1% and H-(C₄) = isobutane with 5.7% by cracking.

Keywords: Clays, Kaoline, Zeolite X, Catalysts.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Organização lamelar da Caulinita. | 19 |
| Figura 2 – Estrutura cristalina de componentes argilominerais importantes: caulinita, haloisita, illita, montmorilonita e clorita. | 20 |
| Figura 3 – Algumas zeólitas naturais: a) analcime, b) chabazita, c) mordenita e d) nantrolita. | 27 |
| Figura 4 – Representação esquemática do processo de metacaulinização. | 31 |
| Figura 5 – Representação esquemática da formação da zeólita X. | 34 |
| Figura 6 – Desenho estilizado da estrutura da zeólita X. | 37 |
| Figura 7 – Estrutura de zeólita do tipo FAU. | 38 |
| Figura 8 – Unidades estruturais de zeólita do tipo FAU. | 39 |
| Figura 9 – Estrutura visualizada ao longo do plano [111] e projeção do canto superior direito para baixo [110]. | 40 |
| Figura 10 – Padrão de pó gerado para zeólita Na-X hidratada. | 40 |
| Figura 11 – Curva padrão: a) Sódio e b) Potássio. | 53 |
| Figura 12 – Reator usado na síntese da zeólita X. | 56 |
| Figura 13 – Esquema da linha reacional empregada nos testes catalíticos de hidroisomerização. | 59 |
| Figura 14 – Difratograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da vermiculita natural. . | 60 |
| Figura 15 – Difratograma de raios-x observado e calculado após refinamento pelo método de Retiveld da nontronita natural. | 62 |
| Figura 16 – Difratograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da montmorilonita natural. | 63 |
| Figura 17 – Difratograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da caulinita branca natural. | 65 |
| Figura 18 – Difratograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da caulinita cinza natural. | 66 |
| Figura 19 – Micrografia eletrônica de varredura da vermiculita natural. | 70 |
| Figura 20 – Micrografia eletrônica de varredura da vermiculita natural e tratada. | 71 |
| Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura da montmorilonita natural e calcinada a 900 °C. | 71 |
| Figura 22 – Micrografia eletrônica de varredura da nontronita natural e calcinada a 900 °C. | 72 |
| Figura 23 – Micrografia eletrônica de varredura da caulinita e metacaulinita 900 °C. | 73 |
| Figura 24 – Curva de pH: da vermiculita, montmorilonita, nontronita, caulinita cinza e caulinita branca. . | 75 |
| Figura 25 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para montmorilonita. | 76 |
| Figura 26 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para nontronita. | 77 |
| Figura 27 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para caulinita branca. | 77 |
| Figura 28 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para caulinita cinza. | 78 |
| Figura 29 – Análise termogravimétrica (TG) da vermiculita natural com CaCO ₃ , e tratada sem CaCO ₃ | 82 |
| Figura 30 – Análise termogravimétrica (TG) da caulinita cinza, e branca. | 83 |

| | |
|---|-----|
| Figura 31 – Espectros na região do infravermelho das argilas..... | 84 |
| Figura 32 – Espectros de mössbauer da vermiculita..... | 87 |
| Figura 33 – Espectros de mössbauer da nontronita..... | 88 |
| Figura 34 – Micrografias eletrônicas de varredura da caulinita e metacaulinita..... | 88 |
| Figura 35 – Difratoograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld das zeólitas X e A. | 90 |
| Figura 36 – Difratoograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da zeólita X. | 91 |
| Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura do metacaulim e da zeólita X..... | 93 |
| Figura 38 – Curva de determinação da área superficial da zeólita X pelo método BET. | 95 |
| Figura 39 – Curva de adsorção e desorção de N ₂ da zeólita X..... | 95 |
| Figura 40 – Curva de distribuição de poros da zeólita X por adsorção BHJ..... | 96 |
| Figura 41 – Espectros no Infravermelho em cada etapa da síntese da zeólita X. | 97 |
| Figura 42 – Curva de análise térmica diferencial (DTA) da caulinita branca e zeólita X. | 99 |
| Figura 43 – Perfil de redução em temperatura programada (TPR) obtida para o catalisador Ni/NaX..... | 101 |
| Figura 44 – Efeito da temperatura sobre a capacidade de conversão de n-octano observada para o catalisador Pt/Y ativado a 350 °C em H ₂ | 102 |
| Figura 45 – Conversão e seletividade obtida para o catalisador Pt/Y ativado a 350 °C em H ₂ | 103 |
| Figura 46 – Conversão e seletividade obtida para o catalisador zeólita Y ativado a 350 °C em H ₂ | 104 |
| Figura 47 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador Ni/NaX ativado a 600 °C em H ₂ | 105 |
| Figura 48 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador Ni/HX ativado a 600 °C em H ₂ | 106 |
| Figura 49 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador La,Ni/HX ativado a 600 °C em H ₂ | 107 |
| Figura 50 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador Pt,Ni/HX ativado a 600 °C em H ₂ | 108 |
| Figura 51 – Esquema classico bifuncional da conversão de n-alcano. | 110 |
| Figura 52 – Mecanismos reacionais de conversão do n-octano no isômeros 2,3-dimetilhexano e 3-metilheptano usando o catalisador Pt/Y. | 111 |
| Figura 53 – Mecanismos reacionais de conversão do n-octano em 2,4-dimetilhexano, 2-metilpentano, isopentano e iso-butano usando o catalisador Ni/NaX..... | 113 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Família dos Argilominerais. | 18 |
| Tabela 2 – Sumário dos principais mecanismos de síntese para zeólitas. | 36 |
| Tabela 3 – Resultados das análises químicas da vermiculita natural e após remoção dos carbonatos, da caulinita branca e cinza, da montmorilonita e nontronita por ICP-OES. | 67 |
| Tabela 4 – Resultados de pH da vermiculita, nontronita, montmorilonita, caulinita branca e caulinita cinza. | 74 |
| Tabela 5 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) – Kjeldahl. | 80 |
| Tabela 6 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) – KCl 1M. | 80 |
| Tabela 7 – Bandas características de absorção na região do infravermelho das argilas. | 85 |
| Tabela 8 – Quadropolar da espectroscopia de Mössbauer da vermiculita. | 87 |
| Tabela 9 – Determinação do tempo de desaluminização da caulinita branca calcinada para a síntese da zeólita-X. | 91 |
| Tabela 10 – Bandas características de absorção na região do infravermelho para zeólita X. | 98 |
| Tabela 11 – Produtos de isomerização e craqueamento do n-octano para cada catalisador. | 109 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CAULISA | Comércio e Beneficiamento de Minérios Ltda. |
| CAUC | Caulinita Cinza |
| CAUB | Caulinita Branca |
| CTC | Capacidade de Troca Catiônica |
| D4-R | Arranjo Cúbico Simples de Oito Tetraedros |
| EDX | Energia Dispersiva de Raios-X |
| FAU | Código de Estrutura de Zeólita do Tipo FAU (Faujazita) |
| FCC | Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado |
| FTC | Framework Type Code |
| FWHM | Full Width at Half Maximum (LPMA - Largura de Pico a Meia Altura) |
| ICSD | Inorganic Crystal Structure Database |
| IZA-SC | Structure Commission of the International Zeolite Association |
| LTA | Código de Estrutura do Tipo LTA (Linde Type A ou estrutura tipo zeólita A) |
| MONT | Montmorilonita |
| NONT | Nontronita |
| TG | Análise Termogravimétrica |
| TPR | Temperatura Programada de Redução |
| UBC | Unidades Básicas de Construção |
| USC | Unidades Secundária de Construção |
| UFC | Universidade Federal do Ceará |
| VERM | Vermiculita |
| VERMcc | Vermiculita com carbonato |
| VERMsc | Vermiculita sem carbonato |
| WHSV | Weight Hour Space Velocity |
| PIE | Ponto Isoeletônico |

LISTA DE SIMBOLOS

| | |
|----|------------------|
| % | Porcentagem |
| ® | Marca Registrada |
| °C | Grau Centígrado |
| Å | Angstrom |
| K | Grau Kelvin |
| α | Alfa |
| β | Beta |
| γ | Gama |
| Δ | Delta |
| θ | Teta |
| λ | Lambda |
| μ | Mícron |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 | Descrição Geoquímica das Argilas | 17 |
| 2.2 | Breve Revisão Sobre Zeólitas | 26 |
| 2.2.1 | Zeólitas Naturais | 26 |
| 2.2.2 | Zeólitas Sintéticas | 28 |
| 2.2.3 | Métodos de Síntese de Zeólitas | 28 |
| 2.2.4 | Síntese de Zeólitas a Partir de Argilas | 30 |
| 2.2.5 | Cinética e Mecanismo de Cristalização de Zeólitas | 32 |
| 2.2.6 | Zeólitas X | 36 |
| 2.3 | Breve Revisão Sobre Reforma do n-Octano | 41 |
| 3 | PROPOSIÇÃO | 43 |
| 4 | OBJETIVOS | 46 |
| 5 | PRODECIMENTOS EXPERIMENTAIS | 47 |
| 5.1 | Caracterizações Físicas e Químicas das Argilas | 47 |
| 5.1.1 | Coleta e Preparação das Amostras | 47 |
| 5.1.2 | Localização das Argilas | 47 |
| 5.1.3 | Análises por Difração de Raios-X | 48 |
| 5.1.4 | Refinamento dos Difractogramas de Raios-X | 48 |
| 5.1.5 | Análises Químicas | 49 |
| 5.1.6 | Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura | 50 |
| 5.1.7 | Curva de pH e Ponto Isoeletrônico das Argilas | 50 |
| 5.1.8 | Capacidade de Troca Catiônica (CTC) | 51 |
| 5.1.9 | Análise Termogravimétrica (TG) | 54 |
| 5.1.10 | Análise Térmica Diferencial (DTA) | 54 |
| 5.1.11 | Espectroscopia na Região do Infravermelho | 54 |
| 5.1.12 | Espectroscopia Mössbauer | 54 |
| 5.2 | Procedimentos da Síntese e Caracterização da Zeólita X | 55 |
| 5.2.1 | Desaluminização da Caulinita | 55 |
| 5.2.2 | Síntese da Zeólita X | 55 |
| 5.3 | Identificação do Produto Formado | 56 |
| 5.3.1 | Identificação Através do Refinamento do Difractograma de Raios-X | 56 |
| 5.4 | Medida de Área Superficial e Tamanho de Poro da Zeólita X | 57 |
| 5.5 | Testes Catalíticos | 57 |
| 5.5.1 | Preparação dos Catalisadores | 57 |
| 5.5.2 | Hidroisomerização do n-Octano | 58 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 60 |
| 6.1 | Caracterizações das Argilas | 60 |
| 6.1.1 | Análises por Difração de Raios-X | 60 |
| 6.1.2 | Análises Químicas das Argilas | 67 |
| 6.1.3 | Microscopia Eletrônica de Varredura das Argilas | 70 |
| 6.1.4 | Çurvas de pH e Potencial Isoeletrônico das Argilas | 74 |
| 6.1.5 | Capacidade de Troca Catiônica (CTC) | 79 |
| 6.1.6 | Análise Termogravimétrica (TG) | 82 |
| 6.1.7 | Espectroscopia na Região do Infravermelho | 84 |
| 6.1.8 | Espectroscopia Mössbauer | 87 |
| 6.2 | Síntese e Caracterização da Zeólita-X a Partir da Caulinita Branca | 88 |
| 6.2.1 | Identificação da Caulinita Branca | 88 |
| 6.2.2 | Desaluminização da Caulinita Branca | 91 |
| 6.2.3 | Síntese da Zeólita X | 92 |
| 6.2.4 | Identificação por Difratoograma de Raios-X da Zeólita X | 92 |
| 6.2.5 | Identificação por Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita X | 93 |
| 6.2.6 | Área Superficial e Tamanho de Poros da Zeólita X | 94 |
| 6.2.7 | Espectroscopia na Região do Infravermelho | 97 |
| 6.2.8 | Análise Térmica Diferencial (DTA) da Caulinita e Zeólita X | 98 |
| 7 | TESTES CATALÍTICOS | 100 |
| 7.1 | Hidroisomerização do n-Octano | 100 |
| 8 | CONCLUSÕES | 114 |
| | REFERÊNCIAS | 116 |

1 INTRODUÇÃO

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. São aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio (Clarke, 1980).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônio, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (Clifton, 1987).

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio. É creditada a Barrer em 1951 a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 80, já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (Gianneto, 1989).

Considerando-se o conhecimento geológico atual, o Brasil não dispõe de depósitos de zeólita natural de valor comercial, mas possui vários depósitos de caulim (Luz, 1995). Desta forma é muito apropriado estudar a síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados, visando à produção de catalisadores à base de zeólitas sintéticas, que são bastante utilizados no refino de petróleo e na indústria petroquímica.

Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólitas e as mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande. Entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a faujasita, do grupo FAU ao qual pertence à zeólita X, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética, sendo assim este trabalho contribui em agregar conhecimento nesta área para o desenvolvimento de novos processos de síntese de zeólitas a partir de matéria prima barata e abundante no Brasil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Descrição Geoquímica das Argilas

Diversas técnicas podem ser usadas na identificação dos componentes minerais das argilas, entre elas: difração de raios-X, análise química, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica diferencial e espectroscopia de infravermelho. Na difração de raios-X a propriedade estudada é a estrutura da rede cristalina. O método está associado ao fato que a clivagem basal e a estrutura em leitos fornecem os elementos necessários para que haja reflexão de raios-X no plano (001), principalmente em agregados orientados. Essas reflexões nos planos (001, 002, etc.) podem ser facilmente reconhecidas em fotografias de diagramas de pó ou em difratogramas. A distância interplanar define o grupo estrutural ao qual pertence o mineral de argila, assim espaçamentos de cerca de 7, 10 e 14 Å são característicos de caulinita, mica e montmorilonita, respectivamente. Análise química fornece as bases necessárias para se chegar à fórmula química do mineral. Algumas propriedades dos minerais de argila, que dependem da composição química, são: a capacidade de troca de íons e a decomposição por ácidos e álcalis (Suguio, 1980);(Dana, 1984).

A tabela 1 mostra as famílias dos argilominerais com os principais grupos e as argilas pertencentes a estes grupos com as respectivas fórmulas das celas unitárias.

Tabela 1 – Família dos Argilominerais (Santos, 1989).

| <i>Classe geral</i> | <i>Família</i> | <i>Nome do grupo</i> | <i>População da camada octaédrica</i> | <i>Argilominerais do grupo</i> | <i>Fórmula da cela unitária (extremo da série)</i> | |
|-----------------------------------|--|---|--|--------------------------------|--|--|
| Silicatos em camadas ou lamelares | 1:1 ou Difórmicos (distância interplanar basal de 7 Å) | Caulinita | Dioctaédrica | Nacrita | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Dictita | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Caulinita | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Haloisita . 7 Å | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Haloisita . 10 Å | $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$ | |
| | | Serpentina | Trioctaédrica | Antigorita | $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Crisotila | $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Lizardita | $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Ortosserpentina de 6 camadas | $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ | |
| | | | | Amesita | $(Mg_4Al_2)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_8$ | |
| | 2:1 ou Trifórmicos (distância interplanar basal de 10 Å na forma anidra) | Esmectita | Dioctaédrica | Beidelita | $0,33M^+.Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | | Montmorilonita | $0,33M^+.(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | | Volconscoíta | $0,33M^+.(Fe,Cr,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | Trioctaédrica | Nontronita | $0,33M^+.Fe_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | | Saponita | $0,33M^+.Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ | |
| | | Vermiculita | Dioctaédrica | Sauconita | $0,33M^+.(Mg,Zn)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | | Hectorita | $0,33M^+.(Mg, Li)_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$ | |
| | | | | Vermiculita | $0,67M^+.(Al, Fe etc)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ | |
| | | 2:1 ou Trifórmicos (distância interplanar de 10 Å) Talco - pirofilita | Micas hidratadas ou hidromicas | Dioctaédrica | Moscovita-ilita | $(K,H_3O)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ |
| | | | | | Glauconita | $(K,H_3O)(Al,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ |
| Paragonita | $NaAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ | | | | | |
| Celadonita | $K(Fe,Al)(Mg,Fe)Si_4O_{10}(OH)_2$ | | | | | |
| Flogopita | $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ | | | | | |
| Trioctaédrica | Biotita-lediquita | | $(K,H_3O)Mg_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ | | | |
| | Lepidomelana | | $K(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ | | | |
| | Talco | | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ | | | |
| Pirofilita | Trioctaédrica | | Talco | $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ | | |
| Silicatos em cadeia ou fibrosos | 10 Å | | Poligorsquita | Trioctaédrica | Paligorsquita | $(Mg_{2,5-x}Al_x)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)(OH_2)_2$ |
| | 12 Å | Sepiolita | Trioctaédrica | Sepiolita | $(Mg_{4-x}Al_x)(Si_{6-x}Al_x)O_{15}(OH)_2(OH_2)_2$ | |

A análise térmica diferencial o conteúdo de água presente nas amostras. Esta água pode estar adsorvida ou fazer parte da estrutura do cristal. No método de análise térmica diferencial (DTA), a perda de água é indicada por reações endotérmica medidas na forma de mudanças de temperatura em relação a uma substância inerte, quando a temperatura é aumentada a uma razão fixa conhecida.

Existem temperaturas características para as reações endotérmicas da maioria dos minerais de argila. Na microscopia eletrônica de varredura determina-se a forma da argila como caulinita, dictita, haloisita, hidromicas e alguns membros do grupo da montmorilonita e paligorsquita, pois são alguns dos minerais que possuem formas características reconhecíveis sob microscópio eletrônico. Na espectrofotometria de infravermelho a absorção de radiação pelos compostos presentes na amostra é a propriedade usada na identificação dos minerais, assim vários minerais de argila apresentam bandas de absorção características no infravermelho (Suguio, 1980); (Dana, 1984).

De modo geral, argilas são silicatos com estruturas placóides formadas pelas ligações de tetraedros de sílica em arranjo bidimensional com octaedros similares às micas (Dana, 1984). 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. Embora a figura 1 mostre o silício ligado a 4 oxigênios e o alumínio ligado a 6 oxigênios, quando visualizamos a rede cristalina das duas camadas juntas a formula química da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ mostrada na tabela 1, que também pode ser representada por $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

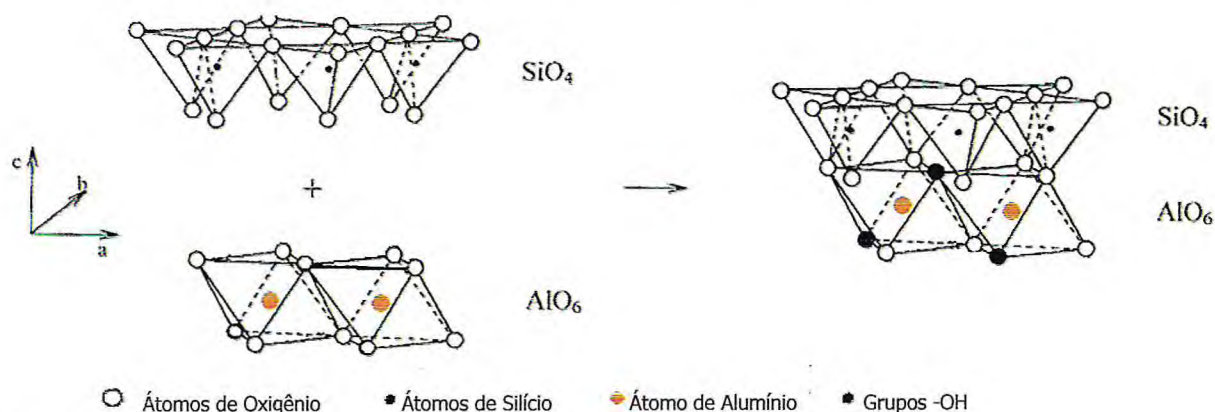


Figura 1 – Organização lamelar da Caulinita (Shreve, 1977).

Todos os minerais de argila são esfoliados com uma clivagem perfeita como por exemplo as micas, que se caracterizam pelo hábito laminar ou achatado, e presença de estruturas internas dos filosilicatos alternadas. Uma camada consiste em íons Si^{4+} e O^{2-} , os íons negativos formam tetraedros em torno do Si^{4+} . A outra

camada consiste em íons Al^{3+} , O^{2-} e OH^- , os íons negativos formam octaedros em torno do Al^{3+} . Uma estrutura completa de minerais de argila consiste nas combinações possíveis entre lâminas octaédrica e tetraédrica. A combinação mais simples é a da caulinita em que uma lâmina octaédrica está ligada a uma lâmina tetraédrica, compartilhando alguns dos íons de oxigênio. A camada dupla estende-se indefinidamente em duas direções e o cristal do mineral de argila é constituído de uma sucessão de camadas (Dana, 1984).

Os minerais de argila podem ser classificados em tipos bilaminares, como a caulinita, com camadas em lâminas tetraédricas e octaédrica; e trilaminares, como a montmorilonita e a illita, que possuem uma lâmina octaédrica entre duas tetraédricas (Dana, 1984).

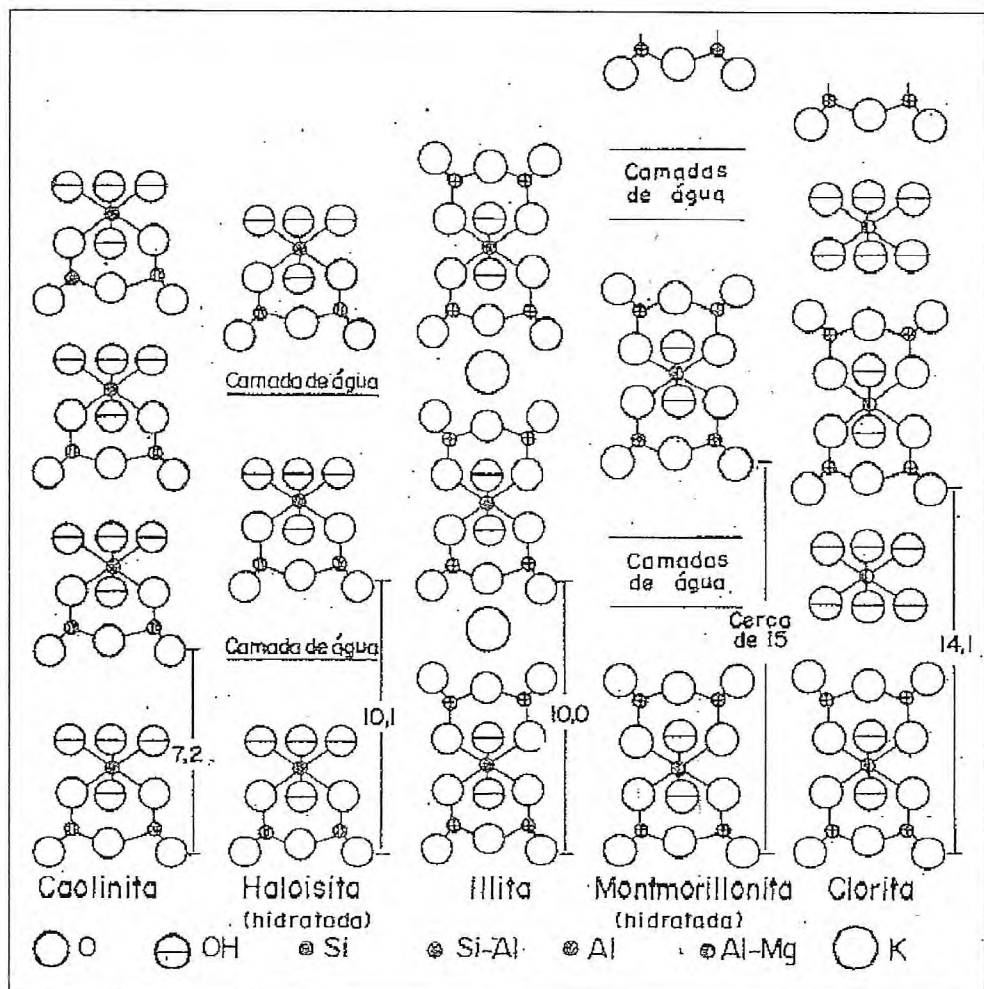


Figura 2 – Estrutura cristalina de componentes argilominerais importantes: caulinita, haloisita, illita, montmorilonita e clorita (Suguio, 1980).

Em uma argila, a força com a qual as camadas são mais firmemente presas determina o número de substituições de Al e Si por outros íons que por sua vez, refletem na menor capacidade para trocas iônicas e menor capacidade de adsorção de água, o que resulta em menor plasticidade (Dana, 1984).

GRUPO DA VERMICULITA

A vermiculita é um mineral em geral trioctaédrico, formado pela hidratação de minerais basálticos, com fórmula química $(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. São expansíveis sob calor, possuem alta CTC e são usados comercialmente na forma expandida na construção civil e na agricultura. Pertencente à família das micas, ele existe em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia. A vermiculita tem densidade baixa e forma placosa, sendo usada principalmente na construção civil, como isolante térmico, acústico e na produção de tijolos leves. A vermiculita forma-se em regiões de zona temperada. A estrutura das vermiculitas consiste de camadas de espaçamento entre 10 e 15 Å dependendo do grau de hidratação a que foram submetidas sendo que sua expansão é mais limitada que a da montmorilonita. Sua gênese está associada à alteração hidrotermal da biotita ou da flogopita. Ocorre em solos interestratificados com clorita ou com illita (Gomes, 1986).

A via geoquímica de formação da vermiculita é a pseudomonossilitização que corresponde à meteorização que origina filossilicatos aluminosos constituídos por folhas de sílica-alumina-silica separadas por folhas intercalares de alumina. A vermiculita pode originar-se da divisão mecânica de algumas rochas como quimberlitos, peridotito e piroxenito e aparecer em solos ou em sedimentos delas dependentes. As vermiculitas macroscópicas são secundárias geradas a partir da alteração de micas (flogopita ou biotitas), piroxênios, clorita por efeito da meteorização e do hidrotermalismo. Podem ser transformadas de micas, freqüentes em cambissolo e podzol podendo ser vermiculitas tri ou dioctaédricas. Outro processo de formação envolve a transformação a partir de montmorilonita, clorita, illita que podem gerar vermiculitas argilosas (Gomes, 1986).

GRUPO DA MONTMORILONITA

A fórmula da montmorilonita é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{n+}_{0,33}$ onde M^{n+} é um cátion onde n na maioria das vezes é igual a 1. A montmorilonita apresenta duas camadas sucessivas (2:1), cuja distância interplanar basal é de 10 Å, a espessura da camada 2:1 é 8,97 Å. Entre as camadas 2:1 encontra-se o cátion M^{n+} ocupando o seu espaço interlamelar sendo anidro ou hidratado. Devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} , a cela unitária possui carga elétrica negativa, de forma que o cátion M^{n+} balanceia a carga negativa, portanto sendo chamado cátion *trocável*, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. (Coelho, 2007)

A montmorilonita apresenta-se em cores variáveis (cinza, marrom, verde, branco). A origem destas argilas está associada à deposição de massa heterogênea de granulometria fina e natureza vítrea em um ambiente deposicional que propicia a alteração que teria originado argilas do grupo das esmectitas. A composição química da montmorilonita na região 60 km a sudeste de Campina Grande na Paraíba apresentou uma média de 50,2 a 53,3 % de SiO_2 , alcalinidade total 2,1 a 3,9 % TiO_2 de 1,8 a 1,9 % (Souza, 2005).

A montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectita são argilominerais expansão reversível devido à possibilidade de variar a distância basal, sejam pela intercalação de moléculas de água, seja pela contração na secagem com a perda de moléculas de água.

A montmorilonita propriamente dita contendo apenas os íons Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , O^{2-} e H^+ , incolores, possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M^{n+} for incolor, o cristal será incolor, e o pó ou argila (bentonita) dele constituído será branco. Por outro lado se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou se algum desses cátions for o cátion trocável M^{n+} , a bentonita será colorida. Obviamente, matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas também podem colorir as bentonitas (Coelho, 2007).

A montmorilonita forma-se preferencialmente em ambientes mal drenados, em condições de deposição marinha, de pH neutro a alcalino, ricos em cátions. O clima semi-árido de solos calcimorfos de regiões aplainadas tropicais e

subtropicais favorece o seu desenvolvimento a partir de íons em solução. O processo de diagênese é pouco efetivo na transformação dos argilominerais sendo então predominantemente detríticos, revelando principalmente as características da área-fonte (Sugiuo, 1980; Gomes, 1986; Del Villar, 2003). Pode ainda ser neoformada em bacias sedimentares de zonas aplainadas com clima semi-árido onde afluem soluções alcalinas originadas a partir da lixiviação das rochas dos maciços envolventes. O enriquecimento em Si^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} permite a formação de montmorilonita e outros argilominerais (Gomes, 1986).

GRUPO DA NONTRONITA

Trata-se de um mineral composto de aluminossilicato hidratado de ferro, sódio e magnésio do grupo de fórmula empírica $\text{Fe}_2^{3+}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ pertencente ao grupo das esmectitas nas quais a carga lamelar é originada na camada tetraédrica. Nas nontronitas quase todos os cátions de alumínio, na coordenação octaédrica, são trocados por íon férrico (De Moura, 2007).

Como a nontronita é uma esmectita rica em ferro (ferruginosa), a via geoquímica de formação destas argilas é similar a de formação da montmorilonita (pseudo monosialitização ou bisialitização).

GRUPO DA CAULINITA

No grupo da caulinita, o argilo mineral de mesmo nome é a principal espécie. A estrutura orienta preferencialmente o crescimento de micro cristais com formato de placas e perfil hexagonal resultante dos arranjos de oxigênio nas folhas silicato e hidróxido durante a gênese destes argilominerais (Coelho, 2007)

A fórmula química da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$, esquematicamente em perfil a caulinita apresenta estrutura de duas camadas (1:1). Em camadas sucessivas, a distância interplanar entre os oxigênios equivalentes é de 7,16 Å, a

espessura da camada (1:1) é de 4,37 Å, o espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura. Moléculas de água, por exemplo, com cerca de 2,90 Å de diâmetro podem se acomodar entre as camadas. (Coelho, 2007)

O espaçamento entre camadas é de 7 Å e a camada estrutural é formada pela associação de uma folha tetraédrica de sílica com uma folha octaédrica de gibsite ou de brucita. Em geral ocorrem 40 a 50 camadas estruturais. A ligação entre as camadas estruturais dá-se por ligações de hidrogênio entre o oxigênio e a hidroxila de planos atômicos que se justapõem.

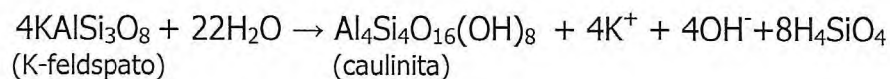
O cristal da caulinita é incolor e o pó constituído por cristais incolores de caulinita com dimensões da ordem de 2 µm é branco. Essa cor branca do caulim é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial em papel, cerâmica e plástico, associados às baixas granulometria natural e reatividade química.

Na caulinita, o aumento da temperatura entre 500 e 700 °C, corresponde a seu processo de desidroxilação o qual transforma a caulinita em metacaulinita. A célula unitária da caulinita tem composição química: $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a composição química teórica percentual do cristal de caulinita é 39,8 de alumina; 46,3 de sílica e 13,9 de água. Os oxigênios apicais apontam para a folha octaédrica e situam-se no plano comum com o oxigênio e a hidroxila desta folha. Quanto à forma dos cristais de caulinita, a micrografia eletrônica revela cristais lamelares entre 0,5 e 1 µm com formas irregulares. O grupo da caulinita compreende dois subgrupos: o da caulinita e o da serpentina que em conjunto englobam dez espécies distintas. No subgrupo da serpentina todas as posições octaédricas da célula unitária estão preenchidas por Mg, a antigorita e o crisotilo são as espécies mais freqüentes, enquanto no subgrupo da caulinita além da caulinita, a haloisita é outra espécie abundante. Em geral, a caulinita é formada em ambientes fluviais de clima tropicais, temperados e áreas florestadas, onde haja intensa lixiviação, meio ácido e pobre em cátions provavelmente por que nestas condições tem-se o favorecimento da lixiviação destes cátions, assim temos que é comum encontrarmos depósitos cauliniticos em regiões próximas a zona equatorial de clima úmido. De modo geral,

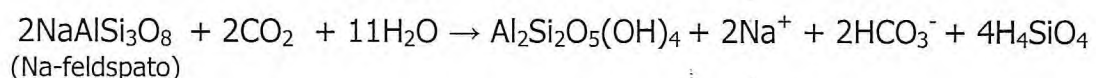
por neoformação, formam-se associadas a micas argilosas ou a minerais expansivos (Suguio, 1980; Gomes, 1986).

A caulinita forma-se da meteorização de rochas ácidas (granitos, granodioritos, gnaisses) e em locais de grande pluviosidade e boa drenagem para que os produtos da meteorização empobrecem em sílica e em metais alcalinos e alcalinos terrosos e enriqueçam em alumínio. A via geoquímica de formação da caulinita é a monossilização que corresponde à remoção completa dos cátions básicos da sílica removida, enquanto que a outra parte permanece e combina-se com a alumina originando caulinita, entretanto pode-se formar ainda por alteração hidrotermal formando espécies do subgrupo como: haloisita, diquita e nacrita. Formam-se à custa de rochas ricas em feldspatos ricos em sílica e alumina (por exemplo, granito, pegmatitos, pórfiros, anortositos, gnaisses ou arcoses) que sofreram ação hidrotermal e/ou meteórica. Os feldspatos e micas que sofreram hidrólise formam minerais secundários variados, entre eles a caulinita (Gomes, 1986).

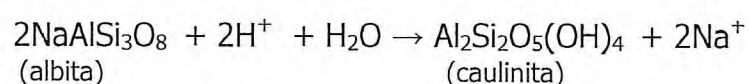
A passagem de feldspato a Caulinita parece envolver a existência de uma fase intermediária de gel silico-aluminoso e de uma fase típica de mica muscovita finamente dividida. A reação é expressa como:



Na caulinitização a decomposição dos feldspatos-Na por ação do CO₂ é representada pela equação:



Em casos de drenagem regular da água de infiltração através do perfil de meteorização, tem-se:



2.2 Breve Revisão Sobre Zeólitas

2.2.1 Zeólitas Naturais

As zeólitas 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, concentração das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (Luz, 1995).

Os aluminossilicatos que ocorrem na natureza são classificados como feldspatos, feldspatóides, escapolitas e zeólitas. O grupo das zeólitas pode ser distinguido dos demais grupos de aluminossilicatos pela presença de moléculas de água e também por causa das suas estruturas abertas características. As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas (formações rochosas vítreas ou cristalinas criadas originalmente pelo resfriamento e solidificação de material derretido) e sedimentares (formadas a partir da fragmentação de outras rochas). Algumas delas se encontram em depósitos de minérios metálicos e depósitos vulcânicos. As zeólitas puras são incolores ou brancas, porém algumas delas são coloridas devido à inclusão de traços de metais de transição. As estruturas cristalinas das zeólitas são porosas e conseqüentemente apresentam densidades relativamente baixas (Jewur, 1985). Algumas zeólitas de ocorrência naturais estão apresentadas na figura 3.

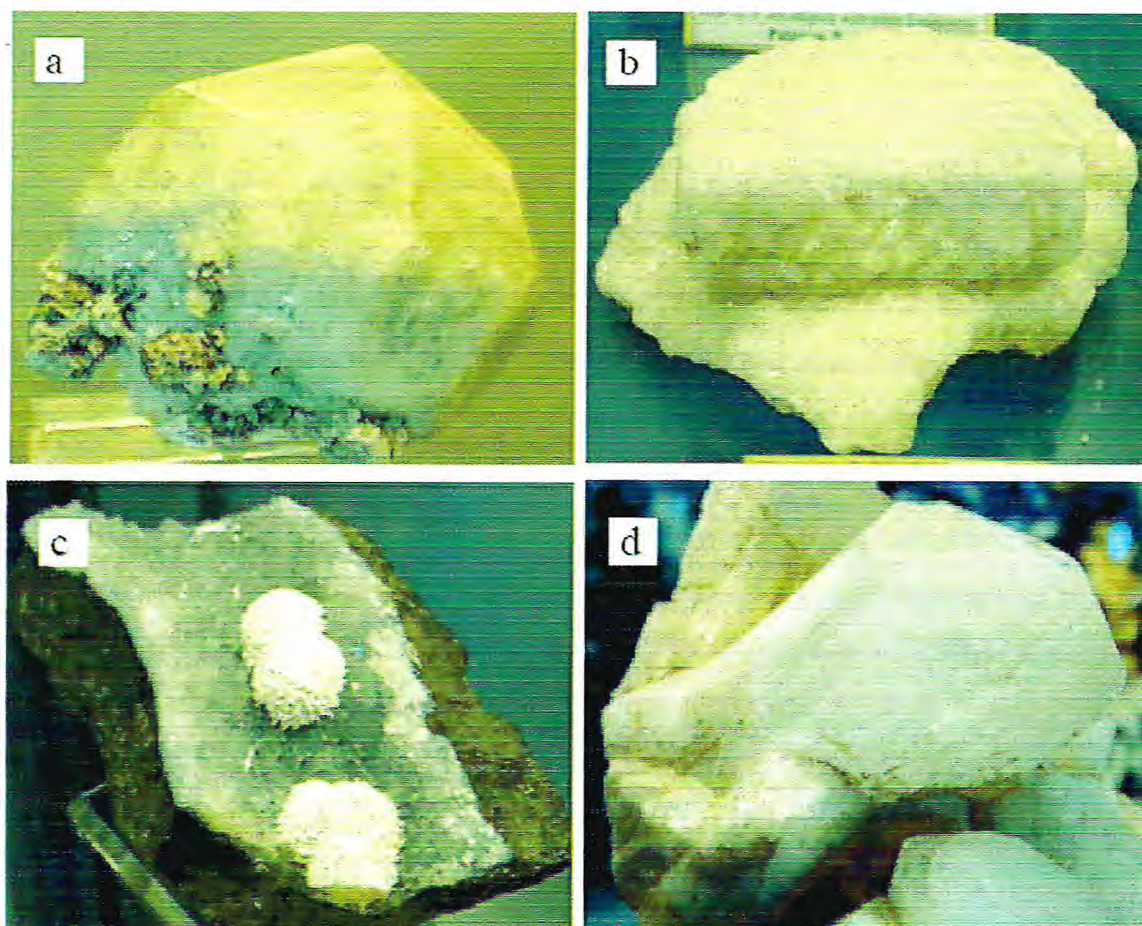


Figura 3 – Algumas zeólitas naturais: a) analcime, b) chabazita, c) mordenita e d) nantrolita (Jewur, 1985).

As zeólitas de ocorrência natural são de valor limitado, pois: (i) elas em geral possuem contaminação de fases impuras indesejáveis, (ii) sua composição química varia de um depósito para outro, até mesmo em extrações diferentes em um mesmo local, (iii) Uma natureza que não permite otimização de suas propriedades nas mais diversas aplicações (Jewur, 1985; Weitkamp, 2000).

A estabilidade das zeólitas naturais é inferior a das zeólitas sintéticas. Estas, por sua vez, têm substituído vantajosamente as naturais por causa das maiores estabilidades térmicas e seletividade em reações catalíticas (Jewur, 1985).

2.2.2 Zeólitas Sintéticas

Em 1948, Milton sintetizou zeólitas de estruturas desconhecidas na natureza e em 1955 Barrer sintetizou a zeólita X. A zeólita A foi sintetizada, pela primeira vez, em 1956 por Breck. A partir de 1962 as faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) foram introduzidas, em escala industrial, no craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo pesado. Este passou a ser um dos processos químicos mais importantes do mundo (Weitkamp, 2000).

As zeólitas sintéticas possuem uniformidade e pureza estrutural. Isto é particularmente especial quando um elevado grau de reprodutibilidade é requerido em processos de separação industrial e quando impurezas minoritárias como Fe, comumente encontrado em minerais, podem provocar efeitos indesejáveis em aplicações como em catalisadores heterogêneos (Breck, 1974).

2.2.3 Métodos de Síntese de Zeólitas

As zeólitas são formadas sob condições hidrotérmicas. O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos necessários. Tentativas de sintetizar zeólitas nestas condições começaram com experiências de Schafhautle em 1845 que reportou a preparação de quartzo aquecendo sílica gel em um autoclave (Breck, 1974). Em 1862 foi relatada a síntese da primeira zeólita por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita (Luz, 1995).

A seletividade na síntese representa uma das maiores dificuldades na obtenção de zeólitas sintéticas. As zeólitas são fases metaestáveis, ou seja, caso as reações de síntese continuem, outras formas de zeólitas serão formadas, e pequenas variações nas condições de síntese poderiam fazer com que o produto desejado seja impuro por meio de co-cristalização de outras fases com uma composição similar, mas com propriedades completamente diferentes (por exemplo, a zeólita A e a zeólita X). A este fenômeno dá-se o nome de polimorfismo. Como resultado da

cômplexidade das sínteses, muitas zeólitas são preparadas por operações empíricas realizadas em laboratórios, através de procedimentos nos quais se faz uso de aquecimento da mistura reacional e de agentes direcionadores de estrutura (SDA) (Chen, 2002), em condições que levam à síntese da fase esperada e que dificilmente se adaptam à escala de produção industrial (Bebon, 2002). A formação de um sol-gel é um dos principais métodos de síntese (Luna, 2001), além do uso de surfactantes como SDA (Vartuli, 2000).

Infelizmente não é raro encontrar na literatura, afirmações de que o processo de síntese de zeólitas ainda se encontra em um estágio empírico, pobremente entendido. A síntese de zeólitas é um processo de reação-cristalização de multifases, geralmente envolvendo pelo menos uma fase líquida, e fases sólidas tanto cristalinas quanto amorfas. Embora a complexidade deste tipo de sistema acarrete na necessidade de observações cuidadosas, não se faz necessário invocar explicações específicas além daquelas oriundas das leis da física (Cundy, 2003).

Muitas zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 °C até 200 °C (Cundy, 2003). Do ponto de vista industrial, isto é de extrema importância, pois as condições de síntese de zeólitas com importantes aplicações, são adequadas para serem executadas em larga escala. Ao químico interessa a formação de aluminossilicatos sintéticos, como as zeólitas, através de processos reprodutíveis que utilizem as condições mais amenas possíveis (Breck, 1974). As condições que geralmente se fazem necessárias para a realização de sínteses são:

- I. Materiais de partida reativos, como géis co-precipitados frescos, ou minerais amorfos;
- II. pH relativamente elevado, introduzido na forma de um hidróxido de metal alcalino ou outra base forte;
- III. Condições hidrotérmicas a baixas temperaturas com correspondentes pressões autógenas;
- IV. Um alto grau de supersaturação dos componentes do gel, levando à nucleação de um elevado número de cristais;

V. As misturas reacionais são compostas de vários componentes em quantidades correspondentes à composição do produto desejado. As misturas são mantidas por um período de tempo a pressão e temperatura constantes na presença de excesso de água (Breck, 1974); (Lin, 2004).

A utilização de outras técnicas de síntese envolvendo ultra-som e microondas têm sido citadas em alguns trabalhos (Schmachtl, 2000); (Aguado, 2004).

2.2.4 Síntese de Zeólitas a Partir de Argilas

A síntese de zeólitas a partir de fontes naturais de SiO_2 e Al_2O_3 apresenta inúmeras vantagens de ordem econômica (Boukadir, 2002) e tem sido reportada em inúmeros trabalhos (Gaultieri, 1997; Chandrasekhar, 1999). Assim, além de géis de aluminossilicatos, zeólitas também são sintetizadas a partir de outros substratos reativos. Dentre os minerais utilizados como substratos, o grupo da caulinita é o mais importante, o qual é quimicamente representado por:



A caulinita é uma matéria prima ideal para síntese de zeólitas com baixo teor de sílica porque os conteúdos de SiO_2 e Al_2O_3 são bastante próximos (Lin, 2004). Seu uso para tal fim é relatado desde 1964 (Gaultieri, 1997).

A síntese de zeólitas a partir da caulinita consiste essencialmente de duas etapas: a ativação da caulinita para a formação de um produto desidroxilado chamado metacaulinita, e reação hidrotérmica da metacaulinita com solução de um álcali (Girão, 2000). Em aluminossilicatos, o átomo de alumínio pode existir tanto tetracoordenado como hexacoordenado. Nas zeólitas, o alumínio é tetracoordenado, ligado a átomos de oxigênio, e estas estruturas, apesar de altamente complexas, têm uma maior facilidade de cristalizar do que aluminossilicatos com alumínio hexacoordenado. Assim, para ativar a argila de modo a possibilitar a síntese é

necessário, em muitos casos, converter a caulinita a metacaulinita através de tratamento térmico (calcinação) a temperaturas que variam de 450 °C a 900 °C. A estrutura da caulinita consiste de uma folha tetraédrica de sílica e de uma folha octaédrica de alumínio combinados para formar a estrutura unitária em camadas (lamela) dessa argila, dispostas umas sobre as outras. Entretanto, tal complexidade se restringe a poucas dezenas de lamelas. Durante a calcinação, os átomos de silício experimentam diferentes distorções próprias da desidroxilação. Os átomos de alumínio passam de uma geometria octaédrica para uma tetraédrica da figura abaixo (Breck, 1974), em uma completa amorfização.

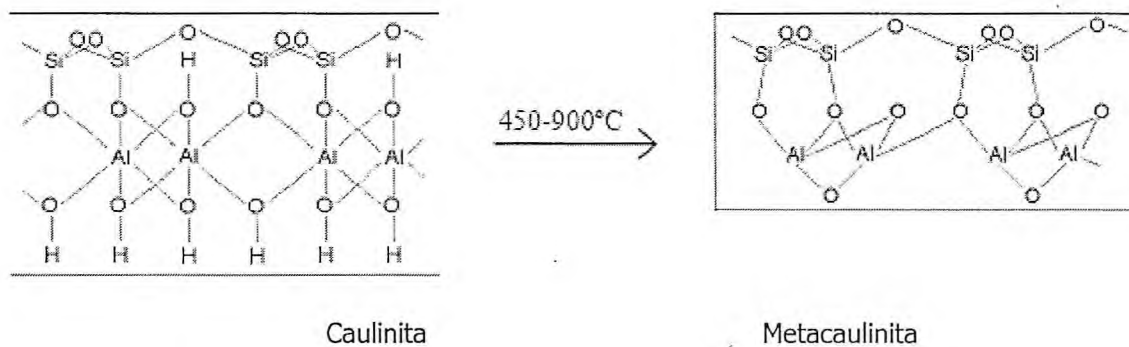


Figura 4 – Representação esquemática do processo de metacaulinização (Breck, 1974).

Este material amorfo é geralmente tratado com soluções aquosas de hidróxido de metais alcalinos em temperaturas convenientes, próximas a 100 °C. A zeólita formada depende da composição da mistura reacional, e por isso se a caulinita for submetida à reação com hidróxido de sódio sem ter sido calcinado, o produto é geralmente um feldspatóide hidratado ou dihidroxisodalita. As reações de argilas com NaOH têm sido extensamente estudadas (Breck, 1974; Gaultieri, 1997).

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser aumentada tanto pela adição de sílica na mistura reacional como por tratamento da argila com um ácido mineral forte, por um tempo suficiente para extrair parte do óxido de alumínio nela contido (Abdmeziem, 1994).

Sendo a caulinita um material que naturalmente possui relação Si/Al próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de sílica e propriedades adequadas ao uso ambiental que atendem as exigentes legislações de

muitos países, julgou-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação nas diversas áreas. Aliado a isto, está a grande incidência de depósitos de caulins de alta qualidade no Brasil.

2.2.5 Cinética e Mecanismo de Cristalização de Zeólitas

Há um grande interesse em estudar o processo de síntese, pois o entendimento deste processo pode proporcionar diversas vantagens, tais como: otimização da produção industrial de zeólitas; desenvolvimento de novas técnicas de produção, e produção de novas zeólitas para aplicações específicas (Caputo, 2000). A importância econômica das zeólitas tem conduzido a extensivos esforços a fim de caracterizar as suas estruturas e entender mecanismos de formação, possibilitando estabelecer relações entre estrutura e propriedades (Warzywoda, 2000).

A formação de zeólitas ocorre em sistemas muito longe do equilíbrio e a evolução da síntese é muito sensível às pequenas variações nos parâmetros de controle, tais como tempo, concentração, temperatura e pH. Por esta razão, o entendimento do processo é ainda incompleto (Caputo, 2000). A formação das zeólitas é baseada em um mecanismo complexo que envolve um grande número de reações de polimerização e despolimerização (Schmachtl, 2000).

Trabalhos recentes têm relatado o mecanismo de cristalização de zeólitas a partir de soluções precursoras. Em muitos desses trabalhos a formação de unidades primárias com tamanhos inferiores a 10 nm têm sido detectados nos primeiros estágios da cristalização. Apesar da sua natureza (cristalina *versus* amorfa) e de seu papel exato no mecanismo de cristalização (dissolução *versus* precursores da zeólita) ainda serem matéria de debate, acredita-se que o crescimento do cristal da zeólita ocorre por meio de agregação/densificação (Aguado, 2004).

O crescimento de aluminossilicatos cristalinos, como as zeólitas, primeiro requer a formação de um núcleo, que ocorre em um sistema de alta desordem, resultando na formação e desenvolvimento de um núcleo com elevada

cômplexidade, que pode ser de um cristal de fase metaestável (Breck, 1974). Análises termodinâmicas têm mostrado que a criação de uma interface sólido-líquido deve causar uma barreira de energia livre para a formação do núcleo (Pope, 1998). Um determinado tempo, chamado de período de indução, é requerido para a formação do núcleo. A nucleação e a separação dos componentes líquidos e sólidos da mistura reacional levam à cristalização das zeólitas (Schmachtl, 2000). O tamanho e carga do cátion hidratado que serve como um sítio de nucleação para a unidade de estrutura poliedral também influencia no processo de nucleação (Breck, 1974).

Devido às baixas velocidades de reações de muitos componentes (que constituem as zeólitas), o equilíbrio verdadeiro pode nunca ser atingido. É provável que muitas zeólitas sintéticas que não tem parentesco mineral sejam fases metaestáveis e não existam quando as condições verdadeiras de equilíbrio prevalecem. Isto é próprio da metaestabilidade de zeólitas sintéticas e sua facilidade de conversão a espécies mais estáveis (Breck, 1974).

Uma versão esquematizada da formação da estrutura da zeólita X, baseada nas unidades de octaedros truncados, é apresentada na figura 5. A estrutura do gel, representada em duas dimensões, é despolimerizada pelos íons hidróxidos os quais produzem espécies solúveis que podem se reagrupar para formar os núcleos da estrutura ordenada das zeólitas. Neste caso, o cátion hidratado age como um *template* (Breck, 1974).

Quatro subsistemas no mecanismo de cristalização foram propostos por Tezak (Breck, 1974). Estes incluem (1) a formação de complexos simples e polinucleares; (2) embrionação como um estado de agregação de complexos; (3) nucleação com formação de agregado com centro cristalino e formação de micelas e (4) agregação de partículas primárias em estruturas grandes através de uma agregação cristalina orientada.

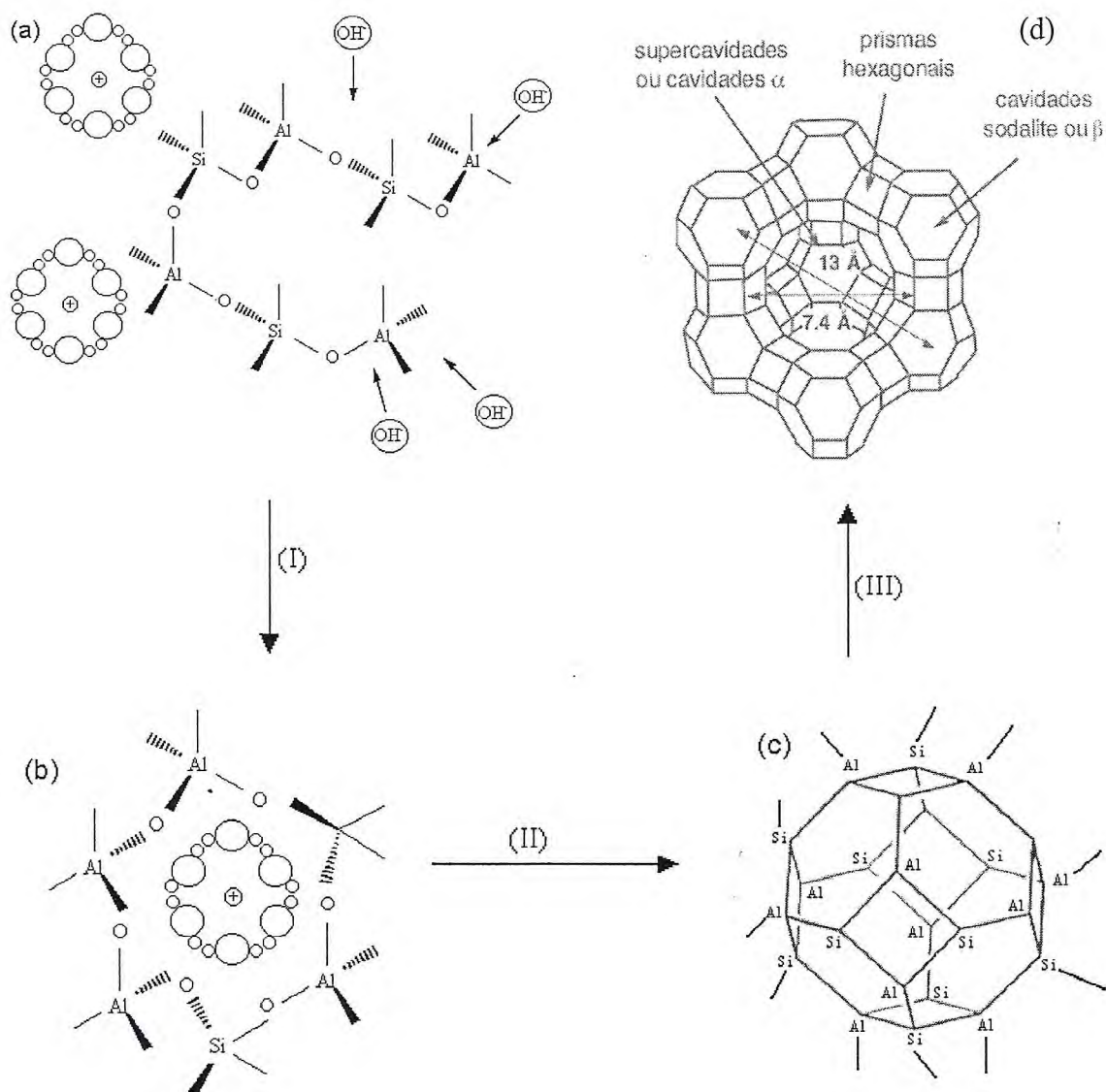


Figura 5 – Representação esquemática da formação da zeólita X (Breck, 1974).


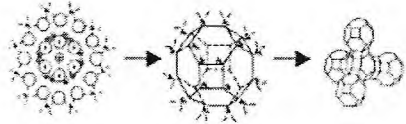
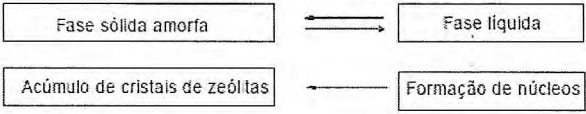
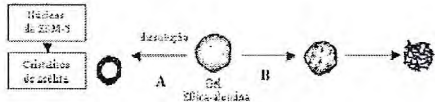
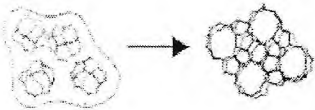


O envelhecimento das misturas reacionais favorece a despolimerização das partículas sólidas de sílica (Breck, 1974). Este é definido como o período entre a mistura dos reagentes e o início do aquecimento para a cristalização. Tem sido largamente aceito que o envelhecimento proporciona diminuição na duração da cristalização a uma dada temperatura e também diminuição no tamanho dos cristais nos produtos finais (Akashi, 2004).

Os processos que ocorrem durante o envelhecimento não são ainda completamente entendidos. Uma possibilidade é que durante o período de

envelhecimento, rearranjos químicos permitam a formação dos chamados núcleos em potencial ou espécies germinativas do núcleo. Se tempos de envelhecimento moderados forem utilizados, muitas espécies permanecerão inativas até que a temperatura de reação seja elevada. Entretanto, se o tempo de envelhecimento for longo o bastante, pequenos cristais com morfologia de partícula semelhantes às aquelas formadas durante os estágios iniciais da síntese hidrotérmica podem ser obtidas (Akashi, 2004).

Uma vasta quantidade de trabalhos relata a composição de misturas reacionais ou géis, o carácter das fases dos reagentes e condições reacionais de temperatura, pressão e tempo para a obtenção de zeólitas. Entretanto, estas informações são insuficientes para descrever os seus mecanismos de cristalização (Akashi, 2004).

Tabela 2 – Sumário dos principais mecanismos de síntese para zeólitas (Agger, 2005).

| Autor | Principal sistema estudado | Principais características | Representação esquemática |
|---|--|--|---|
| Barrer | Várias zeólitas com baixo teor de silício. | Condensação e polimerização de ânions poligonais e polidrais |  |
| Flanigen e Breck | Na-A, Na-X | Ligação de poliedros (formados por M ⁿ⁺ -arranjo assistido de ânions): crescimento de cristais principalmente na fase sólida. |  |
| Kerr | Na-A | Crescimento de cristais a partir de espécies em solução. | Sólido Amorfo $\xrightarrow{\text{Rápido}}$ Espécies Solúveis (S) (S) + Núcleos (ou cristais) $\xrightarrow{\text{Lento}}$ Zeólita A |
| Zhdanov | Na-A, Na-X | Equilíbrio de solubilidade sólido-liquido, núcleos a partir de reações de condensação, crescimento de cristais a partir da solução. |  |
| Derouane, Detremmerie, Gabelica e Blom. | Na, TPA-ZSM-5 | Síntese "A": transporte de ions na fase líquida. Síntese "B": de hidrogel a sólido. |  |
| Chang e Bell | Na, TPA-Si-ZSM-5 | Unidades TPA-silicato ordenam-se no núcleo através do processo de clivagem/recombinação de Si-O-Si em meio contendo OH ⁻ . |  |
| Burkett e Davis | TPA-Si-ZSM-5 | Compostos inorgânicos-orgânicos pré-organizados, nucleação através de agregação e crescimento de cristais através de camada por camada. |  |
| Grupo Leuven | TPA-Si-ZSM-5 | Oligômeros → precursores "trimer" (33 Si) → x12 → "nanoslabs", crescimento por agregação. |  |

2.2.6 Zeólitas X

A estrutura da zeólita X pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros: um deles é um arranjo cúbico simples de oito tetraedros (4DR); o outro é

o octaedro truncado de 24 tetraedros, também conhecido com cavidade β ou unidade sodalita. A estrutura desta zeólita é gerada a partir de unidades DR6 ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6$) sobre as faces hexagonais das unidades sodalita. Este arranjo produz unidades de octaedros truncados centrados nos vértices de um cubo. Cada vértice do cubo é ocupado por um octaedro truncado, cujo diâmetro livre é de 7,4 Å. O centro da célula unitária é uma cavidade grande (cavidade α), com diâmetro livre de 13 Å. Há dois sistemas de poros tridimensionais interconectados. Um consiste de cavidades α conectadas, separadas por aberturas circulares de 7,4 Å; o outro consiste de cavidades β , separadas por aberturas de 4,2 Å. Os centros tetraédricos em torno desta cavidade ocupam os ápices do octaedro truncado na figura 6.

A célula unitária da zeólita X contém 48 tetraedros: 24 AlO_4 e 24 SiO_4 . Quando completamente hidratada, há 27 moléculas de água. A regra de valência eletrostática, como modificada por Loewenstein (Breck, 1974), requer uma alternância rigorosa de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 por que a razão Si/Al é 1 : 1. Normalmente a zeólita X é sintetizada na forma sódica.

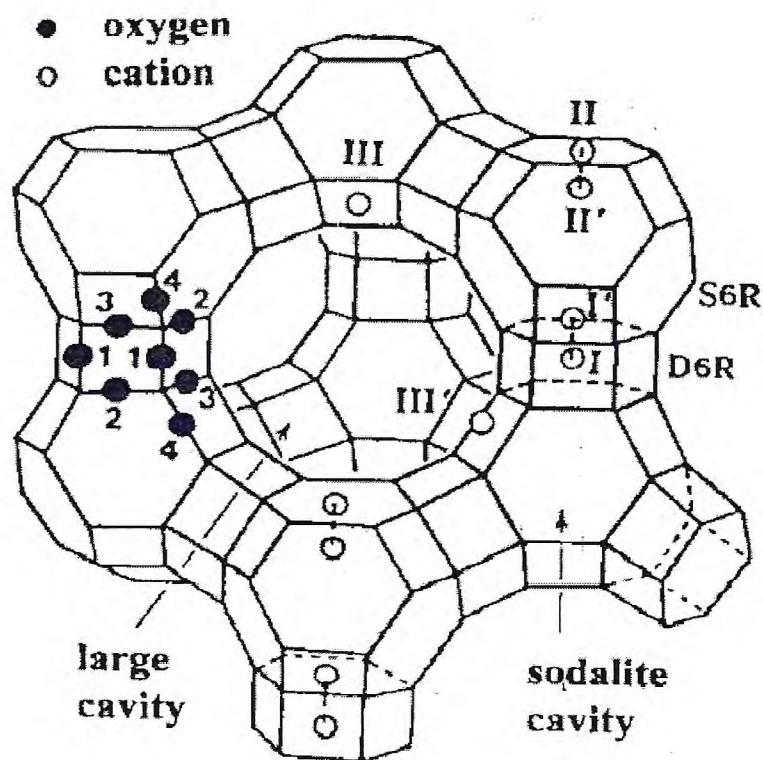


Figura 6 – Desenho estilizado da estrutura da zeólita X (Bae, 2001).

Na linha próxima ao centro de cada segmento tem um átomo oxigênio. Os números de 1 a 4 indicam diferentes átomos de oxigênio. Átomos de Silício e Alumínio alternam a interseção tetraedral. O alumínio é substituído por cerca de 4% de silício. As posições dos cátions extrafórmula são nomeadas com algarismos romanos.

A figura 7 mostra a estrutura completa de uma zeólita do tipo fuajásita (FAU) e a figura 8 mostra as unidades estruturais que compõem a zeólita. Na figura 8 a unidade estrutural t-hpr é um prisma hexagonal que faz a ligação entre duas unidades estruturais t-toc chamada de cavidade β , e a unidade estrutural t-fau, também chamada de supercavidade, é resultado da junção das unidades estruturais t-hpr e t-toc. A figura 9 mostra a estrutura da zeólita inserida em um cubo e a figura 10 é o difratograma padrão de uma zeólita X na forma sódica.

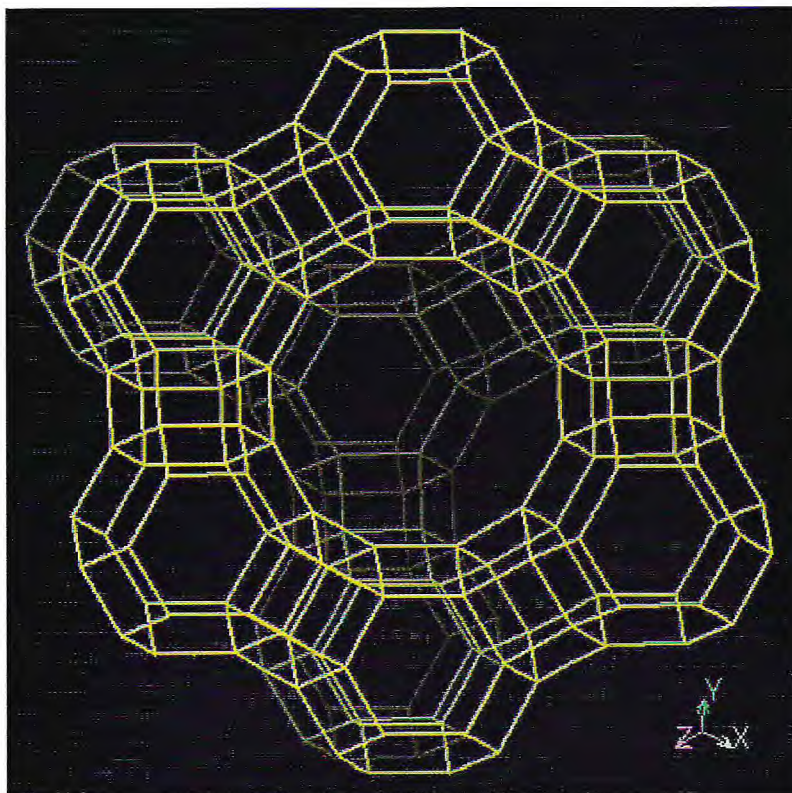


Figura 7 – Estrutura de zeólita do tipo FAU. *Copyright © 2007 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).*

FAU $Fd\bar{3}m$ $2[4^6 \cdot 6^2] + [4^6 \cdot 6^8] + [4^{18} \cdot 6^4 \cdot 12^4]$

1 4 5 3

Símbolo da Face: $[4^6 \cdot 6^2]$ $[4^6 \cdot 6^8]$ $[4^{18} \cdot 6^4 \cdot 12^4]$ 

| | Prisma hexagonal | cavidade β | supercavidade |
|-----------|------------------|------------------|---------------|
| V, E, F: | (12, 18, 8) | (24, 36, 14) | (48, 72, 26) |
| Simetria: | 3 | 4 | 4 |
| | $\bar{3}m$ | $\bar{4}3m$ | $\bar{4}3m$ |
| Wyckoff: | 16c | 8a | 8b |
| Etiqueta: | t-hpr | t-toc | t-fau |

Característica Especial: *simples*

Figura 8 – Unidades estruturais de zeólita do tipo FAU. Copyright © 2007 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).

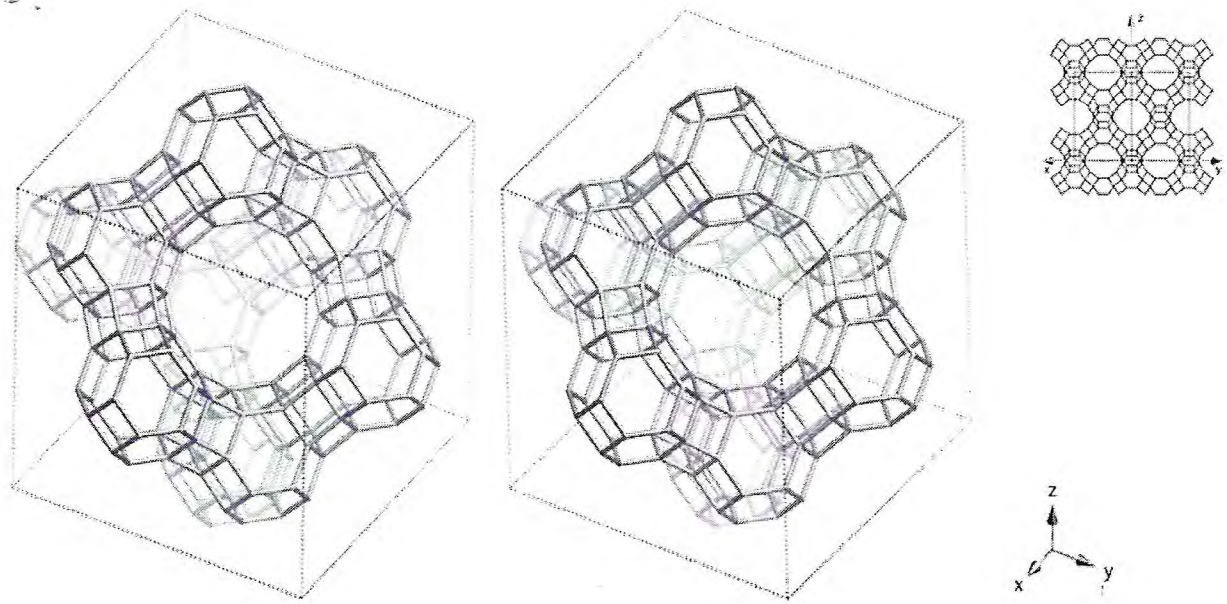


Figura 9 – Estrutura visualizada ao longo do plano [111] e projeção do canto superior direito para baixo [110].

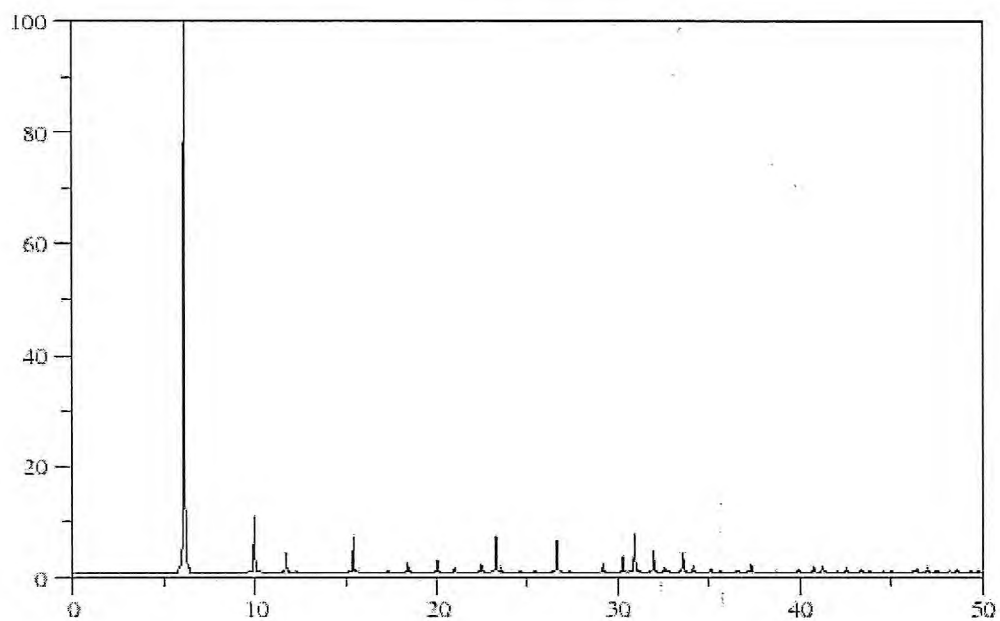


Figura 10 – Padrão de pó gerado para zeólita Na-X hidratada $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}][\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ (FAU).

Copyright © 2007 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC).

2.3 Breve Revisão Sobre Reforma do n-Octano

As zeólitas assumiram a posição de catalisadores de suma importância na indústria química a partir de 1962 (Afonso, 2003). Atualmente, uma de suas aplicações é como catalisador na reforma de nafta. A reforma catalítica é um importante processo industrial usado para aumentar o número de octanagem da gasolina e para produzir aromáticos BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) que servem de matéria-prima para a indústria petroquímica (Coppens, 1996; Lee, 1997). A reforma de nafta consiste em rearranjar a estrutura molecular dos seus constituintes sem, contudo, alterar o número de átomos de carbono. A carga é composta basicamente de parafinas, naftênicos e aromáticos (Pontes, 1997) sendo que as parafinas constituem cerca de 70% dela. No reformador catalítico, os hidrocarbonetos podem sofrer reações de aromatização, desidrociclicização, isomerização, hidrogenação, desidrogenação entre outras, (Gates, 1979; Coppens, 1996). A elevação do índice de octano das naftas pela reforma catalítica é causada, principalmente, por reações de isomerização e pela formação de hidrocarbonetos aromáticos. Embora ocorram reações indesejadas, como hidrólise e hidrocraqueamento. Então, cada vez mais se buscam catalisadores mais eficientes e resistentes à desativação. Dentro deste aspecto, a utilização de zeólitas contendo platina como catalisadores na reforma catalítica de nafta tem se mostrado eficiente.

Dentre os catalisadores empregados neste processo, as zeólitas vêm ganhando destaque devido ao seu sistema de poros que facilita o acesso de moléculas orgânicas aos sítios ativos.

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores apresentam em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. Assim, a acidez da zeólita se encontra no seu interior, podendo ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (Afonso, 2003).

Dentre os catalisadores industriais empregados existem aqueles que são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica, ou ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro (por exemplo, níquel e platina) sobre grande superfície de um material barato (por exemplo, as zeólitas).

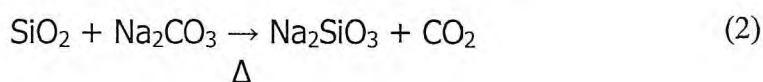
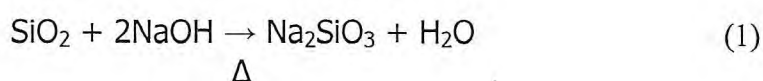
A zeólita X apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um formado pela união de supercavidades α ao qual ingressa através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro livre em torno de 7,4 Å; e o outro, formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , ao qual se penetra por aberturas formadas por anéis de 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å. Esta zeólita possui razão $1 < \text{Si/Al} < 1,5$. O segundo sistema de canais, devido ao pequeno tamanho do poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, enquanto o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Isto favorece a grande utilização industrial desta zeólita como catalisador em processos de refino, especialmente no craqueamento catalítico (Giannetto, 1990).

3 PROPOSIÇÃO

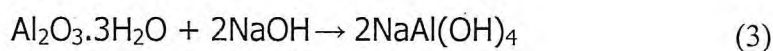
As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300 °C) e pressões pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Gianneto, 1989).

Existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas (Sniart, 1988). São eles: (i) a formação e a cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado e (ii) a cristalização a partir de caulim calcinado.

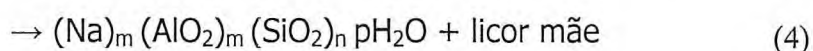
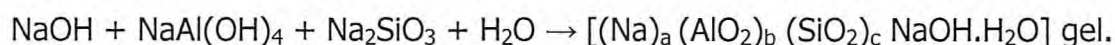
No primeiro processo Hidrogel as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130 °C e pressão de 100 psi (equação química 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (equação química 2):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (equação química 3)

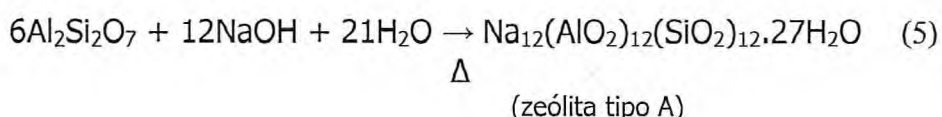
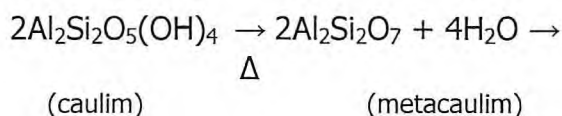


A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.

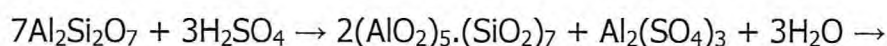
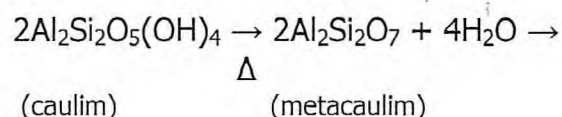


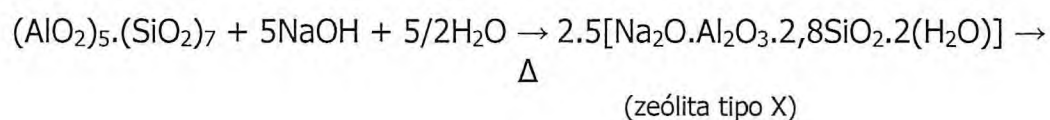
Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são os seguintes: temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente.

No segundo Processo de Conversão do Caulim a primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim através de calcinação (500 – 600 °C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C (Sniart, 1988; Murat, 1992). As reações de síntese da zeólita "A" a partir do caulim são as seguintes:



No presente trabalho a zeólita X é obtida a partir do caulim calcinado a 900°C, semelhante a 1ª etapa da reação 5, seguida de uma desaluminização parcial com ácido sulfúrico para ajustar a relação Si/Al e posterior reação com hidróxido de sódio de acordo com o procedimento de síntese da zeólita X que será detalhado na parte experimental deste trabalho. A vantagem deste processo é diminuir a temperatura (70 °C) de formação do gel de síntese e trabalhar a baixa pressão conforme reações a seguir:





(zeólita tipo X)

Zeólitas do tipo Faujasita, ao qual pertencem as zeólitas X e Y, tem formula geral $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ onde $n=2-3$ para zeólita X e $n > 3$ para zeólita Y (Breck, 1974). Na 3ª etapa da equação química 6 o valor de $n = 2,8$ apontado nesta proposição, está de acordo com a previsão de Breck para a zeólita X, que equivale a uma relação molar Si/Al de 1,4 ou 1,46 em peso.

Após a obtenção da zeólita X conforme proposto acima, a mesma será testada como catalisador mediante a impregnação de metais como Ni, Pt e La para verificar a eficiência de hidroisomerização e craqueamento do n-octano.

4 OBJETIVOS

Caracterização de cinco argilas regionais que são: a vermiculita e caulinita cinza ambas do Piauí, montmorilonita, nontronita e caulinita branca ambas da Paraíba, com a finalidade de formar um banco de dados que proporcione um conhecimento maior de argilas brasileiras.

Usar a caulinita branca como fonte de silicatos hidratados de alumínio para síntese da zeólita do tipo X na forma sódica (NaX), do grupo FAU (faujasita) de zeólitas.

Testar a aplicação da zeólita X obtida como suporte de catalisador para a reação de isomerização do n-octano.

5 PROD ECIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 Caracterizações Físicas e Químicas das Argilas

5.1.1 Coleta e Preparação das Amostras

Foram coletadas algumas amostras de cada argila, moídas, misturadas e peneiradas na malha 200 mesh (75 μm), cujo material passante na mesma foi usado para as devidas caracterizações. No caso do caulim branco, estes foram fornecidos pela Empresa de mineração CAULISA S/A, PB-Brasil. A localização das argilas coletadas esta descrita no item 5.1.2.

5.1.2 Localização das Argilas

Vermiculita

A jazida de Vermiculita em estudo fica na localidade de Massapé, distrito de Queimada Nova, município de Paulistana, no sudeste do estado do Piauí, a 32 km de Afrânio. Apresenta as coordenadas: 9°24'S e 41°17'W (Gopinath, 2003).

Esmectita (Mont e Nont)

A jazida de Bentonita, nome comercial das esmectitas, em estudo fica na Bacia de Boa Vista, no Leste do estado da Paraíba, a 60 km a sudoeste de Campina Grande. Apresenta as coordenadas: 7°16'S e 36°16'W (Souza, 2005).

Caulinita

A jazida de caulinita em estudo fica no leste do Domínio Transnordestino, mais especificamente nas formações Equador no estado da Paraíba. Apresenta as coordenadas: 7°10'S e 37°08'W. O acesso a esta região, a partir da cidade de

Campina Grande-PB, é realizado através da BR 230 até a cidade de Santa Luzia-PB, num percurso de aproximadamente 120 km (Costa Filho, 2001).

5.1.3 Análises por Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX), foram realizadas em difratômetro de pó Philips tipo PW1800. Foi usada radiação de cobre (Cu $K\alpha$; $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com tubo operando em 40 kV e 40 mA, usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de $0,5 \text{ }^\circ.\text{min}^{-1}$. Amostras de vermiculita, montmorilonita, nontronita, caulinitas branca e cinza e da zeólita X, com tamanho de partícula inferior a $75 \text{ }\mu\text{m}$ (200 mesh) foram selecionadas para medida de difração.

5.1.4 Refinamento dos Difratogramas de Raios-X

O refinamento, usando o método de (Rietveld, 1967), foi feito com o padrão de difração de pó usando o *software* DBWS9807[®] como descrito por (Young, 1995). As larguras de pico a meia altura (FWHM) de todos os picos, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros polinomiais da linha de fundo foram refinados. Os dados obtidos, FWHM, podem ser usados para calcular o tamanho de partícula através da seguinte equação de Scherrer (Azároff, 1968):

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde, k é o coeficiente de forma do ponto de rede recíproca ($k \cong 1$ considerando uma forma esférica do ponto), β (em radianos) é a largura do pico a meia altura (FWHM) do pico e θ é o ângulo de Bragg. O valor de β , considerando uma distribuição gaussiana para todos os picos, foi corrigido utilizando a seguinte equação:

$$\beta = (\beta^2_{\text{exp}} - \beta^2_{\text{inst}})^{1/2} \quad (2)$$

Onde, β_{exp} é a largura do pico medido da amostra a ser analisada e β_{inst} é a largura do pico associado à divergência do feixe de raios-X incidente na amostra. β_{inst} foi obtido do pó de LaB₆ (SRM660-National Institute of Standard Technology) padrão usando a seguinte equação (Caglioti, 1958):

$$\beta_{\text{inst}} = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (3)$$

Onde, os valores de $U = 0,02806$, $V = -0,04376$ e $W = 0,02692$ foram obtidos a partir do arquivo de saída extraído dos parâmetros de refinamento do método Rietveld da amostra de LaB₆.

5.1.5 Análises Químicas

As análises químicas por Espectroscopia Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-OES (Optical Emission Spectrometer) modelo Optima 4300 DV da PERKIN ELMER, foram feitas adicionando 0,150 g do material passado em peneira 200 mesh em um cadinho de teflon, 3 mL de água régia (3 mL HCl e 1 mL HNO₃ concentrados) e 3 mL de HF (ácido fluorídrico). Fechada a tampa do cadinho de teflon e colocado em um forno cerâmico a uma temperatura de 120 °C por 5 horas para completar a digestão. Após resfriamento até temperatura ambiente o conteúdo foi diluído para 30 mL. Foi feita prova em branco completa.

Observação – a vermiculita contendo carbonatos passou por um tratamento prévio para a remoção dos mesmos como a seguir: 20,000 g de vermiculita <200 mesh foram tratadas com 100 mL de uma solução tampão NaOAc/HOAc pH=5 (67 mL de ácido acético e 205g de NaOAc.3H₂O diluídos para 2,5 L com água destilada) por 1 hora sob agitação. Em seguida o material é filtrado em

funil de placa posoda nº 4, lavada com água destilada e seca a vácuo. A vermiculita com e sem carbonatos foram analisadas quimicamente por ICP-OES.

5.1.6 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (EDAX DX-4i com detector de EDX de CDU LEAP, modelo XL30 PHILIPS). As análises qualitativas e semi-quantitativas por Energia Dispersiva de Raios-X - EDX foram feitas a 20 kv e mostram os principais constituintes a fim de guiar as análises químicas.

5.1.7 Curva de pH e Ponto Isoeletrônico das Argilas

Curva de pH

Em 50 mL de uma solução de cloreto de sódio 0,1 M foram adicionados 0,1 g da argila < 200 mesh (75 μm) sob agitação por 10 minutos e após 24 horas o pH foi medido. A cada 24 horas mais 0,1 g da argila foram adicionadas sob agitação por 10 minutos e o pH medido. A adição de 0,1 g a cada 24 horas prosseguiu até o pH estabilizar. Em seguida foi construído o gráfico de pH versus massa (g).

Ponto Isoeletrônico

Com base no trabalho de (Dinger, 2006), o procedimento de medida do ponto isoeletrônico (PIE) dos caulins, consistiu em pesar 2 g da argila natural, colocar a massa pesada em um béquer de 500 mL, foi adicionado 200 mL de água desmineralizada com agitação magnética por 2 horas e depois medido o pH da solução inicial. Foi adicionado quantidades iguais de solução em onze tubos de ensaio contidos em um suporte apropriado, o pH em cada tubo foi ajustado para valores de 2 até 12, com HNO_3 0,01 mol.L⁻¹ ou KOH 0,01 mol.L⁻¹ e deixado os tubos de ensaio com os seus respectivos valores de pH em repouso.

5.1.8 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Método do Acetato de Amônio (Kjeldahl)

2,0 gramas de argila foram adicionados a 50 mL de uma solução de acetato de amônio 20 % com agitação por 60 minutos a temperatura ambiente para torná-la saturada com o cátion NH_4^+ . A solução foi deixada em repouso por uma noite, centrifugada a 6000 rpm e descartado o sobrenadante cuidadosamente. O excesso de amônio foi eliminado por lavagens com etanol 96 % e o teor de amônio fixado foi determinado num aparelho de micro-Kjeldahl TECNAL TE -036/1 onde 0,100 g da argila foi adicionada ao frasco Kjeldahl juntamente com MgO em excesso. O amônio liberado foi adsorvido em ácido bórico 2 % e titulado com ácido sulfúrico 0,01 N e verde de bromocresol como indicador.

O ácido bórico é muito fraco e o borato de amônio formado é hidrolisado, sendo assim, a titulação é semelhante a do NH_4OH pelo H_2SO_4 . A concentração de amônio encontrada foi usada para o cálculo da Capacidade de Troca Catiônica Total da argila (CTC total).

Método KCl 1 mol.L⁻¹ (Embrapa)

O procedimento de obtenção dos valores de CTC é baseado no Manual de Métodos de Análise de Solo da (Embrapa, 1997).

Determinação complexiométrica de $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, Ca^{2+} e Mg^{2+} (Método KCl 1 mol.L⁻¹)

Foram pesadas 7,5 g da argila natural e colocadas em erlenmeyer de 250 mL, adicionado 150 mL de KCl 1 mol.L⁻¹, fechado com parafilme e em seguida agitado em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8 horas em nível de agitação 8 e deixado em repouso por uma noite. O sobrenadante foi usado para determinação de alumínio, hidrogênio, cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis.

Determinação de acidez livre em $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ Trocáveis (Método KCl 1 mol.L⁻¹)

Da solução sobrenadante previamente preparada foram retiradas três alíquotas de 10 mL e transferidas para erlenmeyers de 125 mL, foi adicionado em cada erlenmeyer duas gotas de azul de bromotimol, titulado com NaOH $2,2 \times 10^{-3}$

mol.L^{-1} (para caulinita branca) e $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (para caulinita cinza) até o ponto de viragem de amarelo claro para verde-azulado persistente e anotado o volume de NaOH gasto.

Observação: A solução de NaOH $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi padronizada com solução padrão de biftalato de potássio $1,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Determinação de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ Trocáveis (Método KCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

Da solução sobrenadante previamente preparada foram retidas três alíquotas de 10 mL e transferidas para erlenmeyers de 125 mL, foi adicionado em cada erlenmeyer 1 mL do tampão pH 10 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$) e uma quantidade suficiente do indicador negro de eriocromo T (previamente seco em estufa à 80°C por duas horas). Titulado imediatamente, com solução de EDTA $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, até a viragem de vermelho-arroxeadado para azul puro ou esverdeado e anotado o volume de gasto.

Observação : A solução de EDTA $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foi padronizada com solução padrão de zinco $1,28 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Determinação de Ca^{2+} Trocável (Método KCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

Colocar 0,5mL de trietilamina a 50 %, 0,5 mL de KOH a 10 % e algumas miligramas do indicador murexida (previamente seca em estufa à 80°C por duas horas) em três alíquotas de 10 mL contidas nos erlenmeyers, e titular com solução de EDTA $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ até a viragem da cor róseo para roxa e anotar o volume gasto.

Determinação de Mg^{2+} Trocável (Método KCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$)

Após a obtenção dos valores totais de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis e Ca^{2+} trocável, se obtêm o valor de Mg^{2+} a partir da diferença acima.

Determinação de $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ Trocáveis (Método HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas

espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico. (Jeffrey, 1992; Lajunen, 1992; Okumura, 2004)

Alguns elementos emitem radiação eletromagnética na região do visível quando em chama de ar-gás combustível (GLP), que opera em uma temperatura entre 1700 e 1900 °C, sendo assim a energia fornecida suficiente para excitar Na, K, Li e Ca (Jeffrey, 1992; Lajunen, 1992).

Pesar 2,5 g da Argila e colocar em erlenmeyer de 250 mL, adicionar ao erlenmeyer 50mL de HCl 0,05 mol.L⁻¹, fechar com parafilme. Colocar os erlenmeyers em mesa agitadora orbital TECNAL modelo TE – 141 por 8 horas em nível de agitação 8, deixar em repouso durante uma noite, filtrar e determinar sódio e potássio no filtrado com Fotômetro de Chama Analiser modelo 910, baseado nas curvas dos padrões de sódio e potássio nas concentrações: 2,5, 5, 10, 20 e 40 ppm.

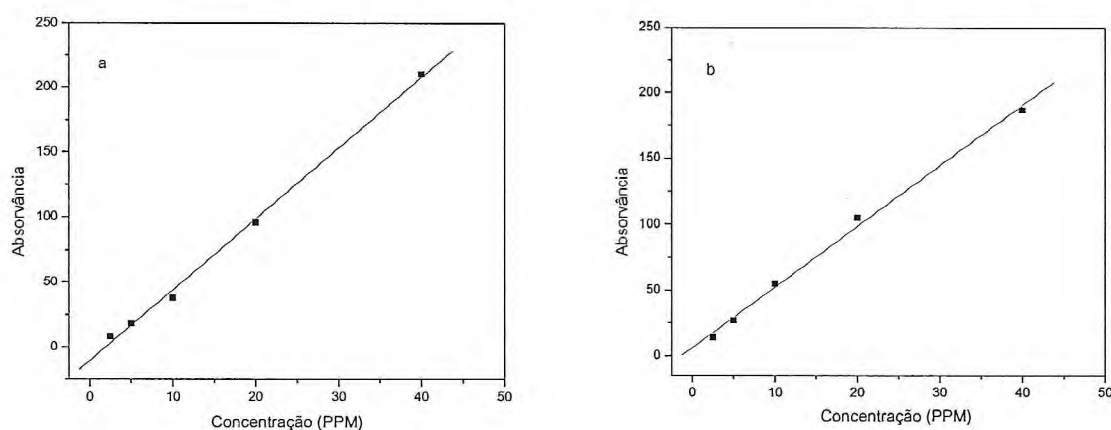


Figura 11 – Curva padrão: a) Sódio e b) Potássio.

Os coeficientes de correlação e as equações de ordem que estabelecem a linearidade das medidas são respectivamente $R = 0,8897$ e $Y = -10,5833 + 5,4569X$ para o sódio e $R = 0,9979$ e $Y = 6,1666 + 4,6086X$ para o potássio.

5.1.9 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas de amostras de 10 mg da argila, aquecidas em atmosfera de nitrogênio à razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um aparelho SHIMADZU Thermogravimetric Analyzer TGA-50H.

5.1.10 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas de amostras de 10 mg da argila, aquecidas à razão de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de Ar com fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em um aparelho SHIMADZU Diferencial Thermal Analyzer DTA-50H.

5.1.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os infravermelhos são obtidos em pastilha de KBr 5 % m/m e pressão de aproximadamente $20\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ com background no vazio, usando alisamento da curva e ajustando a linha de base. O aparelho usado para obter os espectros foi o Fourier Transform Infrared Spectrophotometer IR-PRESTIGE-21 da SHIMADZU.

5.1.12 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente ($\sim 21\text{ }^{\circ}\text{C}$), num espectrômetro convencional de transmissão de aceleração constante, com uma fonte radioativa de Co^{59} em uma matriz de ródio de 15 mCi, sendo os valores obtidos

referentes ao α -Fe em um Fast Contec modelo MR-351, e para ajustes do espectro foi utilizado o programa NORMOS.

5.2 Procedimentos da Síntese e Caracterização da Zeólita X

5.2.1 Desaluminização da Caulinita.

A desaluminização da Caulinita após calcinação a 900 °C é feita adicionando 2 g da argila a um balão de fundo redondo de 100 mL de capacidade e tratado com 20 mL de H₂SO₄ 25 % em banho de água a 80 °C sob agitação de 150 rpm em roto-evaporador por um período de tempo até atingir a relação Si/Al próximo de 1,46. Os tempos de desaluminização testados foram 1, 2 e 3 horas para encontrar o tempo ideal.

5.2.2 Síntese da Zeólita X

Calcinação de 2,0 g de Caulinita Branca a 900 °C por 2 h a uma razão de aquecimento de 15 °C.min⁻¹. *Desaluminização* do material resultante da calcinação acima em um balão de fundo redondo de 100 mL de capacidade e tratado com 20 mL de H₂SO₄ 25 % em banho de água a 80 °C por 2 h sob agitação de 150 rpm em roto-evaporador. *Lavagem e Secagem* por centrifugação durante 5 min a 4000 rpm e lavagens por 2 vezes com 45 mL da solução 2 % do tampão Na₂CO₃/NaHCO₃ pH 9,5 e 5 lavagens com água DDI e seco em estufa a 90 °C por 18 h. *Formação do Gel* onde 1 g do material seco acima é tratado com 25 mL de NaOH 2,75 M em um cadinho de teflon hermeticamente fechado, cujo volume máximo é 27 mL, por um período de 1 h a 70 °C em um banho termostaticado com agitação. O *envelhecimento* ocorre após a formação do gel através do repouso em banho Maria a

30 °C por 18 h. A *cristalização* ocorre, após o período de envelhecimento, a 90 °C em estufa por 5 h seguida de *resfriamento* durante a noite. Por fim a *lavagem* por centrifugação durante 5 minutos a 4000 rpm e 5 lavagens com 45 mL de água desmineralizada e *secagem* em estufa a 90 °C por 24 h. O *produto* obtido pelo procedimento acima é uma zeólita X.

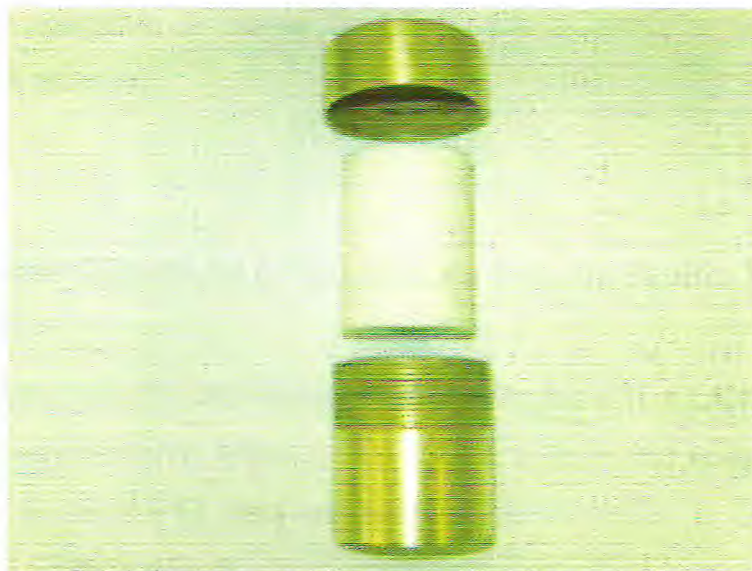


Figura 12 – Reator usado na síntese da zeólita X.

5.3 Identificação do Produto Formado

5.3.1 Identificação Através do Refinamento do Difratoograma de Raios-X.

A identificação do produto formado foi feita conforme a teoria de refinamento do difratograma de raios-X descrito no item 4.1.2. Em termos práticos a medida original no formato ASCII 2Theta é convertido pelo programa ConvX[®] para Phillips PC RD[®]. Este último é o arquivo de entrada para o programa X'Pert HighScore[®] que aponta as possíveis fases cristalográficas que são confirmadas pela análise química. De posse das possíveis fases identificadas se faz uma busca no site da ICSD (**Inorganic Crystal Structure Database**) para encontrar os dados cristalográficos como: grupo espacial, parâmetros de célula, posições atômicas, coeficientes assimétricos, fator de escala, parâmetros de rede e parâmetros

polinomiais da linha de fundo. De posse do arquivo com estes dados ele é colocado no padrão do arquivo de entrada o qual é usado pelo programa DBWS[®]. Este processa as informações e gera um arquivo de saída com o gráfico calculado e o observado, comparando-os e apontando as diferenças e erros [R_P , R_{WP} , R_{Experado} , $S=(R_{WP}/R_E)$]. O arquivo de saída informa ainda o tamanho da partícula, a porcentagem de cada fase, quando há mais de uma, a densidade e o volume da célula unitária.

Este procedimento é usado também para a identificação das argilas caracterizadas neste trabalho.

5.4 Medida de Área Superficial e Tamanho de Poro da Zeólita X

A área superficial foi determinada pelos métodos BET e LANGMUIR de um ponto, usando um equipamento Micrometrics (Surface Area and Porosity Analyzer) ASAP 2020 V3.01 G série 742 para as análises de adsorção e desorção, cuja degasagem durou 2,5 dias a 450 °C.

5.5 Testes Catalíticos

5.5.1 Preparação dos Catalisadores

Uma amostra de zeólita Y, pura e contendo 1 % em massa de platina, *Pt/Y*, é adotado como catalisador de referência pelo fato de se tratar de um sólido com propriedades catalíticas conhecidas e de ser empregado industrialmente.

A *Preparação do Catalisador Ni/NaX* é feito impregnado a zeólita X na forma sódica, *NaX*, com 5 % de níquel usando uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 10 %, seco e calcinado a 650 °C por 90 min.

A *Preparação do Catalisador La,Ni/HX* é feita através de mistura de 4 mg de oxido de Lantânio e 400 mg de Zeólita-X na forma sódica, *NaX*, em um moinho de

uma bola do tipo Minuten-MLW-KM1, durante 1h. A zeólita-X impregnada com Lantânio, *La/NaX*, é calcinada a 300 °C por 4 h para melhor incorporação do íon La (Occelli, 1999). A seguir o *La/NaX* é tratado-o com uma solução de nitrato de amônio, NH_4NO_3 2M, a 70 °C por 1 h. Após repouso de 24 h o material é lavado 2 vezes com água destilada e desmineralizada por centrifugação a 4000 rpm e seco a 110 °C para se obter o *La/HX*. Para finalizar o material é impregnado com 5 % de níquel usando uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 10 %, seco e calcinado a 650 °C por 90 min.

A Preparação do Catalisador Ni/HX é feita através do processo de troca iônica do sódio utilizando a zeólita X na sua forma sódica, *NaX*, tratando-o com uma solução de nitrato de amônio, NH_4NO_3 2M, a 70 °C por 1 h. Após repouso de 24 h o material é lavado 2 vezes com água destilada e desmineralizada por centrifugação a 4000 rpm e seco a 110 °C. Para finalizar o material é impregnado com 5 % de níquel usando uma solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a 10 %, seco e calcinado a 650 °C por 90 min.

A Preparação do Catalisador Pt,Ni/HX é feita através da impregnação do catalisador *Ni/HX* com 0,5 % de platina.

5.5.2 Hidroisomerização do n-Octano

As medidas catalíticas foram conduzidas em micro-reator de quartzo operando sob pressão atmosférica. A quantidade de catalisador utilizada em cada ensaio foi de 150 mg. Previamente ao teste de atividade catalítica as amostras foram ativadas sob fluxo de hidrogênio durante 1 hora nas temperaturas de 350 °C para *Pt/Y* e 600 °C para os demais catalisadores.

A razão molar hidrogênio/n-octano empregada é de 30 a uma velocidade espacial de 2,49 g de n-octano por grama de catalisador por hora. As reações foram conduzidas a temperatura de 300 °C. O monitoramento dos produtos reacionais é realizado por cromatografia em fase gasosa em cromatógrafo Simple Chrom II equipado com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar apolar Ciola-1.

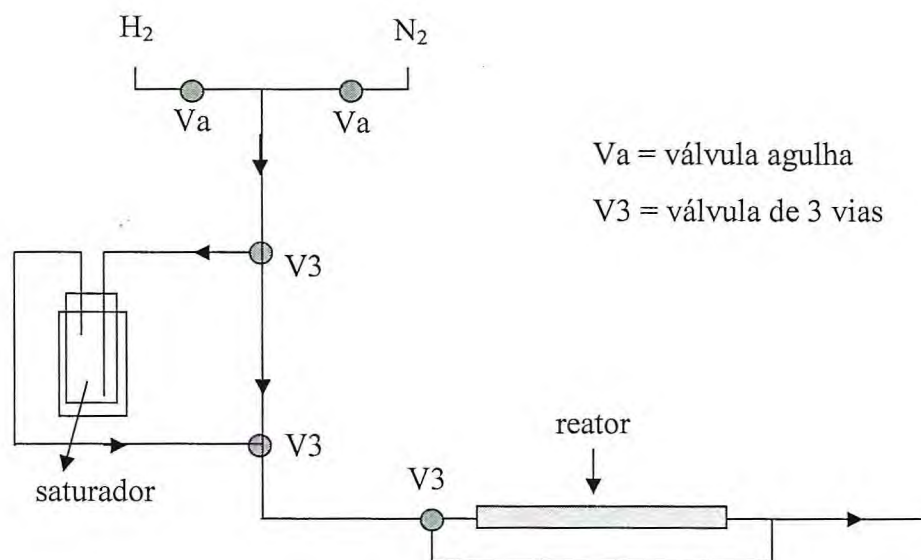


Figura 13 – Esquema da linha reacional empregada nos testes catalíticos de hidroisomerização.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterizações das Argilas

6.1.1 Análises por Difração de Raios-X

6.1.1.1 Difratoograma de Raios-X da Vermiculita Natural

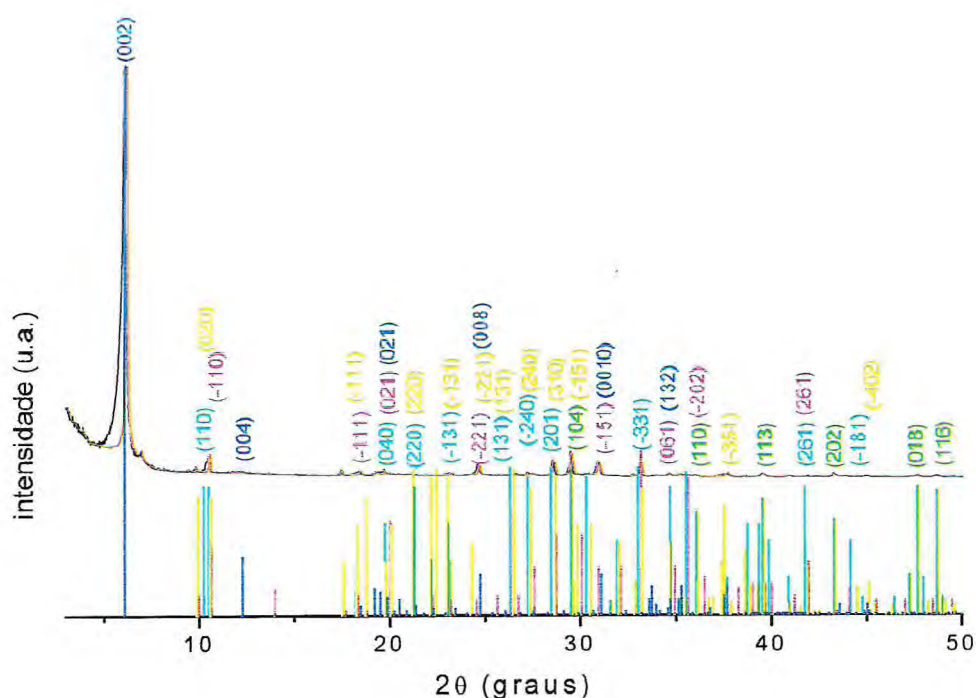


Figura 14 – Difratoograma de raios-X após refinamento pelo método de Retiveld da vermiculita natural: (—) observado, (—) calculado, (—) padrão vermiculita, (—) padrão CaCO_3 , (—) padrão requiterita, (—) padrão requiterita férrica, (—) padrão tremolita.

A identificação da argila na figura 14 revela uma vermiculita com carbonato de cálcio, requiterita, requiterita férrica e tremolita.

O difratograma da figura 14 identifica a vermiculita com fórmula química $[(\text{Mg}_{2.36}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.16})(\text{Al}_{1.28}\text{Si}_{2.72})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{Mg}]$, pertencente ao grupo espacial

$C\bar{c}$, sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 5,3300 Å; b 9,1800 Å; c 28,9000 Å; Alfa 90°; Beta 97°; Gama 90°; densidade calculada: 1,21 g/cm³; volume de célula 1403,52 Å³; código de referência 77-0022 e estrutura (Mathieson, 1954).

O difratograma da figura 14 identifica a segunda fase da vermiculita como carbonato de cálcio, com fórmula química [CaCO₃], pertencente ao grupo espacial R-3c, sistema cristalino romboédrico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 4,9803 Å; b 4,9803 Å; c 14,0187 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 120°; densidade calculada 2,73 g/cm³; volume de célula 365,57 Å³; código de referência 85-1108 e estrutura (Wyckoff, 1920).

O difratograma da figura 14 identifica a terceira fase da vermiculita como requiterita, com fórmula química [(Na_{2.02}Ca_{0.85}K_{0.1})(Mg_{4.63}Ti_{0.16}Cr_{0.08}Al_{0.07}Fe_{0.05})Si₈O₂₂F(OH)], pertencente ao grupo espacial C2/m, sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 9,7960 Å; b 17,9030 Å; c 5,2820 Å; Alfa 90°; Beta 104°; Gama 90°; volume de célula 898,04 Å³; código de referência 19-1063 e estrutura (Olsen, 1967).

O difratograma da figura 14 identifica a quarta fase da vermiculita como requiterita férrica, com fórmula química [(Na,Ca)₃(Mg,Fe,Mn)₅(Si,Al)₈O₂₂(OH)₂], pertencente ao grupo espacial C2/m, sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 9,7500 Å; b 17,8300 Å; c 5,2800 Å; Alfa 90°; Beta 103°; Gama 90°; densidade calculada 3,27; volume de célula 891,39 Å³; código de referência 17-0750 e célula unitária (Bilgrami, 1955).

O difratograma da figura 14 identifica a quinta fase da vermiculita como tremolita, com fórmula química [(Ca_{1.97}Na_{0.016}Fe_{0.014})Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂], pertencente ao grupo espacial C2/m, sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 9,8293 Å; b 18,0307 Å; c 5,2752 Å; Alfa 90°; Beta 104,8460°; Gama 90°; densidade calculada 2,98 g/cm³; volume de célula 903,71 Å³; código de referência 86-1318 e célula unitária (Yang, 1996).

A vermiculita analisada acima apresentou muitas fases minerais não sendo comum para este mineral, o que dificulta o seu aproveitamento em processos químico devido seu alto grau de impurezas.

6.1.1.2 Difratoograma de Raios-X da Montmorilonita e Nontronita

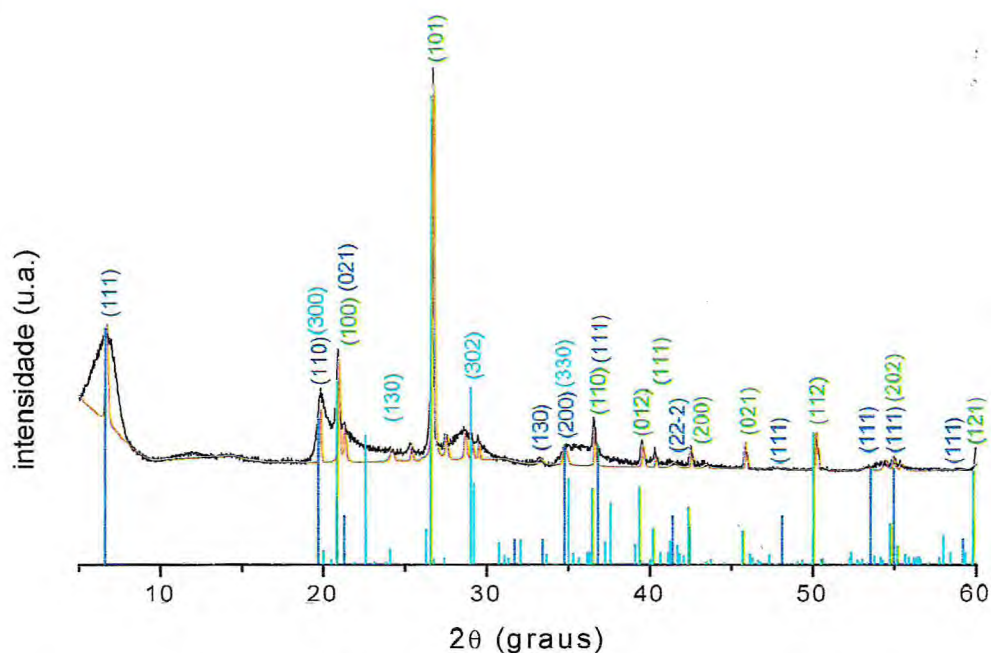


Figura 15 – Difratoograma de raios-X após refinamento pelo método de Retiveld da nontronita natural: (—) observado, (—) calculado, (—) padrão nontronita, (—) padrão quartzo (—) padrão tricasilita.

A identificação da argila revela uma nontronita com quartzo e tricasilita.

O difratograma da figura 15 identifica a nontronita com fórmula química $[\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_3^{+2}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, pertencente ao grupo espacial C12/m1, sistema cristalino desconhecido com os seguintes parâmetros cristalográficos: a (Å): 5,2686; b 9,1590 Å; c 9,7971 Å; Alfa 90°; Beta 101,0016°; Gama 90°; densidade calculada 2,749 g/cm³; volume de célula 464,071 Å³; código de referência 02-0017; referência primária (Gruner, 1935) e estrutura (Bish, 1989).

O difratograma da figura 15 identifica a segunda fase da nontronita como quartzo, com fórmula química $[\text{SiO}_2]$, pertencente ao grupo espacial P3121, sistema cristalino hexagonal com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 4,9210 Å; b 4,9210 Å; c 5,4163 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 120°; densidade calculada 2,63 g/cm³; volume de célula 113,59 Å³; código de referência 83-0539 e estrutura (Glinnemann, 1992)

O difratograma da figura 15 identifica a terceira fase da nontronita como tricasilita, com fórmula química $[(\text{K}_{0,667}\text{Na}_{0,333})(\text{AlSiO}_4)]$, pertencente ao grupo espacial P63, sistema cristalino hexagonal com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 15,3390 Å; b 15,3390 Å; c 8,5010 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 120°; densidade calculada 2,64 g/cm³; volume de célula 1732,19 Å³; código de referência 86-2449 e estrutura (Bonaccorsi, 1988)

A impureza de quartzo e tricasilita na nontronita não se constituem fatores impeditivos para síntese da zeólita, porém a elevada relação Si/Al de 13,06 e alto teor de ferro tornam esta argila inadequada para tal finalidade.

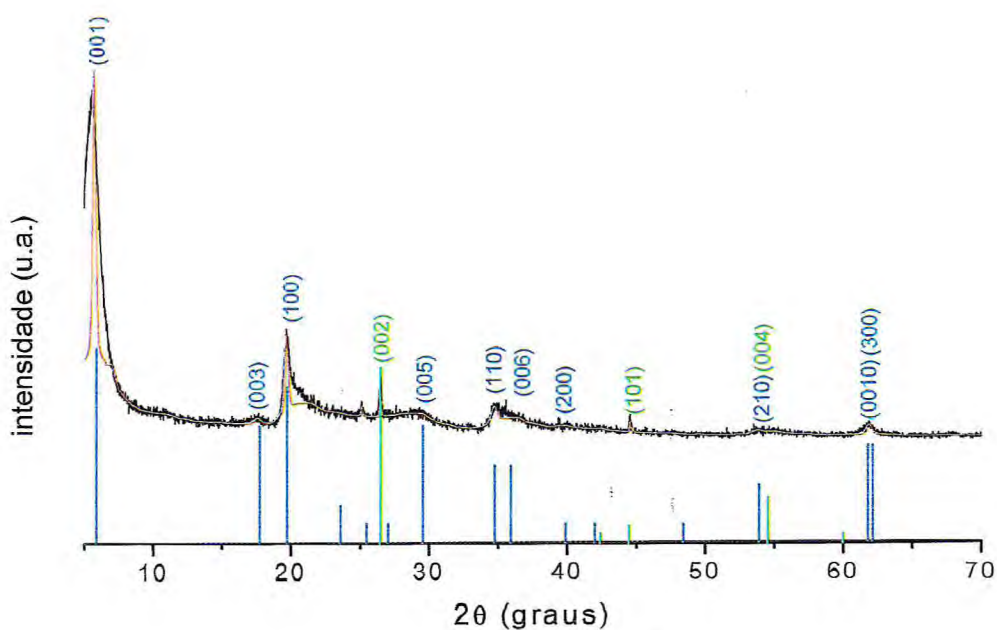


Figura 16 – Difratograma de raios-X após refinamento pelo método de Retiveld da montmorilonita natural: (—) observado, (—) calculado, (—) padrão montmorilonita e (—) padrão grafita.

A identificação da argila revela uma montmorilonita com impureza de grafita.

O difratograma da figura 16 identifica a montmorilonita-15A com fórmula química $[Ca_{0.2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O]$, pertencente ao grupo espacial P, sistema cristalino hexagonal com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 5,1690 Å; b 5,1690 Å; c 15,0200 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 120°; densidade calculada 2,30 g/cm³; volume de célula 347,55 Å³; código de referência 13-0135; célula unitária (Bayliss, 1989) e referência primária (Rosenquist, 1959).

O difratograma da figura 16 identifica a segunda fase da montmorilonita como grafita, com fórmula química [C], pertencente ao grupo espacial P63/mmc, sistema cristalino hexagonal com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 2,4640 Å; b 2,4640 Å; c 6,7360 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 120°; densidade calculada 2,30 g/cm³; volume de célula 347,55 Å³ e código de referência 08-0415.

Os hkl da grafita mostrados na figura 16 são: 26,4° (002), 44,3° (101), 54,4° (004) e os demais são da montmorilonita.

A impureza de grafita na montmorilonita, o alto teor de ferro, cálcio e magnésio são fatores indesejáveis a um mineral para a síntese de uma zeólita.

6.1.1.3 Difratoograma de Raios-X das Caulinitas Naturais

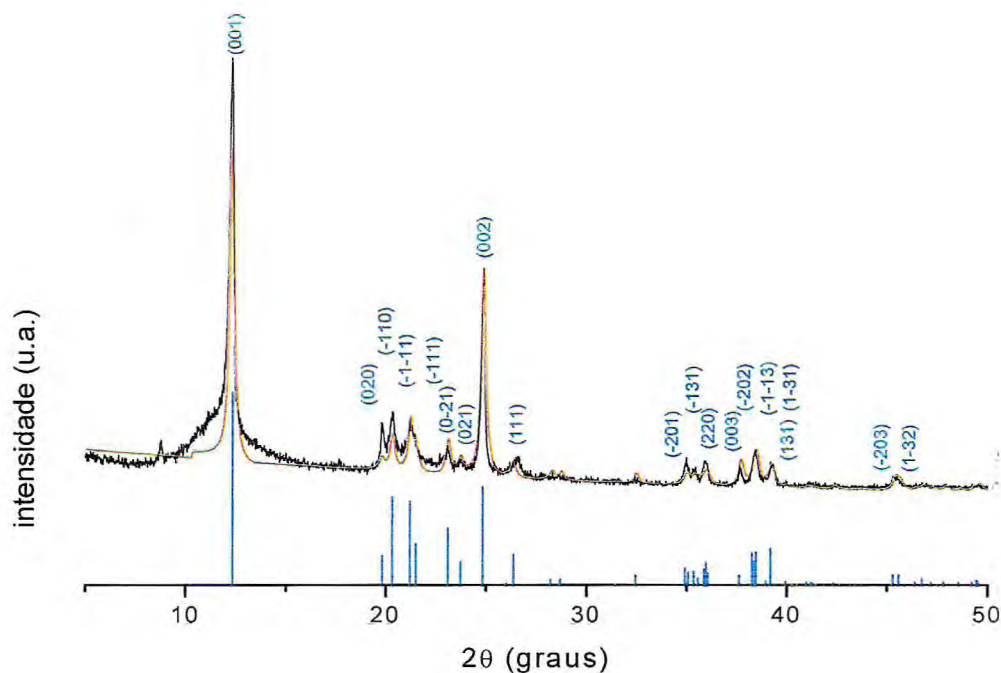


Figura 17 – Difratoograma de raios-X após refinamento pelo método de Retiveld da caulinita branca natural da Paraíba: (—) observado, (—) calculado e (—) padrão caulinita.

A identificação da argila revela uma caulinita sem impureza.

O difratograma da figura 17 identifica a caulinita com fórmula química $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$, pertencente ao grupo espacial C1, sistema cristalino anortico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 5,1554 Å; b 8,9448 Å; c 7,4048 Å; Alfa 91,7000°; Beta 104,8620°; Gama 89,8220°; densidade calculada 2,60 g/cm³; volume de célula 164,95 Å³; código de referência 798-1996 e estrutura (Bish, 1989).

Esta argila sem impureza de outras fases minerais e constituindo-se basicamente de alumínio e silício reúne as características adequadas para a síntese de zeólitas.

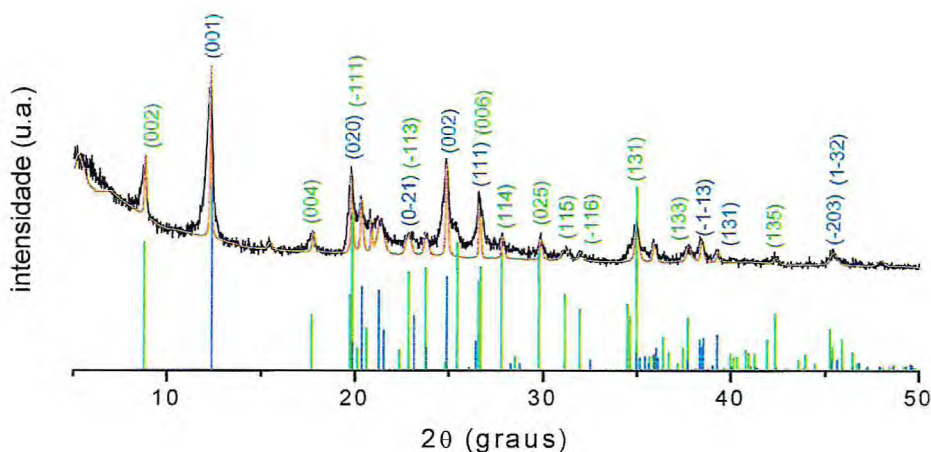


Figura 18 – Difratograma de raios-X após refinamento pelo método de Retiveld da caulinita cinza natural: (—) observado, (—) calculado, (—) padrão caulinita e (—) padrão muscovita.

A identificação da argila revela uma caulinita com impureza de muscovita.

O difratograma da figura 18 identifica a caulinita com fórmula química $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$, pertencente ao grupo espacial C1, sistema cristalino Anortico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 5,1554 Å; b 8,9448 Å; c 7,4048 Å; Alfa 91,7000°; Beta 104,8620°; Gama 89,8220°; densidade calculada 2,60 g/cm³; volume de célula 164,95 Å³; código de referência 78-1996 e estrutura (Bish, 1989).

O difratograma da figura 18 identifica a segunda fase da caulinita cinza como muscovita, com fórmula química $[KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$, pertencente ao grupo espacial C2/c, sistema cristalino monoclinico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 5,1998 Å; b 9,0266 Å; c 20,1058 Å; Alfa 90°; Beta 95,7820°; Gama 90°; densidade calculada 2,82 g/cm³; volume de célula 938,90 Å³; código de referência 72-1503 e estrutura (Richardson, 1982).

Os hkl da muscovita mostrados no gráfico acima são: 8,7° (002), 17,6° (004), 19,7° (-111), 22,9° (-113), 26,6° (006), 27,7° (114), 29,7° (025), 31,1° (115), 31,9° (-116), 34,9° (131), 37,6° (133), 42,2° (135) e os demais são da caulinita.

A impureza da caulinita cinza com muscovita apresentada no difratograma, uma relação Si/Al de 3,86 e o alto teor de potássio revelados pela análise química, torna-a bem menos adequada para síntese de zeólita que a caulinita branca.

6.1.2 Análises Químicas das Argilas

Tabela 3 – Resultados das análises químicas da vermiculita natural e após remoção dos carbonatos, da caulinita branca e cinza, da montmorilonita e nontronita por ICP-OES.

| Óxidos | Teor (%) | | | | | |
|--------------------------------|----------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | VERMcc | VERMsc | MONT | NONT | CAUC | CAUB |
| SiO ₂ | 30,02 | 32,47 | 48,35 | 71,56 | 54,00 | 52,84 |
| Al ₂ O ₃ | 8,52 | 11,01 | 18,87 | 4,84 | 14,30 | 44,00 |
| TiO ₂ | 0,58 | 1,19 | 1,28 | - | - | 0,02 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,81 | 4,61 | 13,69 | 5,48 | 1,17 | 0,60 |
| CaO | 8,66 | 5,54 | 4,64 | - | 0,07 | - |
| MgO | 11,30 | 12,71 | 4,23 | 1,03 | 0,20 | 0,04 |
| Na ₂ O | 0,12 | 0,37 | - | - | 5,90 | 0,06 |
| K ₂ O | 2,57 | 3,22 | - | - | 17,70 | 0,05 |
| CrO | 0,04 | 0,05 | 0,88 | - | - | - |
| PO ₄ | 0,65 | 1,04 | - | - | - | - |
| BaO | 0,07 | 0,10 | - | - | - | - |
| MnO | 0,06 | 0,07 | - | - | - | - |
| PF | 33,25 | 27,52 | 8,05 | 17,1 | 6,70 | 2,39 |
| TOTAL | 99,65 | 99,90 | 99,99 | 100,01 | 100,04 | 100,00 |
| Relação Si/Al | 3,60 | 3,01 | 2,62 | 13,06 | 3,86 | 1,23 |

VERMcc = vermiculita com carbonato, VERMsc = vermiculita sem carbonato, MONT = montmorilonita, NONT = nontronita, CAUC = caulinita cinza e CAUB = caulinita branca.

Vermiculita

A fórmula química teórica da vermiculita sem os substituintes do magnésio na camada octaédrica, do silício na camada tetraédrica e sem os cátions trocáveis é Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, cuja composição química esperada seria: 63,37 % de SiO₂, 31,88 % de MgO e 4,75 % de H₂O. Os valores de magnésio e silício encontrados na tabela 3

foram menores do que o esperado devido à substituição do magnésio por Fe^{2+} e do silício por Al e Fe^{3+} além dos cátions trocáveis e de outras espécies de argilas agregadas à vermiculita. A presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram confirmadas pela espectroscopia de Mössbauer da vermiculita (figura 32) e as outras espécies de argila foram identificadas pelo difratograma de raios-X da vermiculita (figura 14).

A determinação de cálcio e magnésio, por titulação volumétrica com EDTA, na solução após ataque da vermiculita natural com tampão pH 5 (ácido acético/acetato de sódio) mostrou o seguinte resultado: Ca = 3,02 % (CaCO_3 = 7,53 %) e Mg = 0,51 % (MgCO_3 = 1,79 %), representando um total de 9,32 % de carbonatos totais.

A presença de carbonatos foi identificada por microscopia eletrônica de varredura (figura 20), pelo difratograma de raios-X (figura 14), termogravimétrica (figura 30) e teste da reação da vermiculita com ácido clorídrico produzindo efervescência característica do desprendimento de CO_2 dos carbonatos.

Montmorilonita

A fórmula química teórica da montmorilonita sem os substituintes do alumínio na camada octaédrica, do silício na camada tetraédrica e sem os cátions trocáveis é $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, cuja composição química esperada seria: 66,70 % de SiO_2 , 28,30 % de Al_2O_3 e 5,00 % de H_2O .

Os valores de alumínio e silício encontrados na tabela 3 foram menores do que o esperado devido à substituição do alumínio por Mg e do silício por Fe além dos cátions trocáveis e da grafita agregada à montmorilonita. A grafita foi identificada pelo difratograma de raios-X da montmorilonita (figura 16).

A relação Si/Al de 2,62 para a montmorilonita está acima da relação de 1,46 apropriada para a obtenção da zeólita X, mas poderia ser ajustada com a adição de alumínio e a remoção do alto teor de magnésio que inviabiliza a síntese da zeólita X devido a este formar preferencialmente ligações dispostas octaédricas, enquanto na zeólita as ligações ocorrem na forma tetraédrica.

Nontronita

A fórmula química teórica da nontronita sem os substituintes do ferro na camada octaédrica, do silício na camada tetraédrica e sem os cátions trocáveis é $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, cuja composição química esperada seria: 50,72 % de SiO_2 ; 45,48 % de FeO e 3,80 % de H_2O .

Os valores de ferro e silício encontrados na tabela 3 foram menores do que o esperado devido à substituição do silício por Al além dos cátions trocáveis, do quartzo e da tricasilita agregadas à nontronita. Estas outras espécies de argilas foram identificadas pelo difratograma de raios-X da nontronita (figura 15).

No caso da nontronita a relação Si/Al de 13,06 é muito alta para justificar um ajuste para 1,46 devido a necessidade de adicionar bastante alumina, remover parte do quartzo e todo o ferro presente naturalmente na nontronita.

Caulinita Cinza

A fórmula química teórica da caulinita sem os substituintes do alumínio na camada octaédrica, do silício na camada tetraédrica e sem os cátions trocáveis é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuja composição química esperada seria: 46,55 % de SiO_2 , 39,50 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O .

Os valores de alumínio e silício encontrados na tabela 3 foram muito diferentes do que o esperado devido à substituição do silício por Al além dos cátions trocáveis e da muscovita agregada à caulinita com alto teor de potássio. A muscovita foi identificada pelo difratograma de raios-X da caulinita cinza (figura 18).

A relação Si/Al de 3,86 para a caulinita cinza está acima da relação de 1,46 apropriada para a obtenção da zeólita X, mas poderia ser ajustada com a adição de alumínio e a remoção do alto teor de potássio que inviabiliza a síntese da zeólita X.

Caulinita Branca

A fórmula química teórica da caulinita sem os substituintes do alumínio na camada octaédrica, do silício na camada tetraédrica e sem os cátions trocáveis é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ou $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuja composição química esperada seria: 46,55 % de SiO_2 , 39,50 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O .

Os valores de alumínio e silício encontrados na tabela 3 foram muito próximos do esperado com pequenas diferenças devidas somente aos cátions trocáveis de uma caulinita de boa qualidade.

A relação Si/Al de 1,23 para a caulinita branca está abaixo da relação de 1,46 apropriada para a obtenção da zeólita X, mas pode ser ajustada com a remoção de alumínio ou adição de silício. A caulinita branca foi usada para a síntese da zeólita X neste trabalho após a remoção de alumínio para corrigir a relação Si/Al.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura das Argilas



Figura 19 – Micrografia eletrônica de Varredura da vermiculita natural: a) 1200x e b) 9600x.

Na figura 19b da vermiculita natural que é ampliação da figura 19a se observa uma crosta de material branco que se supõe ser carbonato. Nesta também é visível a estrutura lamelar da vermiculita natural.

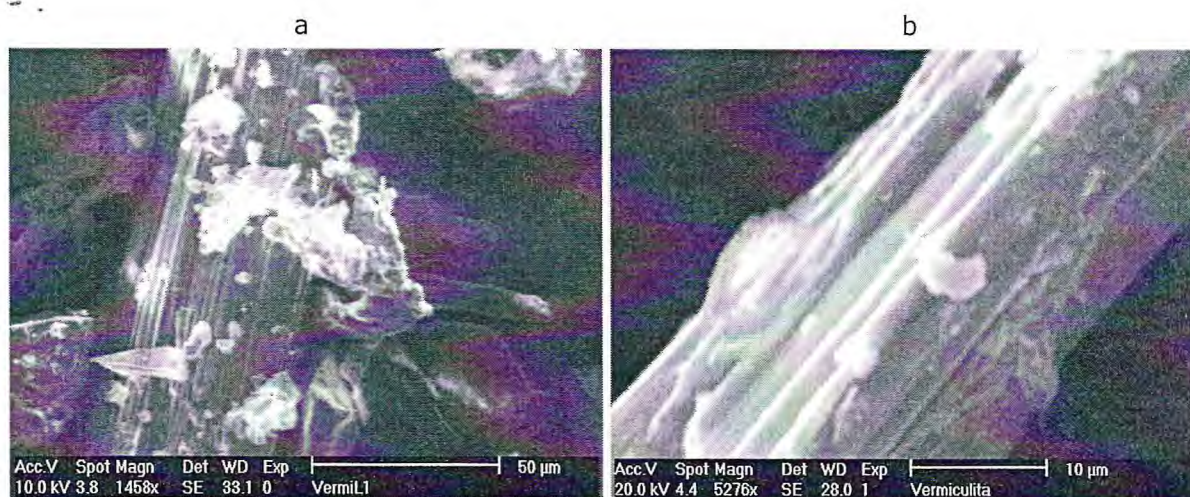


Figura 20 – Micrografia eletrônica de varredura da vermiculita: a) natural 1458x e b) tratada 5276x.

Na figura 20a, na micrografia da vermiculita natural se observam pontos brancos menores de partículas de carbonatos conforme detectado na difratometria de raios-X. Na figura 20b, não se observam mais os pontos brancos referente às partículas de carbonatos, após tratamento da vermiculita com tampão acético pH 5. Na figura 20b é possível ver claramente a estrutura lamelar próprio da vermiculita.

Montmorilonita

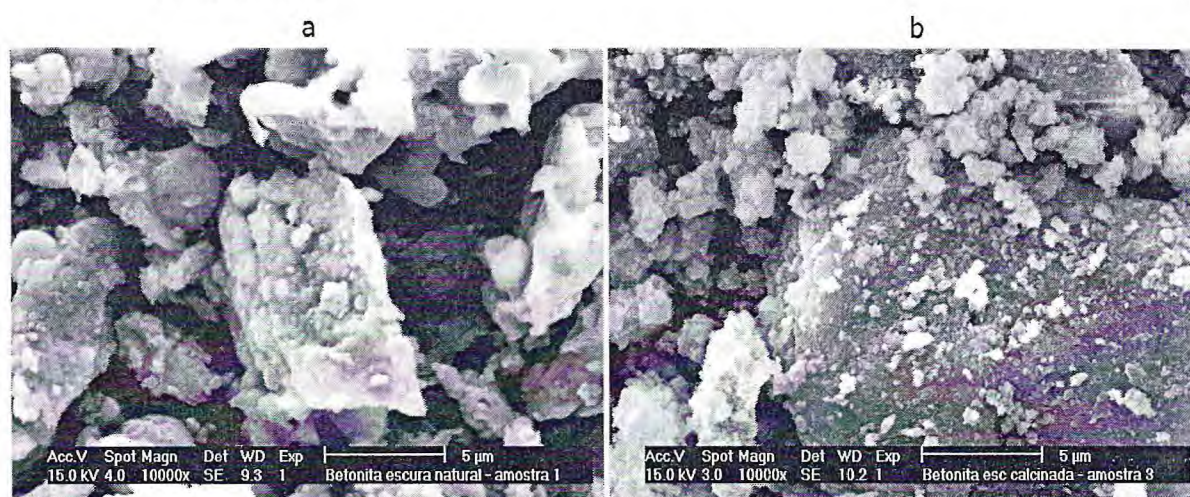


Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura da montmorilonita (10.000x): a) natural e b) calcinada a 900 °C.

Embora se tenha uma ampliação de 10.000 vezes não é possível visualizar, na figura 21a, uma estrutura de placas e sim de formas com perfil irregular. A amostra calcinada na figura 21b apresenta aspecto fragmentado em

partículas menores e sem forma, devido à desidratação e a sua propriedade de expansão reversível.

Nontronita

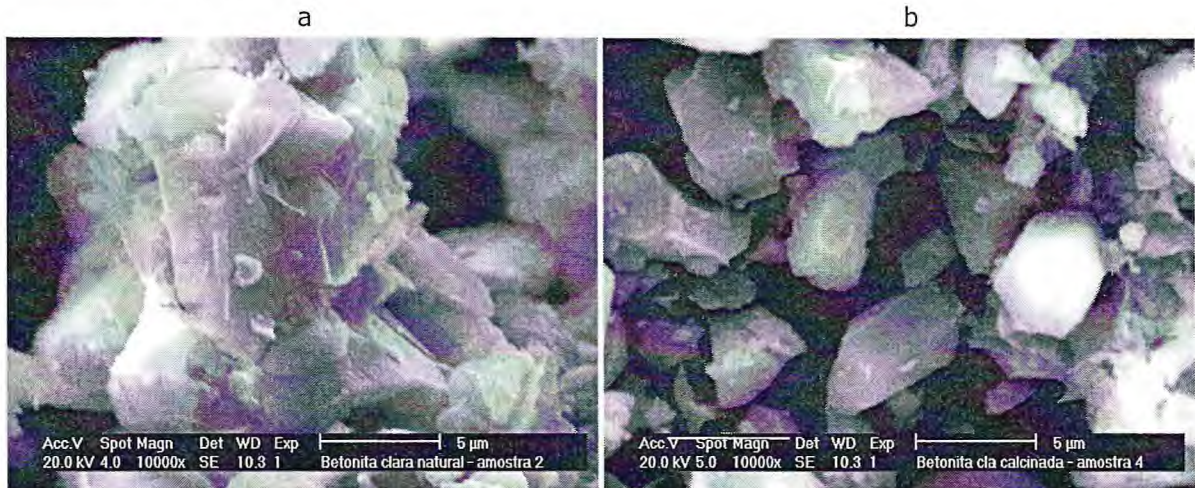


Figura 22 – Micrografia eletrônica de varredura da nontronita 10.000x: a) natural e b) calcinada a 900 °C.

Ao contrário da montmorilonita, na mesma ampliação de 10.000 vezes, é possível visualizar, na figura 22a, uma estrutura de lamelas formando blocos regulares. A amostra calcinada na figura 21b não apresenta aspecto esfoliado ou fragmentado, pois, mesmo com a desidratação esta mantém a regularidade na forma de lamelas formando blocos.

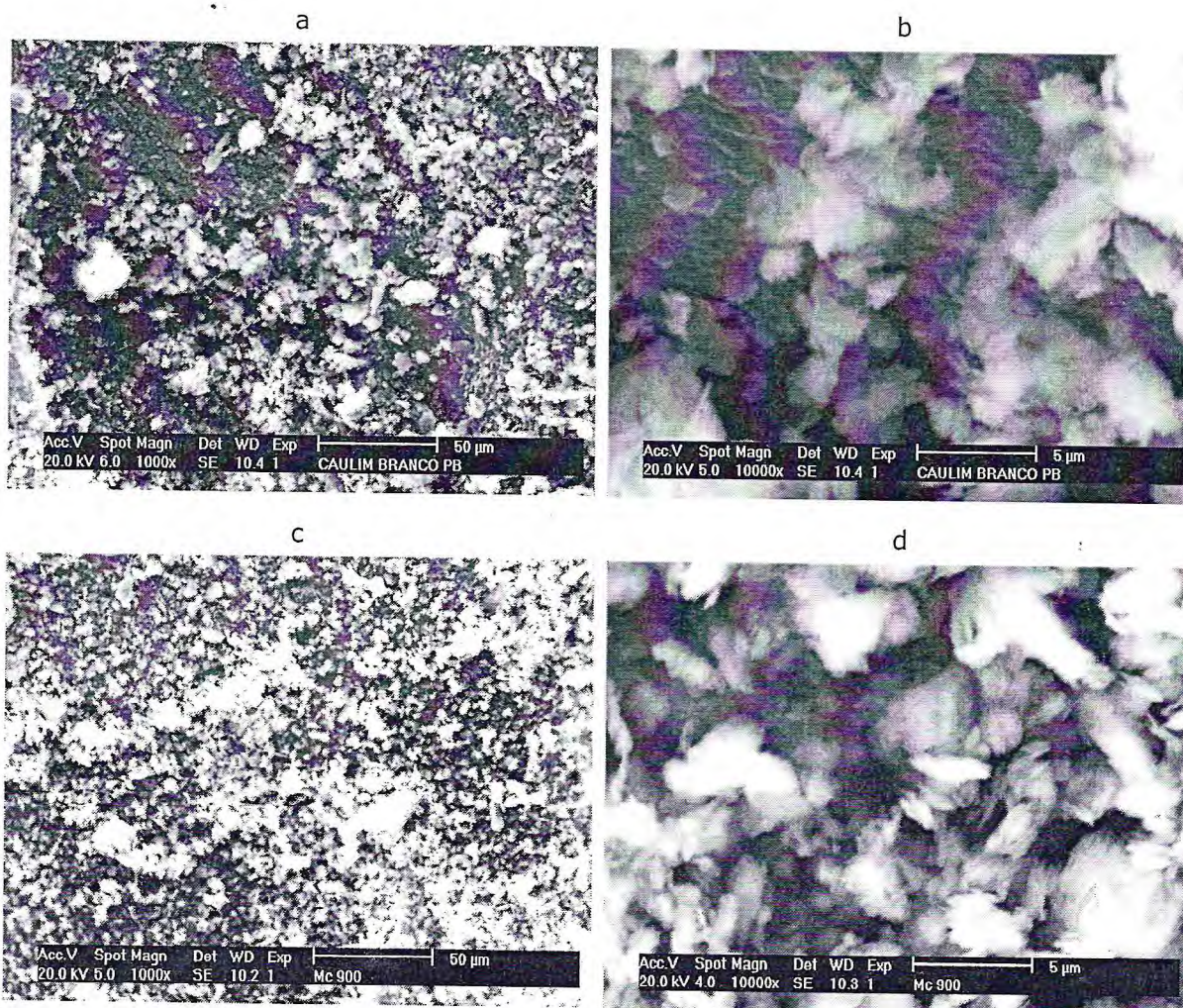
Caulinita

Figura 23 – Micrografia eletrônica de varredura da caulinita: a) caulinita 1.000x, b) caulinita 10.000x, c) metacaulinita 900 °C 1.000x e d) metacaulinita 900 °C 10.000x.

Na figura 23a e 23b não se observa formas placóides com perfil hexagonal que são próprias da caulinita, o que se observa é um material não cristalino. Na figura 23c e 23d a metacaulinita formada após calcinação a 900 °C apresenta aspecto esfoliado e expandido devido a desidratação e nova fase estrutural do mineral completamente amorfo.

6.1.4 Curvas de pH e Potencial Isoeletrônico das Argilas

No ponto isoeletrônico de um sistema coloidal, as partículas coloidais apresentam carga resultantes zero de modo que as forças repulsivas entre tais partículas se tornem menos atuante, desestabilizando o sistema coloidal e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de haver floculação.

O modo inicial de se controlar cargas superficiais em partículas é controlar o pH da suspensão. O conhecimento do ponto isoeletrônico de cada espécie do pó em suspensão, mais o conhecimento (ou controle) do pH da suspensão permite que o controle de tais cargas seja alcançado. Cada partícula terá inicialmente uma carga superficial que é positiva, negativa ou neutra, simplesmente porque a partícula estará suspensa em água e a suspensão tem um valor de pH que está abaixo, acima ou é exatamente o ponto isoeletrônico daquela partícula (Dinger, 2006; Addai-Mensah, 2007).

6.1.4.1 Curvas de pH das Argilas

Tabela 4 – Resultados de pH da vermiculita, nontronita, montmorilonita, caulinita branca e caulinita cinza.

| Massa (g) | Tempo (h) | pH | | | | |
|-----------|-----------|------|------|------|------|------|
| | | VERM | MONT | NONT | CAUC | CAUB |
| 0,0 | 0 | 6,51 | 5,25 | 5,94 | 5,86 | 5,86 |
| 0,1 | 24 | 8,26 | 7,44 | 6,70 | 5,95 | 5,58 |
| 0,2 | 48 | 8,30 | 7,57 | 6,99 | 6,06 | 5,28 |
| 0,3 | 72 | 8,43 | 7,93 | 7,05 | 6,17 | 5,05 |
| 0,4 | 96 | 8,47 | 8,14 | 7,08 | 6,24 | 4,93 |
| 0,5 | 120 | 8,45 | 8,15 | 7,10 | 6,36 | 4,84 |
| 0,6 | 144 | - | 8,11 | 7,20 | 6,40 | 4,78 |
| 0,7 | 168 | - | - | 7,23 | 6,46 | 4,75 |
| 0,8 | 192 | - | - | 7,20 | 6,47 | 4,74 |

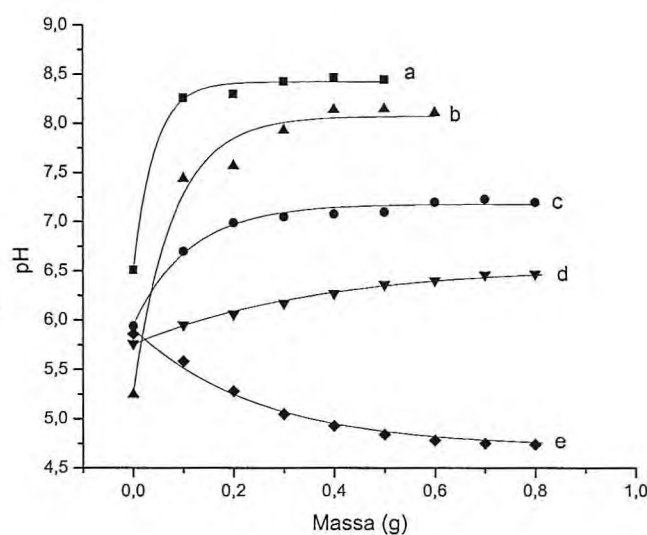


Figura 24 – Curva de pH: a) vermiculita, b) montmorilonita, c) nontronita, d) caulinita cinza e e) caulinita branca.

Na figura 24 se pode observar para as argilas naturais uma estabilização do pH em aproximadamente 8,42 para vermiculita (a); 8,08 para montmorilonita (b); 7,17 para nontronita (c); 6,54 para o caulinita cinza (d) e 4,70 para caulinita branca (e). A vermiculita e a montmorilonita apresentaram pH alcalino, a nontronita e caulinita cinza apresentaram pH próximo da neutralidade e a caulinita branca apresentou pH ácido. Estas diferenças ocorrem devido à composição química das argilas que são bem diversificadas como mostra a tabela 3, principalmente dos íons trocáveis.

O pH de uma argila resulta, em parte, da natureza dos íons trocáveis presentes (Mendes, 2000). A teoria da dupla camada rígida de Helmholtz foi a primeira a explicar a situação dos cátions de troca das argilas após a ionização em meio aquoso, e o efeito da ionização no gradiente do potencial elétrico criado à volta das partículas.

6.1.4.2 Potencial Isoeletrônico das Argilas

O fluxo de partículas em suspensão é significativamente afetado pelas suas cargas eletrostáticas superficiais. É sabido que suspensões podem ser floculadas ou desfloculadas por meio do controle de cargas eletrostáticas superficiais dos pós em suspensão. Elevadas cargas superficiais (sejam positivas ou negativas) causam desfloculação. Baixas cargas superficiais (zero ou próximas de zero positivas ou negativas) causam floculação (Dinger, 2006).

Nas figuras 25 e 26 são mostrados dez sistemas compostos de água e argila da montmorilonita e nontronita, com pH variando de 2 a 11.

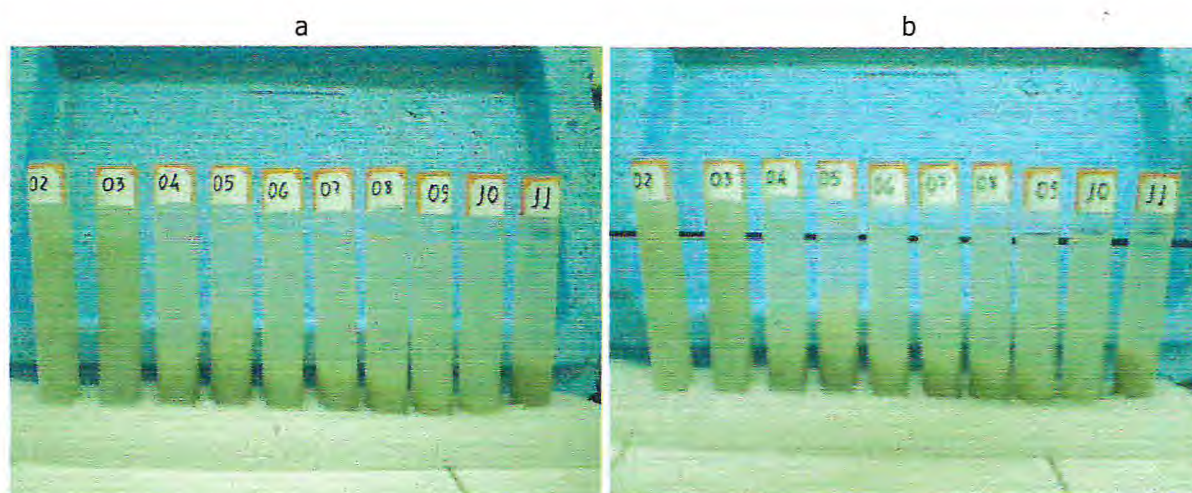


Figura 25 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para montmorilonita após 72 h em repouso: a) sem fita preta por trás e b) com fita preta por trás.

A análise da figura 25 relativa ao sistema composto de água e amostras de montmorilonita, mostra que em valor de pH 5 o sobrenadante é mais límpido. A figura 25b, na qual é colocada uma fita negra por trás, revela melhor o pH do ponto isoeletrônico transcorridos 72 horas em repouso.

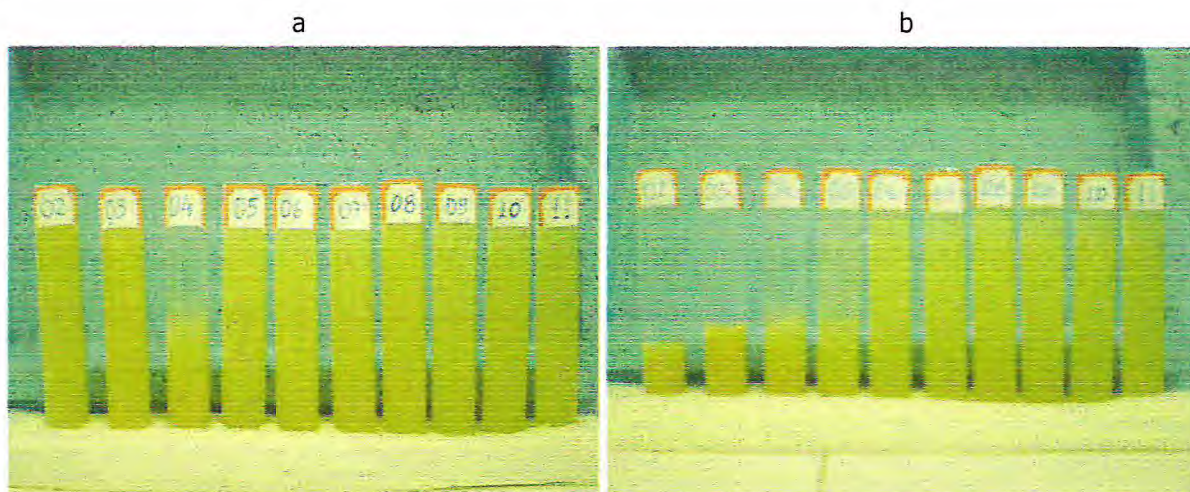


Figura 26 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para nontronita: a) após 1 h em repouso e b) após 72 h em repouso.

Na figura 26 relativo ao sistema composto de água e amostras de argila nontronita, percebe-se que no pH 4 as partículas da argila aglomeram-se com mais facilidade nos primeiros minutos de repouso, dando sinais de seu ponto isoeletrônico. Entretanto, transcorridos mais algum tempo, os meios em pH 2 e 3 também dão sinais de floculação. Embora se esperasse apenas um valor definido de pH, no qual a sedimentação fosse mais nítida, em se tratando de argila natural, o conteúdo de matéria orgânica pode ter influenciado nos resultados dos sistemas água-argila.

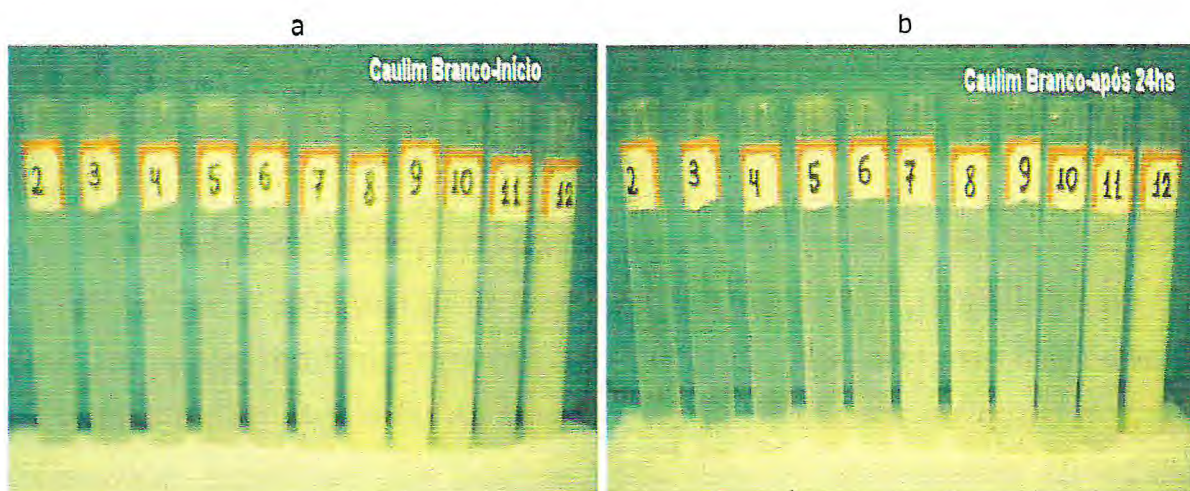


Figura 27 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para caulinita branca: a) após 1 h em repouso e b) após 24 h de repouso.

Com base no observado na figura 27 se verifica a obtenção de uma faixa de pH de 2 a 4, referente ao ponto isoeletrônico (PIE) da caulinita branca natural após 24hs de repouso, onde sua suspensão encontra-se floculada e decantada.

Sabe-se que o tipo de desfloculação que ocorre nesse procedimento é a eletrostática, pois a partícula dispersa pode adquirir dois possíveis movimentos (atração / repulsão), sendo chamado de balanço energético da suspensão, o que é o fator determinante da estabilidade (desfloculação).

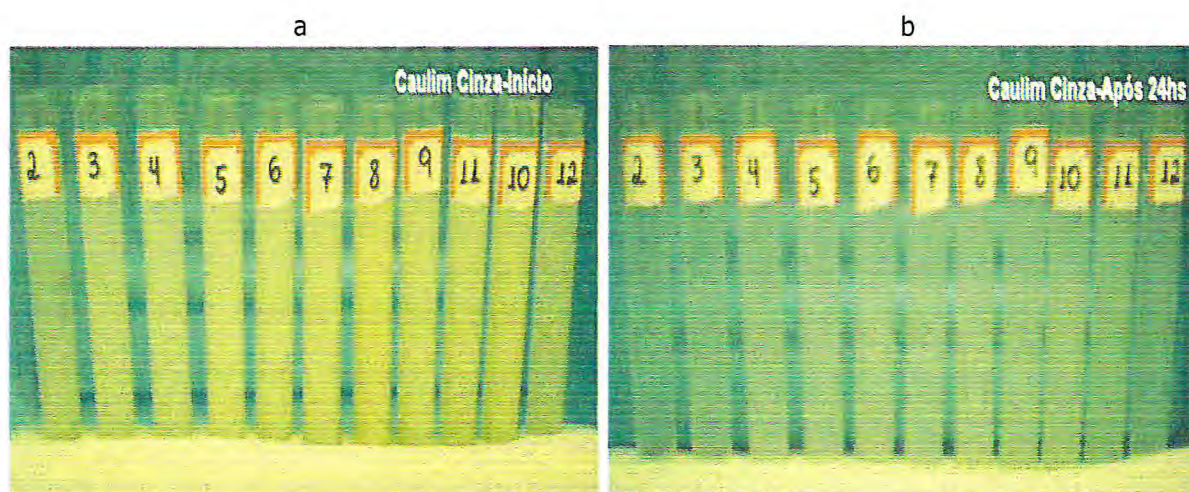


Figura 28 – Sistema água-argila em diferentes valores de pH para caulinita cinza: a) após 1 h em repouso e b) após 24 h em repouso.

Observando a figura 28 se evidencia que o PIE da suspensão após 24 horas de repouso da caulinita cinza natural encontra-se nos valores de pH 2 e 3, por que nos valores de pH acima do PIE, a suspensão demonstra estar mais dispersa e bem mais desfloculada, tornando-se assim a fácil identificação do PIE ou de sua faixa.

Um efeito prático do conhecimento dos valores obtidos do ponto isoeletrônico de ambos os caulins analisados é uma possível funcionalização com moléculas polares como, por exemplo, o DMSO. Seria então bem mais fácil realizá-la em valores de pH abaixo ou na faixa do PIE das partículas no quais as cargas eletrostáticas superficiais são positivas, pois estando positivamente carregadas, atrairão as espécies polares, dessa maneira adsorvendo-as com uma maior eficiência e homogeneidade.

De acordo com (Santos, 1989) e (Gomes, 1986), valores de pH inferiores a 5 não interferem na CTC de uma argila, enquanto que valores a partir de 6, ocasionam aumento de carga negativa dependente do pH, causando aumento progressivo da CTC, com valor máximo em torno de pH 10.

Os resultados do estudo do potencial de carga zero (PCZ) são condizentes com os valores obtidos na determinação da CTC, pois os menores valores de pH de equilíbrio para a caulinita branca em relação a caulinita cinza, ocorrem em função dos menores valores de CTC da caulinita branca em relação a cinza.

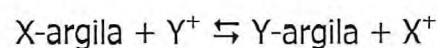
6.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os minerais argilosos possuem as propriedades de troca de íons (cátions e ânions) fixados na superfície exterior de seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros interiores mais acessíveis das estruturas, por outros existentes em soluções aquosas envolventes.

A capacidade de troca iônica, isto é, a quantidade de íons, em particular cátions, que um mineral argiloso pode adsorver e trocar é uma propriedade importante que resulta do desequilíbrio das suas cargas elétricas devido as substituições atômicas isomórficas e podem influenciar fortemente as propriedades físico-químicas e tecnológicas.

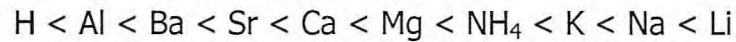
O processo de troca de íons é um processo estequiométrico segundo o qual cada equivalente de um íon adsorvido pelo mineral argiloso ou argila, provoca a liberação de um equivalente de um cátion anteriormente fixado.

A reação de troca entre íons fixados na argila e os íons do eletrólito pode expressar-se do seguinte modo:



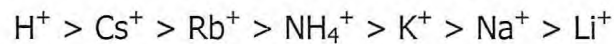
O sentido em que a reação ocorre depende da natureza dos íons X e Y, das suas concentrações relativas, da natureza da argila e de reações secundárias.

Para concentrações equivalentes, alguns cátions são adsorvidos mais fortemente que outros e podem ser ordenados em seqüências liotrópicas ou séries de Hofmeister, que para o caso dos cátions mais freqüentes nos eletrólitos tem a seguinte ordem:



O poder de troca de um cátion será maior tanto quanto for a sua valência e menor for sua hidratação (Gomes, 1986).

Para o caso dos cátions monovalente a seqüência seria a seguinte:



Para o caso dos cátions bivalente a seqüência seria a seguinte:

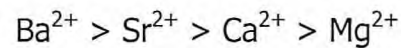


Tabela 5 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) – Kjeldahl.

| meq / 100g argila | | | | |
|-------------------|----------------|--------------|-----------------|------------------|
| Vermiculita | Montmorilonita | Nontronita | Caulinita Cinza | Caulinita Branca |
| 121 | 140,2 | 140,8 | 25,30 | 6,50 |

Tabela 6 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) – KCl 1M.

| Cátion Trocável | meq / 100g argila | | | |
|-----------------------------------|-------------------|--------------|-----------------|------------------|
| | Montmorilonita | Nontronita | Caulinita Cinza | Caulinita Branca |
| Al ³⁺ + H ⁺ | - | - | 0,29 | 1,94 |
| Ca ²⁺ | 40,8 | 18,3 | 1,18 | 0,48 |
| Mg ²⁺ | 15,6 | 21,1 | 13,62 | 0,94 |
| Na ⁺ | 46,55 | 55,47 | 2,41 | 1,22 |
| K ⁺ | 1,51 | 1,51 | 6,45 | 0,19 |
| Total | 104,46 | 96,38 | 23,95 | 4,77 |

O valor da CTC (Kjeldahl) foi calculado em 121 meq/100g de vermiculita. Este valor está na faixa do valor esperado de 100-200 meq/100g para a vermiculita (Gomes, 1986).

Os valores de CTC (KCl 1M) das montmorilonita e nontronita na tabela 6, de 104,46 e 96,38 meq/100g está dentro da faixa de 80 - 200 meq/100g encontrado por (Gu, 2001).

Os resultados de CTC das argilas montmorilonita e nontronita, aplicando o método KCl 1M (Embrapa, 1997), deveriam ficar mais próximos dos valores da CTC total obtidos pelo Método de Kjeldahl. Isto não ocorreu devido a não inclusão de algum cátion trocável presentes na montmorilonita e nontronita diferentes dos analisados (Al^{3+} , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+).

A caulinita branca apresentou menor valor de CTC retendo menos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ em relação a caulinita cinza e um maior valor de $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ (acidez livre) como mostra a tabela 6. Os resultados da caulinita cinza podem estar relacionados à presença de argilomineral agregado, fator que eleva o valor de capacidade de troca catiônica.

Os resultados da capacidade de troca catiônica pelo método Kjeldahl (Tabela 5) são maiores do que os obtidos pelo método de determinação complexiométrica de $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ pelo KCl 1 mol.L⁻¹ e HCl 0,05 mol.L⁻¹ (Tabela 6), devido a não inclusão de algum cátion trocável presentes nas caulinitas branca e cinza.

6.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

6.2.1.1 Análise Termogravimétrica da Vermiculita

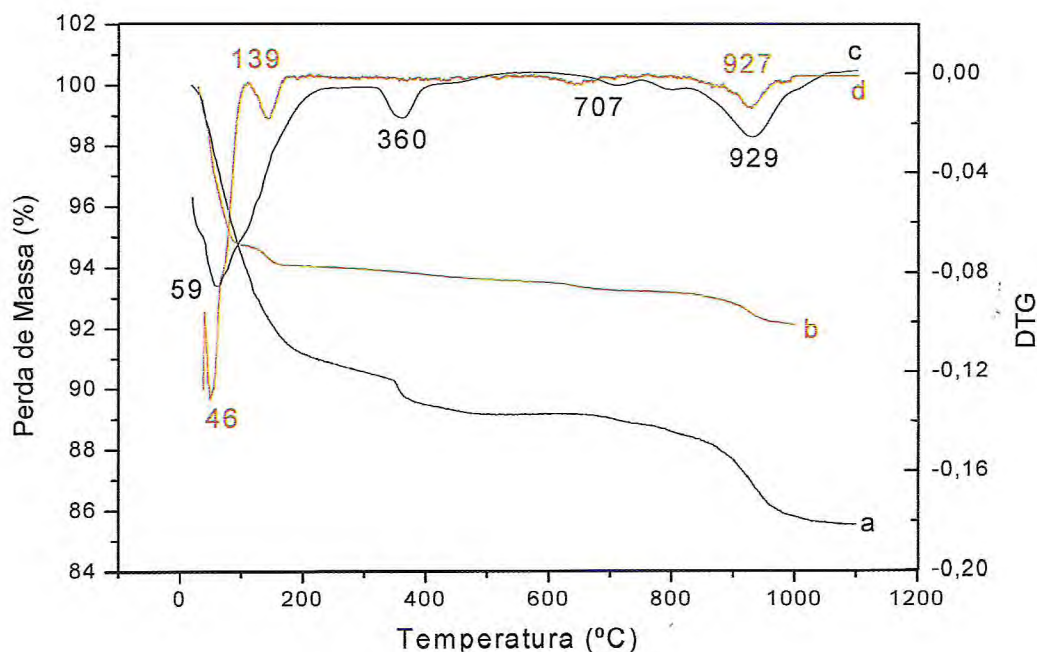


Figura 29 – Análise termogravimétrica da vermiculita: a) TG da natural com CaCO₃, b) TG da tratada sem CaCO₃, c) DTG da natural com CaCO₃ e d) DTG da tratada sem CaCO₃.

As faixas de perda de massa da vermiculita apresentados na literatura entre 20 e 340 °C refere-se à perda de água higroscópica (H₂O); No intervalo de 340 a 555 °C estaria associado à desidratação das espécies Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ e decomposição do MgCO₃; na faixa entre 555 e 775 °C ocorre a perda de água combinada (H₂O) e de 555 a 1100 °C seria atribuído à decomposição do CaCO₃ (D'espinoze De La Caillerie, 1991) (Schutz, 1987). Note que há uma sobreposição entre as faixas 555-775 °C e 555-1100 °C correspondente a perda de água combinada e a decomposição do carbonato.

A curva diferencial da análise termogravimétrica (DTG) da vermiculita natural, com carbonato, apresentou 4 eventos mostrados a seguir com as respectivas perdas de massa: 59 °C (9,66 %), 360 °C (1,18 %), 707 °C (0,43 %) e 929 °C (3,18

%), totalizando uma perda de massa de 14,45 %. A vermiculita após a remoção do carbonato apresentou 3 eventos mostrados a seguir com as respectivas perdas de massa: 46 °C (5,3 %), 139 °C (0,6 %) e 927 °C (2,0 %), totalizando uma perda de massa de 7,9 %. Veja que o menor percentual total de perda de massa da curva (c) em relação à curva (a) mostra que o carbonato foi removido pelo tratamento da vermiculita natural com a solução tampão NaOAc/HOAc pH 5, descrito no item 5.1.5.

6.2.1.2 Análise Termogravimétrica da Caulinita

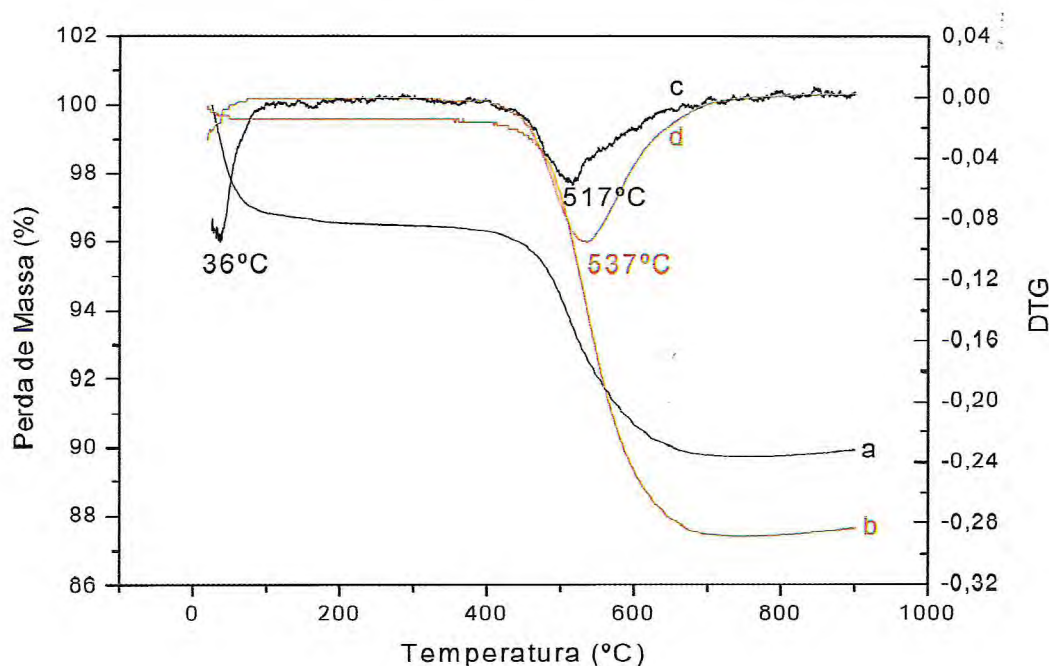
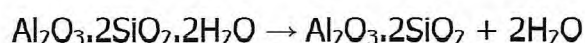


Figura 30 – Análise termogravimétrica: a) TG da caulinita cinza, b) TG da caulinita branca, c) DTG da caulinita cinza e d) DTG da caulinita branca.

Na figura 30 os eventos em 517 e 537 °C são referentes à desidroxilação das estruturas das caulinitas gerando uma fase meta estável (metacaulinita) conforme equação abaixo:



Na figura 30 as curvas (a) e (c) da caulinita cinza, de TG e DTG respectivamente, mostram uma perda de massa total de 10,06 % referente à perda de água de hidratação entre 18 e 200 °C (3,50 %) e desidroxilação entre 200 e 900°C (7,56 %). Na figura 30 as curvas (b) e (d) da caulinita branca, de TG e DTG respectivamente, mostram uma perda de massa total de 12,33 % referente somente a desidroxilação entre 200 e 900 °C. Os valores de perda de massa total de 10,06 % para a caulinita cinza e 12,33 % para a caulinita branca, mostra que a caulinita branca está mais próxima do valor teórico de perda de massa que é de 13,96 % (referente à perda de água por desidroxilação), devido a sua maior pureza como mostra a composição química da tabela 3.

6.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

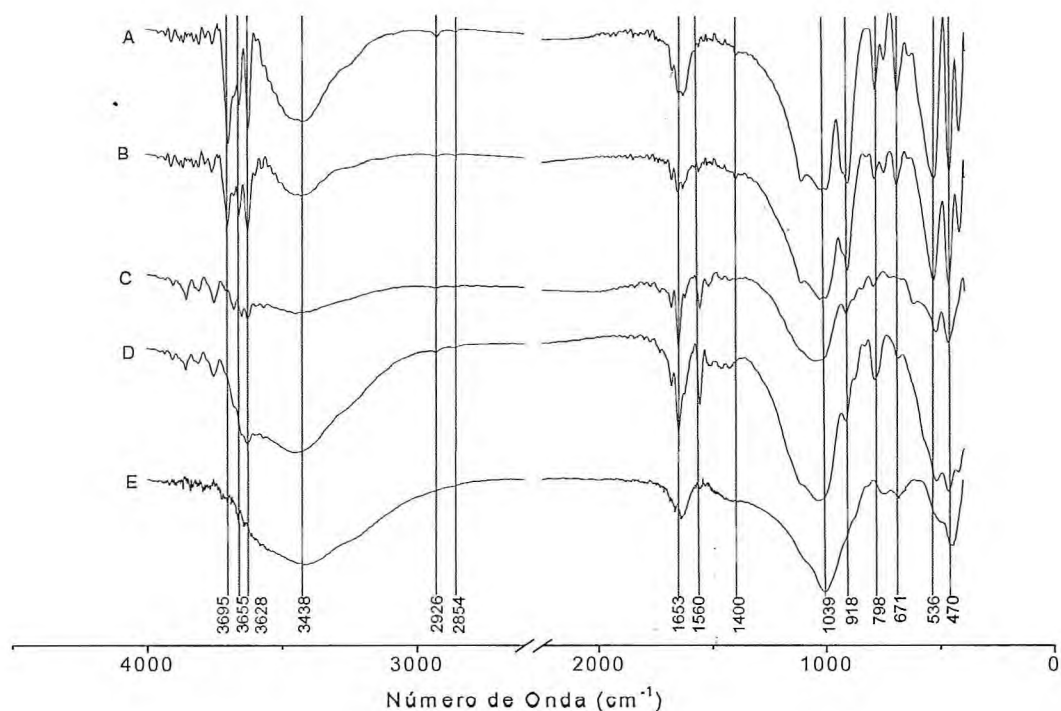


Figura 31 – Espectros na região do infravermelho das argilas naturais: a) caulinita branca, b) caulinita cinza, c) montmorilonita, d) nontronita e e) vermiculita.

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em

vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

Tabela 7 – Bandas características de absorção na região do infravermelho das argilas.

| <i>Modos Vibracionais</i> | <i>cm⁻¹</i> | | | | |
|----------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | VERM | MONT | NONT | CAUC | CAUB |
| v O-H (LSI-externa) | - | 3678 3649 | - - | 3697 3655 | 3695 3655 |
| v O-H (interna) | - | 3628 | 3630 | 3624 | 3622 |
| v H-O...H | 3410 | 3450 | 3450 | 3437 | 3412 |
| v C-H | - - | 2929 2858 | 2929 2860 | 2926 2854 | 2926 2854 |
| δ O-H | 1666 | 1683 | 1683 | 1681 | 1679 |
| v O-H (interna) e v C-H | - 1635 1558 - | 1653 - 1560 1521 | 1653 - 1558 1521 | 1656 1633 1564 1504 | 1652 1635 1543 1504 |
| v Si-O...H-OH | 1411 | 1427 | 1429 | 1400 | 1400 |
| v Si-O-Si | 1006 | 1051 | 1039 | 1031 | 1027 |
| δ Al-OH-Al ^{Oh} | - | 918 | 920 | 914 | 914 |
| δ Al-OH-Fe ^{Oh} | - | - | 883 | - | - |
| δ Al-OH-Mg ^{Oh} | - | 849 | 837 | - | - |
| SiO ₂ (Quartzo) | 752 | 798 | 792 | 794 | 794 |
| δ R-OH | 682 | 671 | 690 | 698 | 698 |
| Si-O, Al-O | - 447 | 524 470 | 522 470 | 536 470 | 536 470 |

As argilas contêm dois grupos de hidroxilas: externas e internas.

Na região entre 3695 e 3655 cm^{-1} as absorções são referentes ao estiramento das hidroxilas externas (livre da superfície interna, $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$) e em 3626 cm^{-1} as hidroxilas octaédricas internas ($\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$). As hidroxilas da superfície interna estão voltadas para as cavidades interlamelares (Qtaitat, 2005; Letaief, 2006).

Na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} a banda larga com máximo de absorção em 3412 cm^{-1} refere-se possivelmente às vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas pertencentes às camadas octaédricas (Anirudhan, 2006) e às moléculas de água coordenadas aos cátions interlamelares (Grim, 1968). A largura dessa banda é dependente das ligações de hidrogênio e das substituições isomórficas. Observa-se nesta região que a banda da vermiculita é mais larga que as demais devido às espécies iônicas hidratadas na região interlamelar.

Na região entre 3000 e 2840 cm^{-1} mostram a presença da matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos) em bandas características de estiramentos de ligações C-H de alcanos (Grim, 1968) (Almeida, 2003; Hongping, 2004).

Na região entre 1679 e 1652 cm^{-1} ocorrem às bandas de deformação δ H-O-H (absorção de água) (Frost, 2001; Qtaitat, 2005).

Na região entre 1652 e 1635 cm^{-1} as absorções são devido a uma forte interação O-H, a qual é propícia a manifestação de acidez (Hunt, 1950) [Letaief, 2006].

Na região de 1408 cm^{-1} ocorrem as transições rotacionais de estiramento do tipo ν Si-O---H-OH (Frost, 2001; Qtaitat, 2005).

Na região entre 1150 e 960 cm^{-1} ocorrem às vibrações de estiramento Si-O, que nas argilas são bastante similares (Anirudhan, 2006).

Na região entre 960 e 550 cm^{-1} as vibrações são atribuídas às deformações δ R-O-H dos grupos octaédricos onde R podem ser os íons alumínio, ferro ou magnésio. Especificamente em 918 cm^{-1} evidenciam-se as bandas características de estruturas dioctaédricas que podem ser observadas em todas as argilas menos na vermiculita.

Na região abaixo de 550 cm^{-1} a forte absorção que ocorre se deve possivelmente às vibrações em plano dos íons octaédricos e seus oxigênios adjacentes (Grim, 1968).

6.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Tabela 8 – Quadropolar da espectroscopia de Mössbauer da vermiculita.

| Amostra | IS | Quadropolar | Sítio | NOX | % |
|--------------|-------|-------------|-------------|-----|--------|
| V25 (25°C) | 0,331 | 0,9492 | Tetraédrico | 3+ | 88,47 |
| | 0,970 | 2,7798 | Octaédrico | 2+ | 11,53 |
| V900 (900°C) | 0,331 | 1,0848 | Tetraédrico | 3+ | 100,00 |

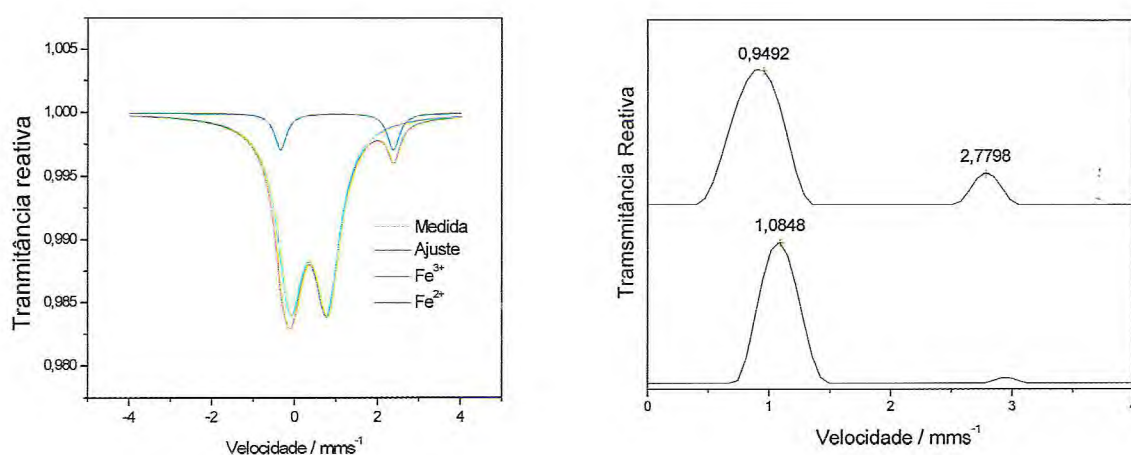


Figura 32 – Espectros de mössbauer da vermiculita.

Os resultados de espectroscopia mössbauer foram utilizados para determinar a existência de ferro tetraédrico e octaédrico e a proporção entre eles. Estes resultados serviram também de base para a formação da fórmula iônica da vermiculita, mostrando as quantidades relativas de Fe(III) e Fe(II) nas folhas tetraédricas e octaédricas, que substituíram o Si e o Mg respectivamente.

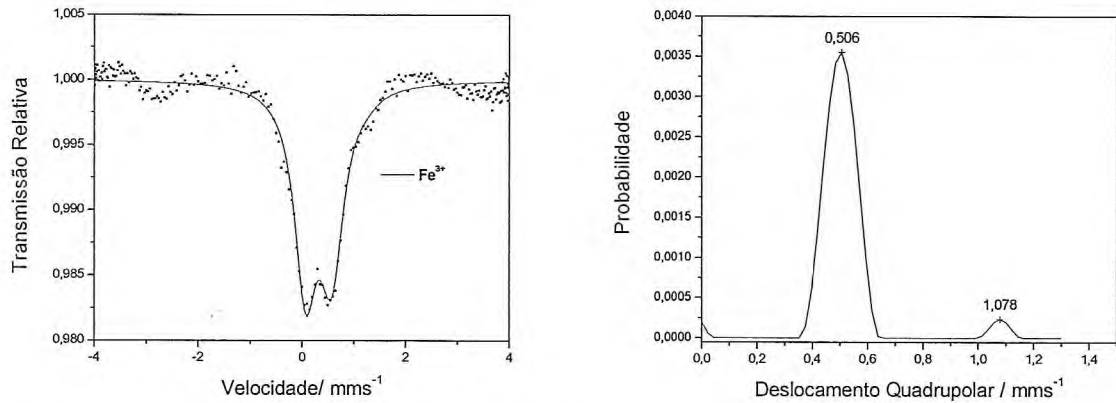


Figura 33 – Espectros de mössbauer da nontronita.

As caulinitas cinza e branca não apresentam teor de ferro mínimo (2%) para ser detectado pelo espectrômetro convencional de transmissão de aceleração constante, Fast Contec modelo MR-351.

6.3 Síntese e Caracterização da Zeólita X a Partir da Caulinita Branca

6.3.1 Identificação da Caulinita Branca

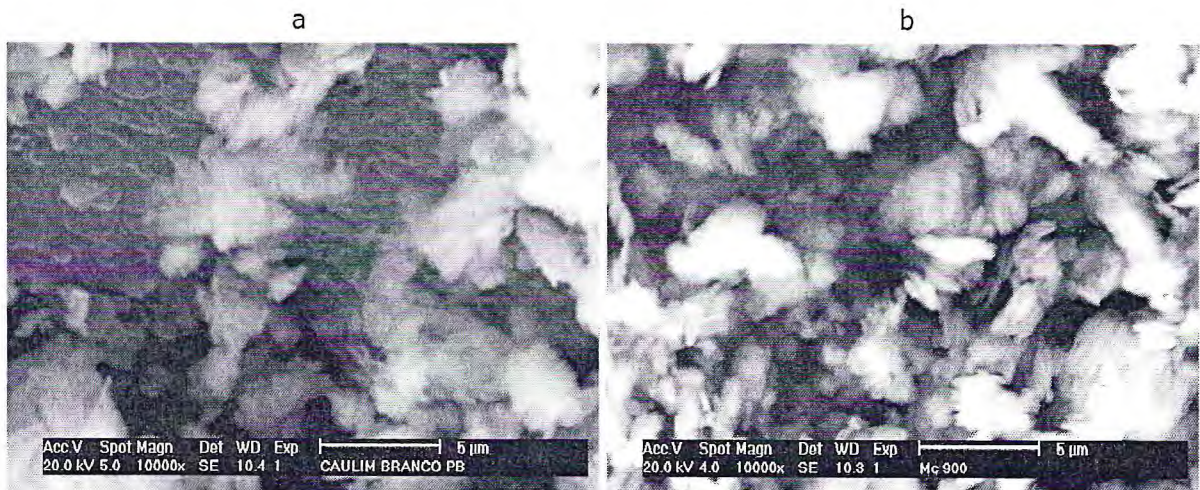


Figura 34 – Micrografias eletrônicas de varredura 10.000x: a) caulinita e b) metacaulinita.

O difratograma de raios-X calculado e observado após refinamento pelo método de Rietveld da caulinita branca natural da Paraíba mostrado na figura 17 comprova ser um mineral de nome caulinita com fórmula química, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, com estrutura: (Bish, 1989) e código de referência 78-1996.

Baseado na fórmula química teórica da caulinita, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, observa-se a relação Si/Al de 1,04 em peso, enquanto uma zeólita X na forma sódica, NaX, tem a fórmula química, $[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{24}\text{Na}_{7,4}(\text{H}_2\text{O})_{5,2}]$, cuja relação Si/Al é de 1,46.

Para obter uma zeólita X a partir da caulinita cuja relação é necessário alterar a relação Si/Al da caulinita. E isto pode ser feito de duas maneiras: adicionar silício ou remover alumínio (desaluminizar).

A primeira maneira testada foi adição de silício na forma de sílica aerosil até atingir a relação Si/Al de 1,46 baseados na análise química da caulinita, porém não se obteve sucesso quando usamos este método, já que no produto final obtido foi uma mistura de zeólitas X e A como mostra o difratograma da figura 35.

A proporção da mistura de zeólitas mostrada no difratograma da figura 35 é 56 % A e 44 % X cuja relação Si/Al da mistura ficou em 1,22 que é a média ponderada de 56 % de Si/Al 1,04 para a zeólita A e 44 % de Si/Al 1,46 para zeólita X.

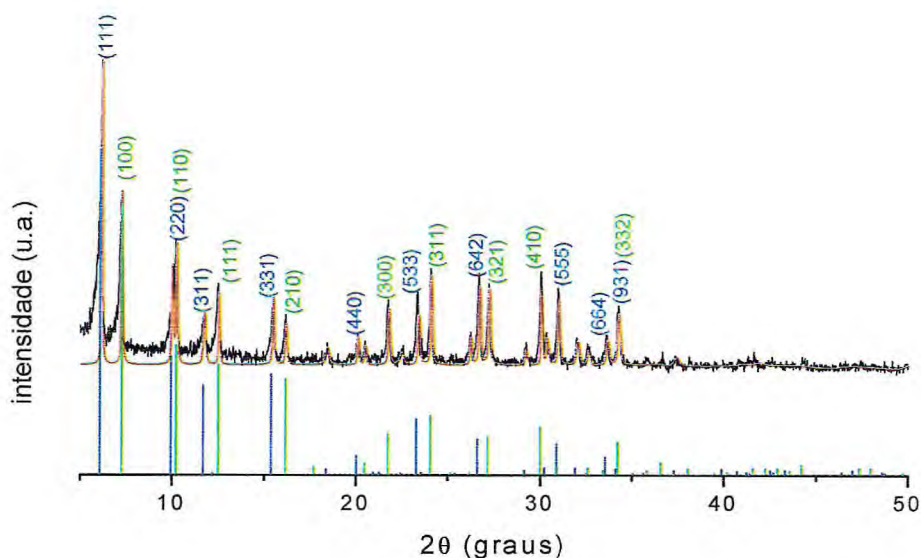


Figura 35 – Difratoograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld das zeólitas X e A: (—) observado, (—) calculado, (—) padrão zeólita X e (—) padrão zeólita A.

O difratograma da figura 35 identifica a zeólita X com fórmula química $[\text{Na}_{17.52}\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}\text{H}_{6.48}]$, pertencente ao grupo espacial Fd-3, sistema cristalino cúbico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 25,0100 Å; b 25,0100 Å; c 25,0100 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 90°; densidade calculada 1,39 g/cm³; volume de célula 15643,76 Å³; código de referência 72-2422 e estrutura (Smolin, 1983)

O difratograma da figura 35 identifica a zeólita A com fórmula química $[\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$, pertencente ao grupo espacial Pm-3m, sistema cristalino cúbico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 12,2920 Å; b 12,2920 Å; c 12,2920 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 90°; densidade calculada 1,52 g/cm³; volume de célula 1857,24 Å³; código de referência 83-2151; estrutura (Subramanian, 1977) e célula unitária (Reed, 1956).

A segunda maneira é remoção de alumínio até atingir a relação Si/Al de 1,46 baseados na análise química da caulinita, e neste caso houve sucesso, já que no produto final obtido foi somente a zeólitas X como mostra o difratograma da figura 36.

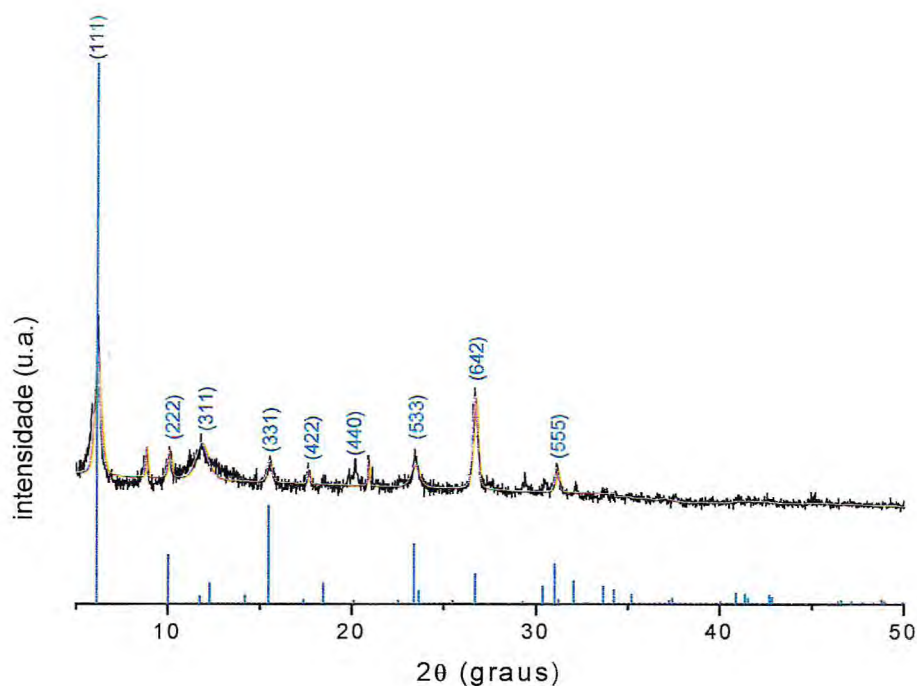


Figura 36 – Difratoograma de raios-x após refinamento pelo método de Retiveld da zeólita X: (—) observado, (---) calculado e (· · ·) padrão zeólita X.

O difratograma da figura 36 identifica a zeólita X, com nome no ICSD de sódio alumino silicato hidratado e fórmula química $[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{24}\text{Na}_{7,4}(\text{H}_2\text{O})_{5,2}]$, pertencente ao grupo espacial Fd-3m, sistema cristalino cúbico com os seguintes parâmetros cristalográficos: a 24,9460 Å; b 24,9460 Å; c 24,9460 Å; Alfa 90°; Beta 90°; Gama 90°; densidade calculada 1,34 g/cm³; volume de célula 15523,97 Å³; código de referência 83-2319 e estrutura (Shepelev, 1979).

6.3.2 Desaluminização da Caulinita Branca

Tabela 9 – Determinação do tempo de desaluminização da caulinita branca calcinada para a síntese da zeólita-X.

| Desaluminização | |
|-----------------|---------------|
| Tempo | Relação Si/Al |
| 1h | 1,20 |
| 2h | 1,42 |
| 3h | 1,61 |

Como pode ser visto na tabela 9 o tempo necessário para atingir a desaluminização apropriada para a síntese da zeólita é de 2 horas.

6.3.3 Síntese da Zeólita X

A escolha da caulinita branca para a síntese da zeólita X em relação as outras argilas se deve a sua constituição de apenas aluminossilicato com razão m/m Si/Al=1,23 (mostrados na tabela 3) próxima a da zeólita X que é de 1,46 e o baixo teor de impurezas. E a sua estrutura menos rígida propícia à modificação.

6.3.4 Identificação por Difratograma de Raios-X da Zeólita X.

Zeólita obtida na síntese acima é identificada por difratograma de raios-X como mostra a figura 36, cuja estrutura: (Shepelev, 1979) e código de referencia 83-2319.

6.3.5 Identificação por Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita X.

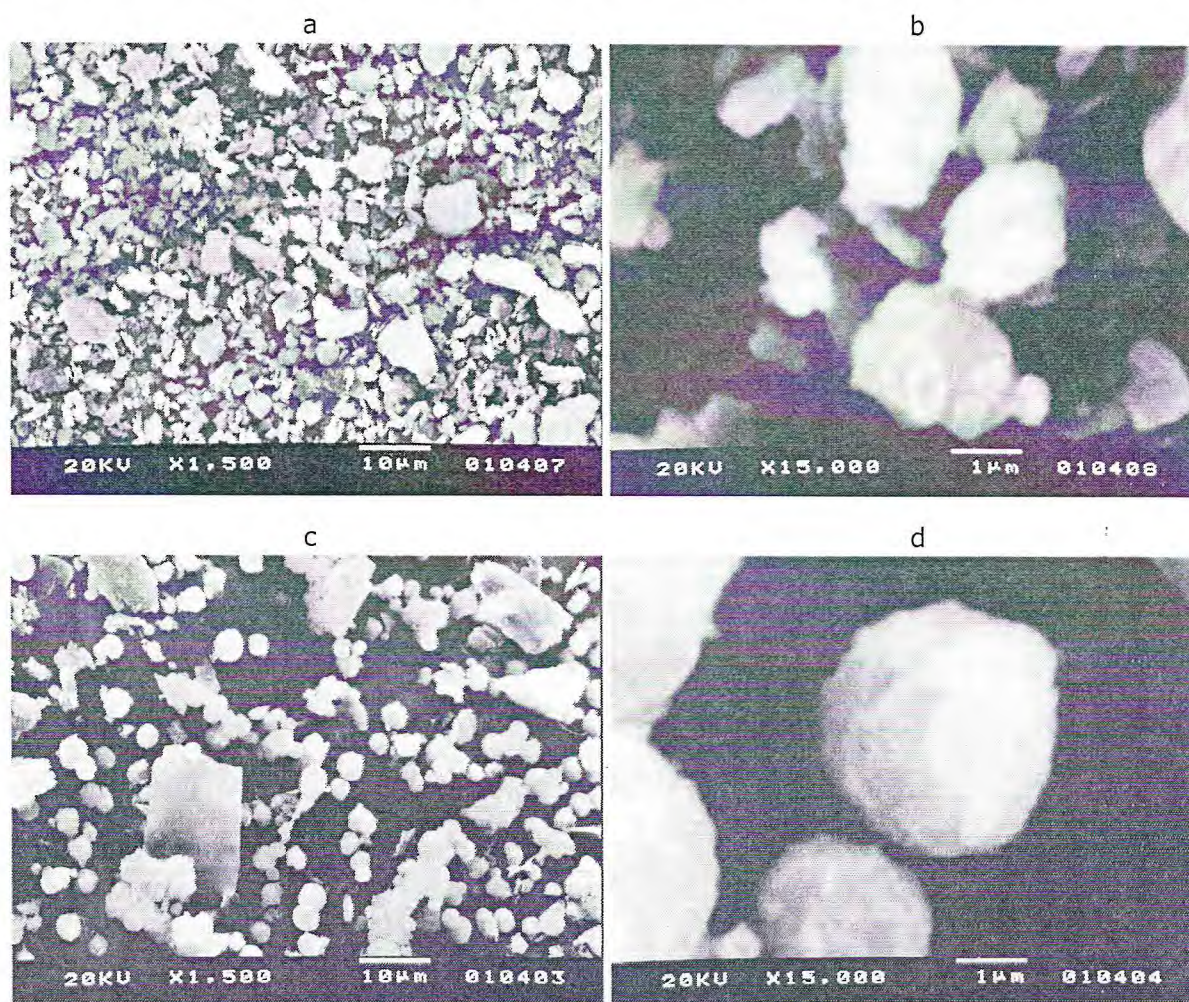


Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura: a) Metacaulim 1.500x, b) Metacaulim 15.000x, c) Zeólita X 1.500x e d) Zeólita X 15.000x.

As micrografias da figura 37a e 37b mostram a forma desorganizada do metacaulim, já nas micrografias da figura 37c e 37d fica clara a forma esférica própria da zeólita X. Isto confirma uma mudança de estrutura entre duas das etapas de síntese da zeólita X.

6.3.6 Área Superficial e Tamanho de Poros da Zeólita X.

Modelos de sorção de gases são interpretações teóricas de como as moléculas empilham-se e fixam-se em superfícies sólidas. Estes modelos permitem a derivação de várias características dos sólidos porosos (área superficial, porosidade, etc.) pela comparação com experimentos adequados de sorção de gases. Se os experimentos de sorção de gases em uma amostra sólida concordam com o modelo, então, as suposições feitas na derivação do modelo podem ser consideradas como razoáveis para esta amostra.

Vários modelos estão disponíveis para interpretar dados de sorção de gases. Todos estes modelos fornecem informações únicas e usualmente complementares sobre amostras sólidas. A seguir uma lista de modelos:

Modelo BET, LANGMUIR, DE BOER t, Volume Total de Poros, Média do tamanho dos poros, BJH, DH, MP, DUBUNIN-RADUSHKEVICH (DR), DUBININ-ASTAKHOV (DR), HORVATH-KAWAZOE (HK), SAITO-FOLEY (SF), DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT), FRENKEL - HALSEY - HILL (FHH), NEIMARK - KISELEV (NK).

As figuras 38, 39 e 40 mostram as medidas de área superficial de zeólita X pelos métodos BET, as curvas de adsorção e desorção de nitrogênio e a distribuição de poros por adsorção de BHJ.

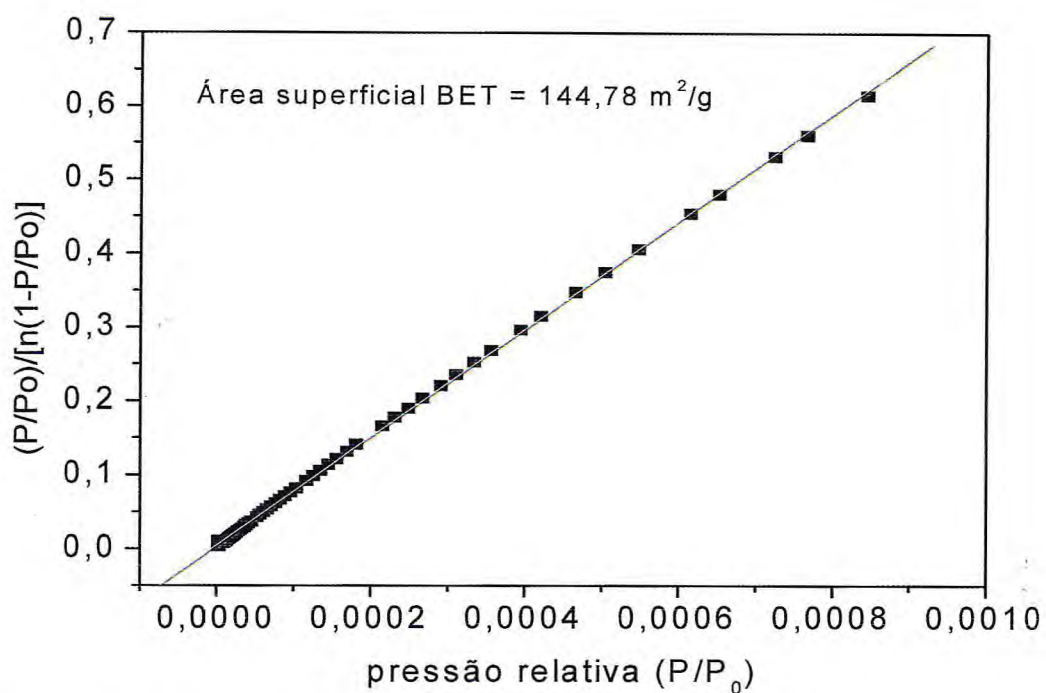


Figura 38 – Curva de determinação da área superficial da zeólita X pelo método BET.

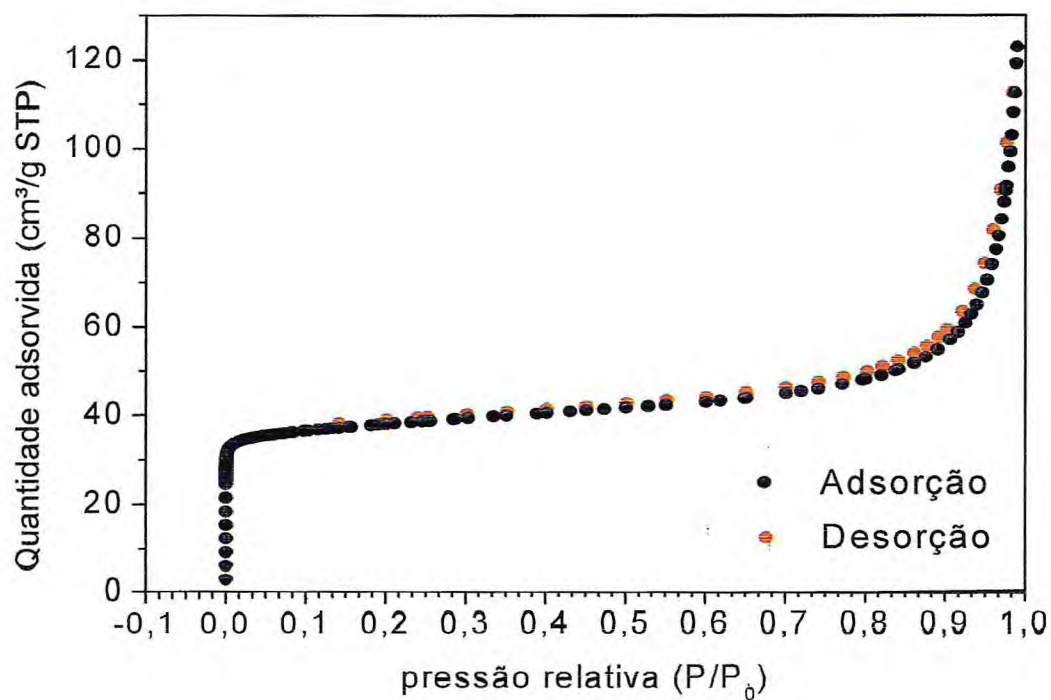


Figura 39 – Curva de adsorção e desorção de N₂ da zeólita X.

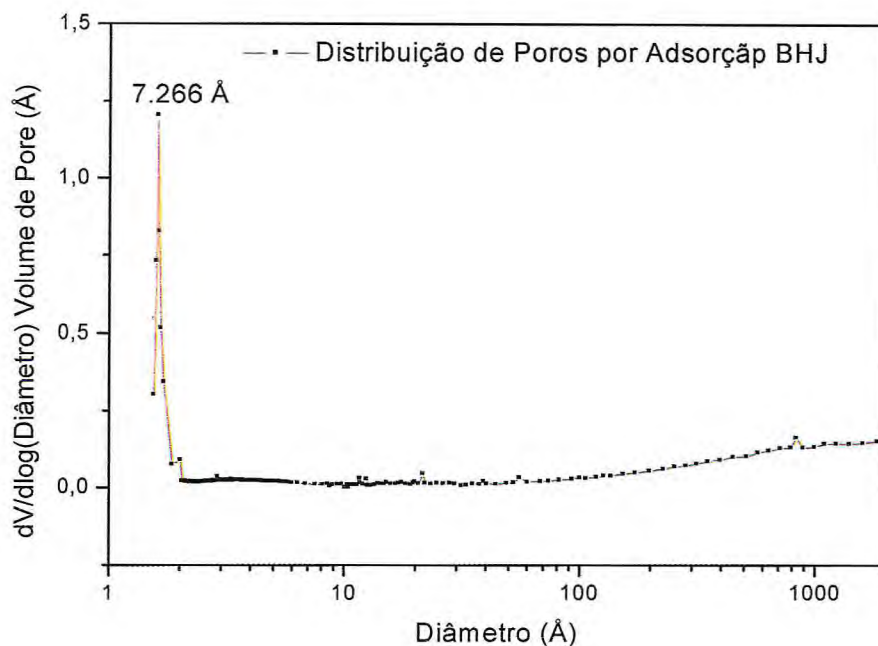


Figura 40 – Curva de distribuição de poros da zeólita X por adsorção BJJ.

A área superficial da zeólita X pelos métodos BET ($144,78 \text{ m}^2/\text{g}$) e LANGMUIR ($156,48 \text{ m}^2/\text{g}$) são diferentes, pois o BET aplica-se para todos os materiais dentro da faixa P/P_0 tipicamente entre 0,05 - 0,30, porém mais baixos e limitados para materiais com áreas superficiais altas. E o LANGMUIR, ocasionalmente utilizado para avaliação de área superficial total, é aplicável para sólidos que possuem interação muito forte com os gases, como sólidos micro-porosos.

O volume total de poros por adsorção de um ponto menor que $1189,7 \text{ \AA}$ e diâmetro P/P_0 de 0,983 é de $0,174 \text{ cm}^3/\text{g}$ e o volume de desorção para os mesmo parâmetros é de $0,159 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta pequena diferença entre a adsorção e a desorção de N_2 mostra que não há histerese, ou seja, pouco afastamento entre as curvas de adsorção e desorção, observado na figura 39. Isto e a elevação rápida da adsorção de N_2 abaixo de 0,1 P/P_0 , juntamente o diâmetro médio de poros para adsorção (4V/A de BJH) de $7,266 \text{ \AA}$, figura 40, caracterizam o material como micro-poroso, pois a faixa de micro-poros é de 0 a 20 \AA (0 a 2 nm).

6.3.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A figura 41 mostra espectro de infravermelho referente a preparação dos catalisadores a partir da zeólita X, onde se observa que a impregnação da zeólita X com lantânio, troca do sódio por amônio, impregnação do níquel e o material após o teste catalítico não alteraram a estrutura inicial da zeólita X, já que todas as bandas de cada etapa ocorreram na mesma faixa de comprimento de onda, mudando apenas as intensidades que podem ser associadas a pequenas variações na concentração de 5%, na preparação das pastilhas com KBr. Esta invariabilidade nas posições das bandas configura boa estabilidade da zeólita X obtida.

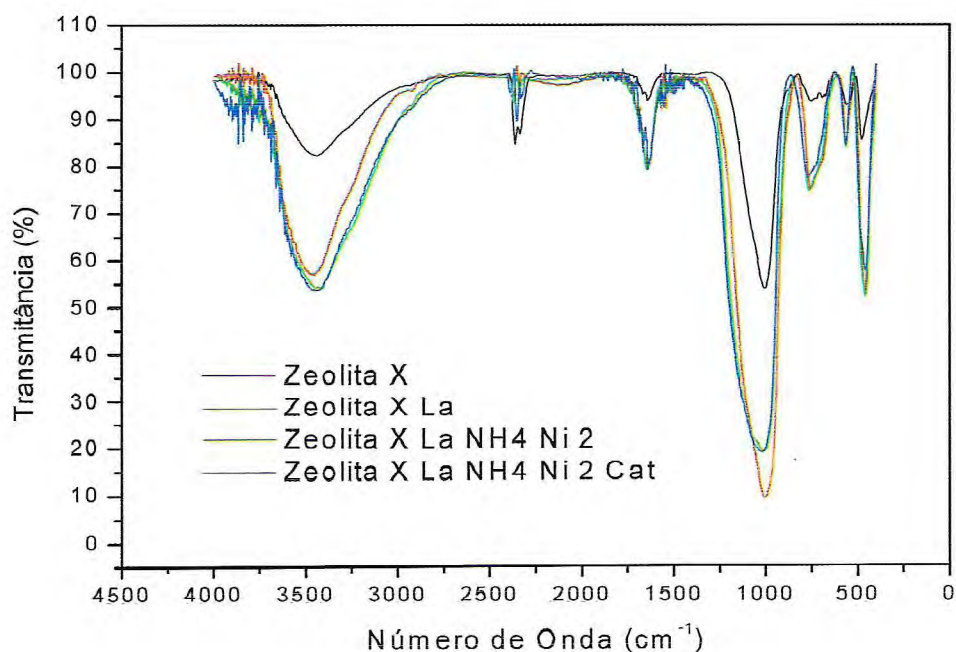


Figura 41 – Espectros no Infravermelho em cada etapa de preparação do catalisador *La,Ni/HX*.

Tabela 10 – Bandas características de absorção na região do infravermelho para zeólita X.

| Modos Vibracionais | Numero de Onda (cm^{-1}) |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Si-O-H | 3753 |
| Al-O-H | 3670 |
| O-H supercavidade α | 3640 |
| O-H cavidade sodalita β | 3530 |
| O-H superficiais | 3462 |
| | 3415 |
| vibrações assimétricas (AL,Si)O | 1060 |
| | 971 |
| | 740 |
| vibrações simétricas (AL,Si)O | 690 |
| (AL,Si)O – D6-R _{ext} | 560 |
| (AL,Si)O – D6-R _{int} | 458 |

A tabela 10 mostra os números de onda da zeólita X de cada pico do espectro infravermelho da figura 41, exceto o pico próximo a 2250 cm^{-1} referente ao CO_2 presente na câmara do porta amostra do espectrômetro. Mostra também os modos vibracionais relativos a cada pico do espectro, onde se observa as ligações Si-O-H, Al-O-H e as hidroxilas superficiais, da supercavidade α e da cavidade sodalita β , que são características da zeólita X, sendo assim mais uma confirmação que o produto obtido na síntese anteriormente relatada foi a zeólita X (Ocelli, 1999; Rayalu, 2005).

6.3.8 Análise Térmica Diferencial (DTA) da Caulinita e Zeólita X

O método de análise térmica diferencial consiste no aquecimento, em velocidade constante, de uma amostra, juntamente com uma substância termicamente inerte (geralmente o óxido de alumínio-alfa ou coríndon), registrando a diferença de temperatura entre o padrão inerte e a amostra em estudo, em função da temperatura; quando ocorrem transformações endo ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial. Os recipientes ou blocos, em que são colocados o padrão e a amostra, podem ser de

níquel (para temperaturas até 1100 °C) e de alumínio ou platina para temperaturas até 1600 °C (Santos, 1989).

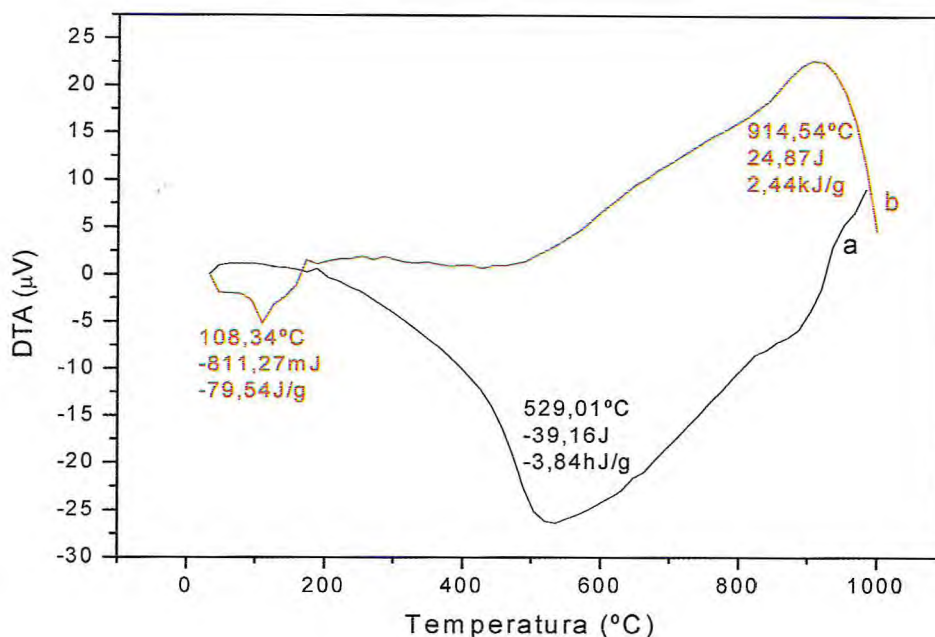


Figura 42 – Curva de análise térmica diferencial (DTA): a) caulinita branca e b) zeólita X.

A curva (a) da figura 42 mostra a desidroxilação da caulinita em 529,01 °C, não sendo evidenciada a perda de água que deveria ocorrer em 100 °C. Há um leve ombro em 900 °C onde ocorre a formação da metacaulinita, que é amorfa.

A curva (b) da figura 42 mostra um evento endotérmico a 108,34 °C referente à desidratação da zeólita X, $[\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{24}\text{Na}_{7,4}(\text{H}_2\text{O})_{5,2}]_r$, e outro exotérmico a 914,54 °C referente a cristalização de uma nova fase a ser investigada. Esta última informação é importante para os testes catalíticos, pois os mesmos devem ser realizados bem abaixo de 914,54 °C, para evitar a transformação do catalisador à base da zeólita X em outro produto devido à formação de uma nova fase a esta temperatura. Esta transformação tornaria impossível o uso do mesmo numa segunda reação catalítica.

7 TESTES CATALÍTICOS

7.1 Hidroisomerização do n-Octano

Utilizando-se o caulim branco da Paraíba como matéria prima, foi sintetizada a zeólita X e a mesma foi impregnada com níquel (Ni), de acordo com o item 5.5.1 preparação dos catalisadores, com o propósito de aplicá-la em processos catalíticos.

O catalisador para ser aplicado no processo de hidroisomerização deve sofrer o processo de redução de seu óxido ao metal, para isso a amostra é submetida ao processo de ativação prévia em atmosfera redutora (fluxo de H₂). Devido a necessidade de se realizar a redução do NiO a Ni, a amostra *Ni/NiX* foi submetida a análise de redução em temperatura programada (TPR). Esta análise consiste em submeter o catalisador a um tratamento térmico programado (rampa de aquecimento) sob fluxo de hidrogênio; no instante em que houver consumo de H₂ devido ao processo de redução do óxido metálico, este consumo de H₂ é registrado, pois a composição do gás está em constante monitoramento por um detector de condutividade térmica.

A figura 43 apresenta o perfil de consumo de H_2 . Basicamente são observados dois picos de consumo de H_2 , uma na faixa de temperatura de 250 a 500 °C e a outra entre 500 e 800 °C. Baseado na figura 43 optou-se por se ativar o catalisador a base de Ni suportado na zeólita X na temperatura de 600 °C durante uma hora sob fluxo de H_2 . Tal temperatura foi escolhida devido ao fato que em tal condição o catalisador não sofreria um tratamento térmico muito elevado, o que pode por vezes comprometer sua estrutura, e na figura 43 a temperatura de 600 °C indica que em uma parte da segunda espécie de NiO será reduzida.

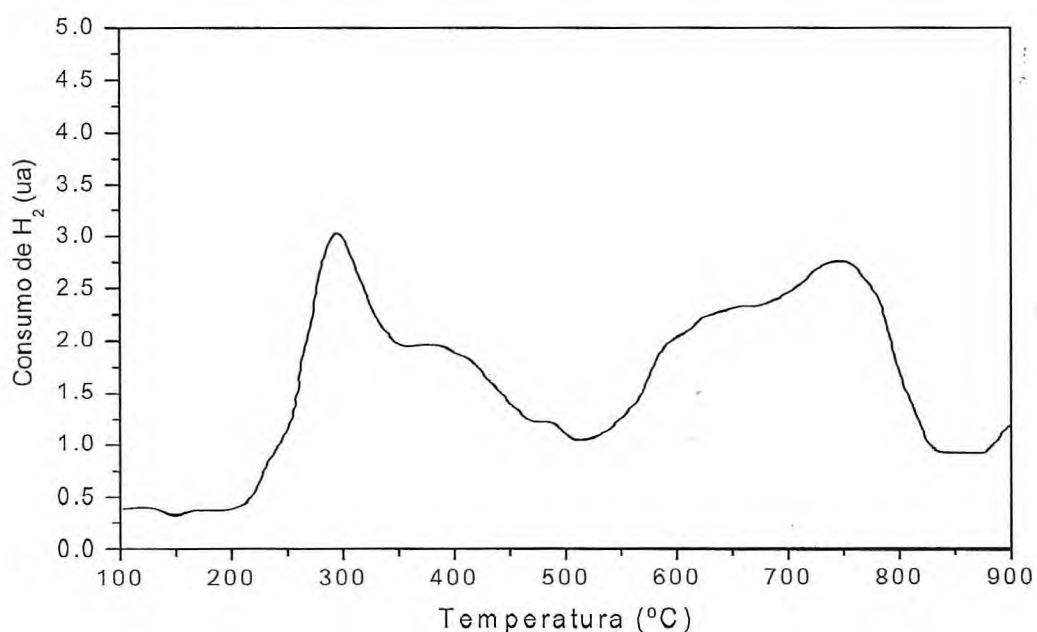


Figura 43 – Perfil de redução em temperatura programada (TPR) obtida para o catalisador *Ni/NaX*.

Os resultados expressos nas Figuras 44, 45 e 46 apresentam o comportamento catalítico observado para as amostras com base na zeólita Y. A Figura 44 apresenta a conversão do n-octano obtido com a amostra *Pt/Y* (zeólita Y contendo 1 % em massa de Pt) em função da variação de temperatura. Este estudo indica qual é a melhor faixa de temperatura a ser empregada para o teste catalítico. Sua determinação é necessária para se realizar testes com uma porcentagem de conversão de reagentes não muito elevada e também não muito baixas. O perfil apresentado na Figura 44 sugere temperatura de trabalho acima de 300 °C para o fluxo de reagentes e a massa de catalisador adotada.

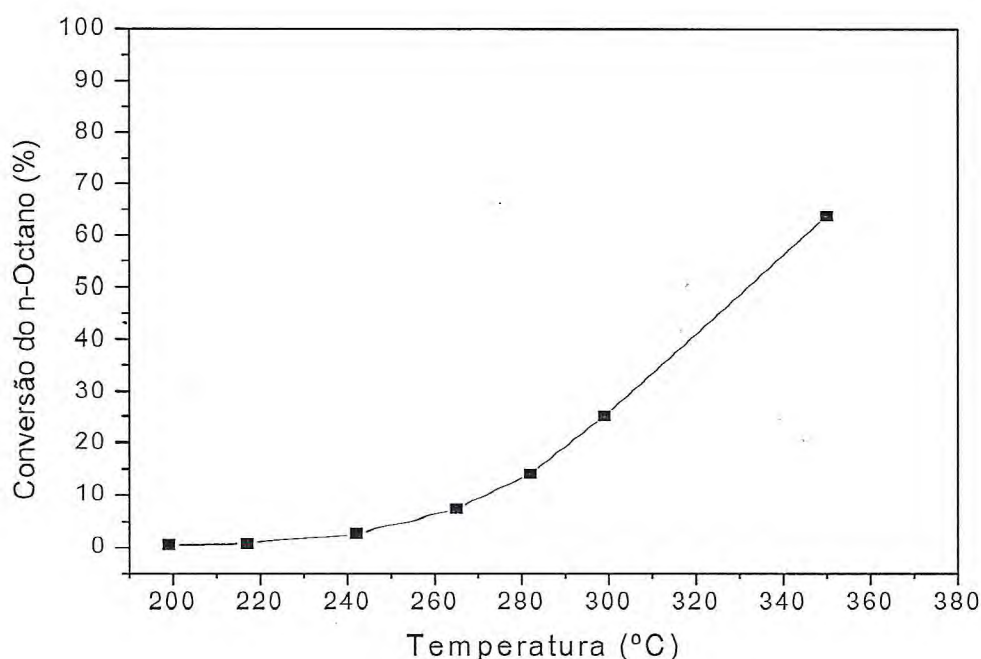


Figura 44 – Efeito da temperatura sobre a capacidade de conversão de n-octano observada para o catalisador *Pt/Y* ativado a 350 °C em H₂.

Posteriormente, com amostra nova, foi realizado um teste catalítico com temperatura fixa para se verificar uma possível queda de conversão do n-octano no intervalo de 6 horas de teste catalítico sob fluxo contínuo.

A Figura 45 mostra que no período de 6 horas o sistema se mantém estável quanto à conversão de n-octano e também quanto a seletividade para produtos de isomerização; tal seletividade permaneceu por volta de 70 %.

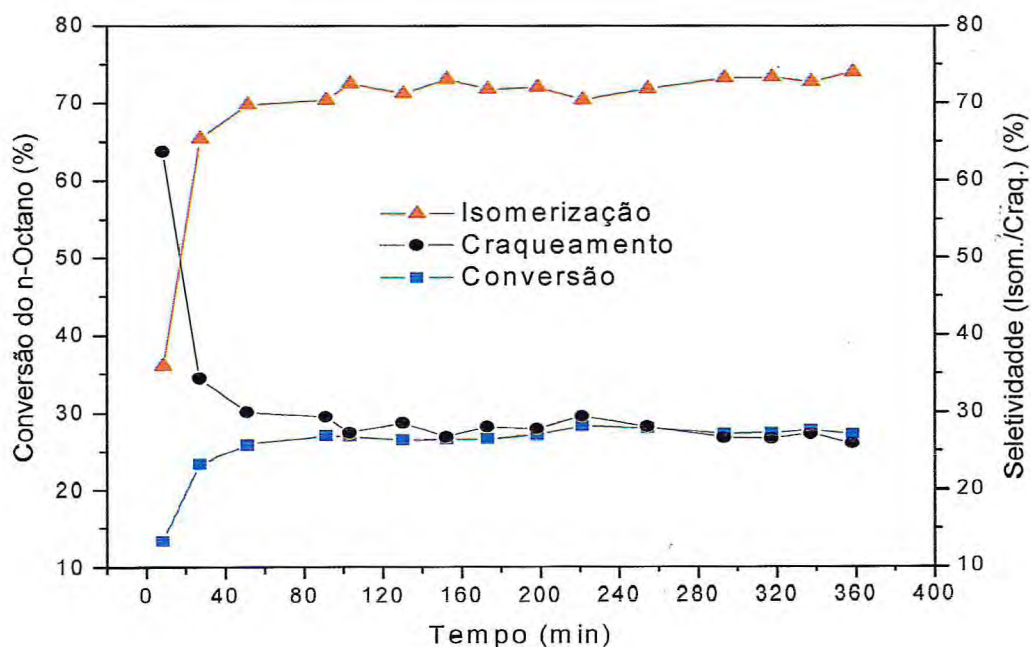


Figura 45 – Conversão e seletividade obtida para o catalisador Pt/Y ativado a 350 °C em H_2 .

Para evidenciar a importância da presença de um metal (Pt) na composição do catalisador, foi realizado um teste catalítico com a zeólita Y, nas mesmas condições da amostra Pt/Y . O perfil apresentado na Figura 46 indica uma elevada capacidade inicial de conversão (70 %), porém com uma queda acentuada no intervalo de tempo reacional de duas horas, atingindo posteriormente uma aparente estabilidade em 20 % próximos aos valores apresentados pela amostra Pt/Y . No entanto, com relação à seletividade foram observados valores baixos (2,2 %) para os produtos de isomerização, destacando assim o importante papel do metal.

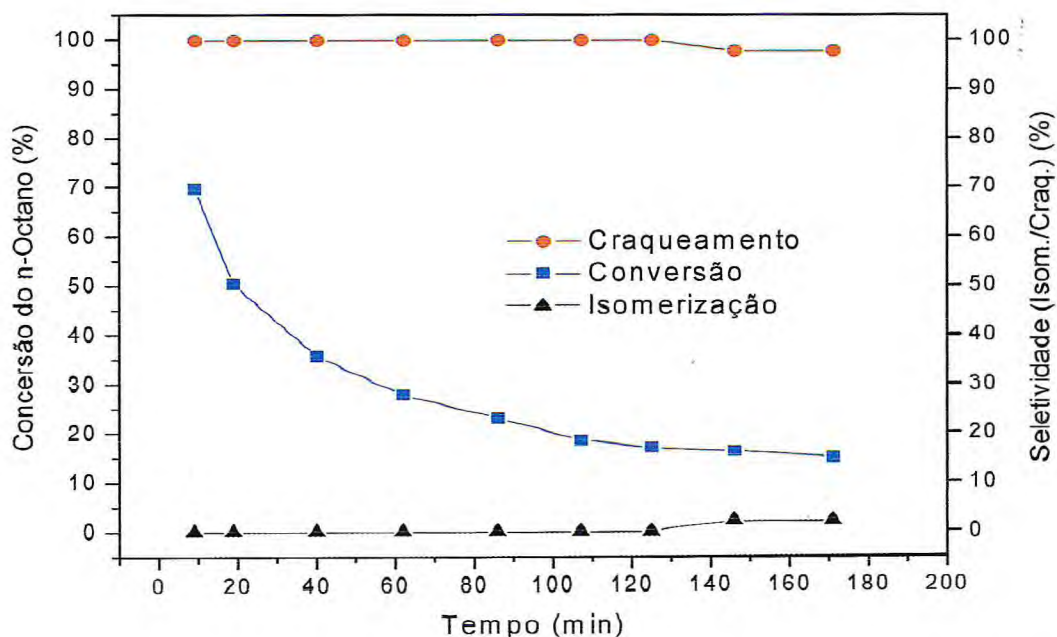


Figura 46 – Conversão e seletividade obtida para o catalisador zeólita Y ativado a 350 °C em H_2 .

Inicialmente foi realizada a impregnação de níquel (Ni) na zeólita X em sua forma sódica, gerando-se o catalisador Ni/NaX , cujo resultado catalítico é apresentado na Figura 47. Observa-se uma elevada conversão catalítica próxima de 70 %, com uma queda de aproximadamente 5 % ao longo de 6 horas de teste catalítico sob fluxo contínuo.

Este é um bom resultado em termos de conversão do reagente quando comparada com o catalisador de referência Pt/Y , por outro lado, a seletividade global do sistema apresenta um baixo valor, próximo de 15 % para os produtos de isomerização, produzindo preferencialmente 85 % de produtos de craqueamento.

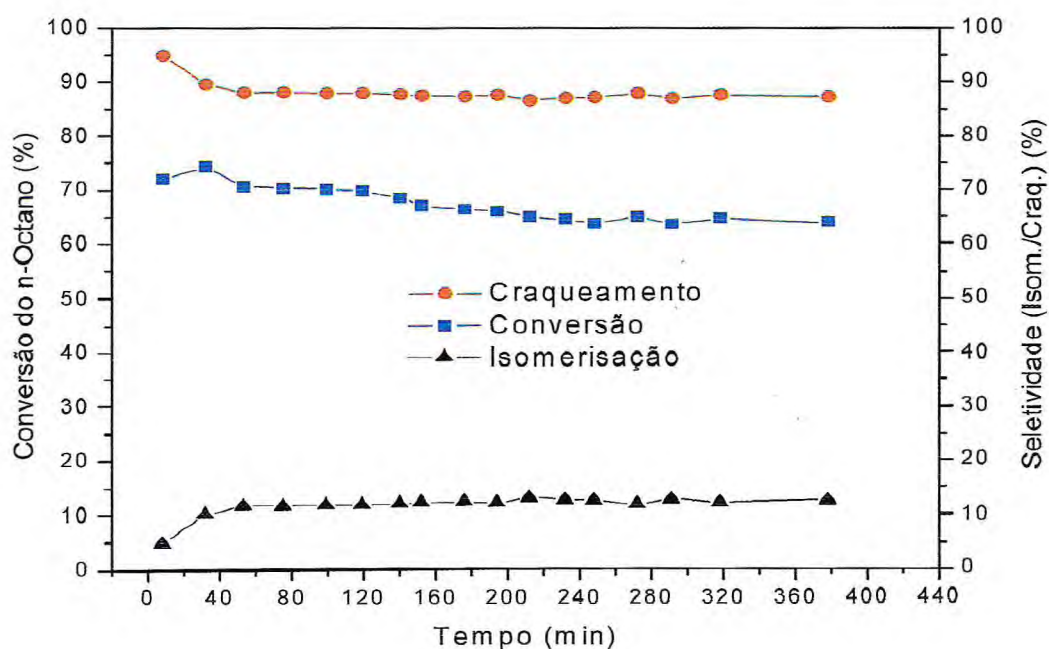


Figura 47 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador Ni/NaX ativado a 600 °C em H_2 .

Uma amostra de zeólita X, na sua forma sódica, foi submetida ao processo de troca iônica com o objetivo de eliminar-se o sódio da composição do catalisador, e a esta amostra foi realizada a impregnação de níquel, gerando-se deste modo o catalisador *Ni/HX*.

Com base nos dados apresentado na Figura 48, para a conversão do n-octano, a eliminação do sódio (Na), obtendo o catalisador *Ni/HX*, resulta em decréscimo da capacidade de conversão, e também um decréscimo significativo da seletividade para os produtos de isomerização, o qual ficou próximo de 2 %, produzindo quase que unicamente produtos de craqueamento.

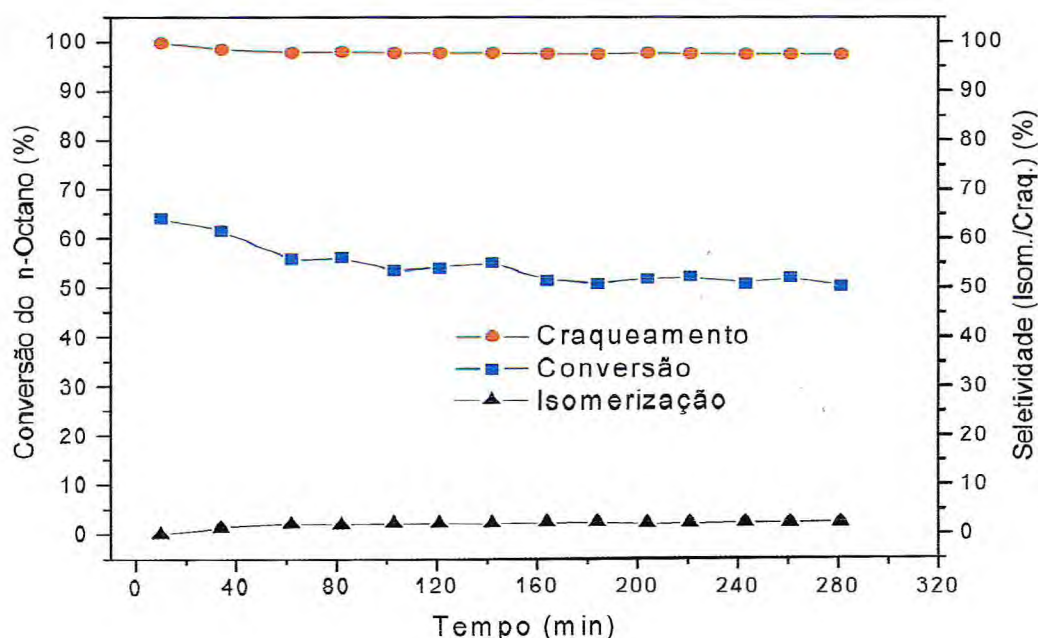


Figura 48 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador *Ni/HX* ativado a 600 °C em H₂.

Com o intuito de promover um decréscimo da acidez do material, foi agregado ao catalisador *Ni/HX* o óxido de lantânio. Através do decréscimo da acidez do material objetiva-se aumentar a seletividade para os produtos de isomerização. Sendo deste modo sintetizada a amostra *La,Ni/HX*.

O desempenho catalítico do catalisador *La,Ni/HX* encontra-se expresso na figura 49. O efeito do óxido de lantânio é significativo, tanto na conversão, a qual sofreu um decréscimo acentuado (de 70 % para 10 %), quanto na seletividade global para os produtos de isomerização, a qual sofreu um acréscimo significativo de 55 %.

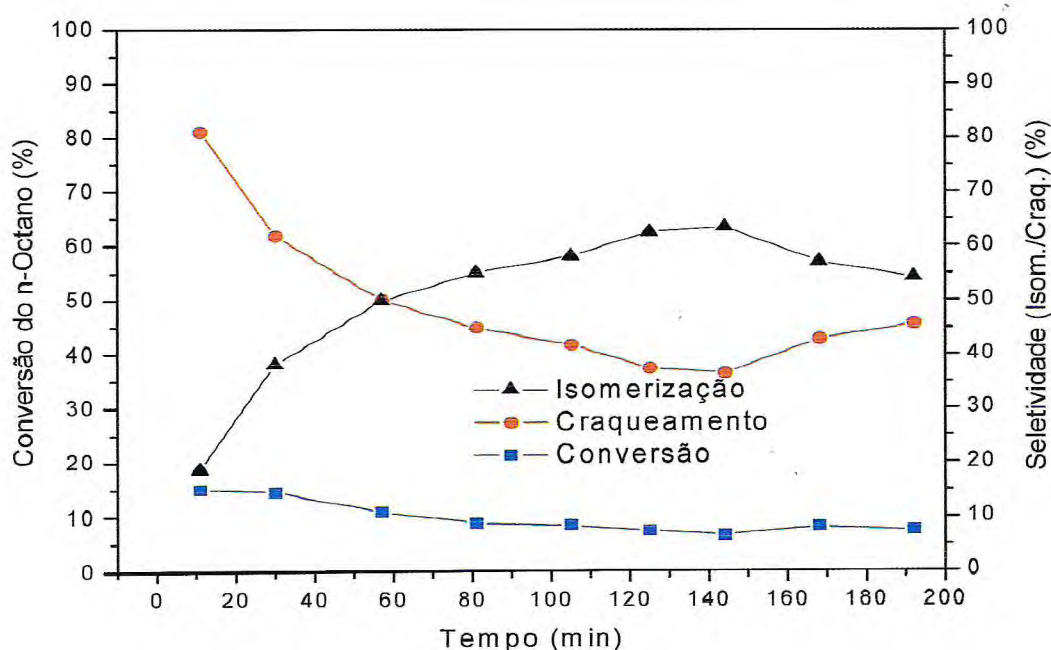


Figura 49 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador *La,Ni/HX* ativado a 600 °C em H₂.

Visto que tanto a amostra Ni/NaX quanto a Ni/HX apresentaram uma elevada conversão reacional, quando comparada com o catalisador de referência Pt/Y , mas uma baixa seletividade para os produtos de isomerização. Foi introduzido o metal platina (0,5 %) na amostra Ni/HX com o objetivo de melhorar sua seletividade para produtos de isomerização.

O resultado do teste catalítico obtido para o catalisador $Pt,Ni/HX$ está expresso na Figura 50.

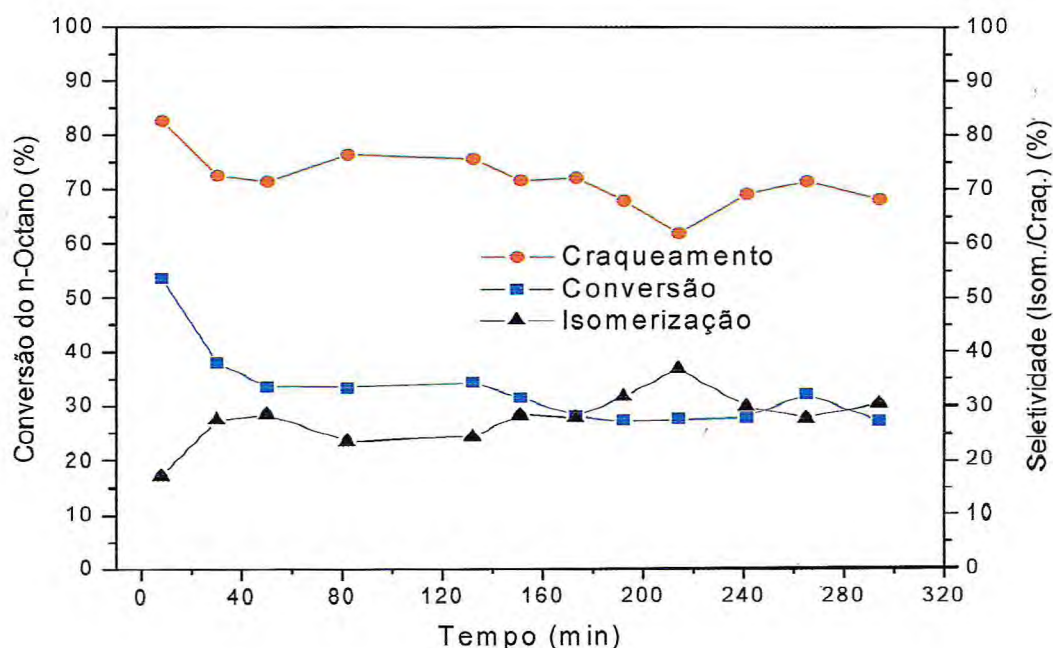


Figura 50 – Conversão e Seletividade obtida para o catalisador $Pt,Ni/HX$ ativado a 600 °C em H_2 .

A adição do metal Pt promoveu um decréscimo significativo da capacidade de conversão, de 50 % (Ni/HX) para 30 % ($Pt,Ni/HX$). Por outro lado, a seletividade para produtos de isomerização passa de 2 % (Ni/HX) para 25 % ($Pt,Ni/HX$).

A Tabela 11 mostra um resumo com os resultados médios de conversão do n-octano e os produtos obtidos nas reações de hidroisomerização com os respectivos percentuais de isomerização e craqueamento usando vários catalisadores. Os resultados dos isômeros e produtos de craqueamento estão expressos em valores absolutos com relação a conversão total, enquanto nos gráficos estes estão expressos em valores relativos onde a soma dos isômeros e craqueados totaliza 100 %, pois fica mais fácil a visualização da eficiência da hidroisomerização.

Pela tabela 11 foi visto que o catalisador de referência *Pt/Y*, apresenta uma baixa conversão, porém com maior seletividade para a isomerização. Quando se mantém o metal Ni e aumenta a acidez do catalisador *Ni/NaX* para *Ni/HX*, a conversão diminui de 66,8 % para 54,4 % e mantém a seletividade para craqueamento. Quando se adiciona o lantânio ao catalisador *Ni/HX* formando o *La,Ni/HX*, a conversão cai bruscamente 54,4 % para 9,3 % porém com seletividade para a isomerização. E quando se troca o lantânio pela platina do catalisador *La,Ni/HX* para *Pt,Ni/HX* a conversão do n-octano aumenta de 9,3 % para 32,9 % porém com seletividade para o craqueamento.

Tabela 11 – Produtos de isomerização e craqueamento do n-octano para cada catalisador.

| Aliment. | Catalis. | WHSV (h ⁻¹) | Temp. (K) | Conv. (%) | Isômeros (%) | | | | Produtos Craqueados (%) | | | | | |
|----------|----------|----------------------------|--------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | | | | A-(C ₈) | B-(C ₈) | C-(C ₈) | D-(C ₈) | E-(C ₆) | F-(C ₅) | G-(C ₅) | H-(C ₄) | I-(C ₄) | J-(C _n) |
| C8 | Pt/Y | 2,5 | 573 | 26,0 | 8,9 | 8,1 | 1,1 | 0,2 | 0,0 | 1,5 | 1,0 | 1,4 | 1,9 | 1,9 |
| C8 | Ni/NaX | 2,5 | 573 | 66,8 | 0,4 | 0,3 | 7,6 | 0,0 | 7,2 | 6,1 | 0,5 | 5,7 | 0,5 | 38,5 |
| C8 | Ni/HX | 2,5 | 573 | 54,4 | 0,6 | 0,5 | 4,8 | 0,0 | 4,8 | 4,4 | 0,2 | 4,0 | 0,4 | 34,7 |
| C8 | La,Ni/HX | 2,5 | 573 | 9,3 | 2,2 | 2,3 | 0,9 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,6 | 0,0 | 0,5 | 2,6 |
| C8 | Pt,Ni/HX | 2,5 | 573 | 32,9 | 0,7 | 0,4 | 7,4 | 0,4 | 4,9 | 3,8 | 0,1 | 2,1 | 2,7 | 10,5 |

Legenda: A-(C₈) = 2,3-dimetilhexano, B-(C₈) = 3-metilheptano, C-(C₈) = 2,4-dimetilhexano, D-(C₈) = outros isômeros, E-(C₆) = 2-metilpentano, F-(C₅) = isopentano, G-(C₅) = pentano, H-(C₄) = iso-butano, I-(C₄) = butano e J-(C_n) = outros craqueados.
WHSV = weight hour space velocity.

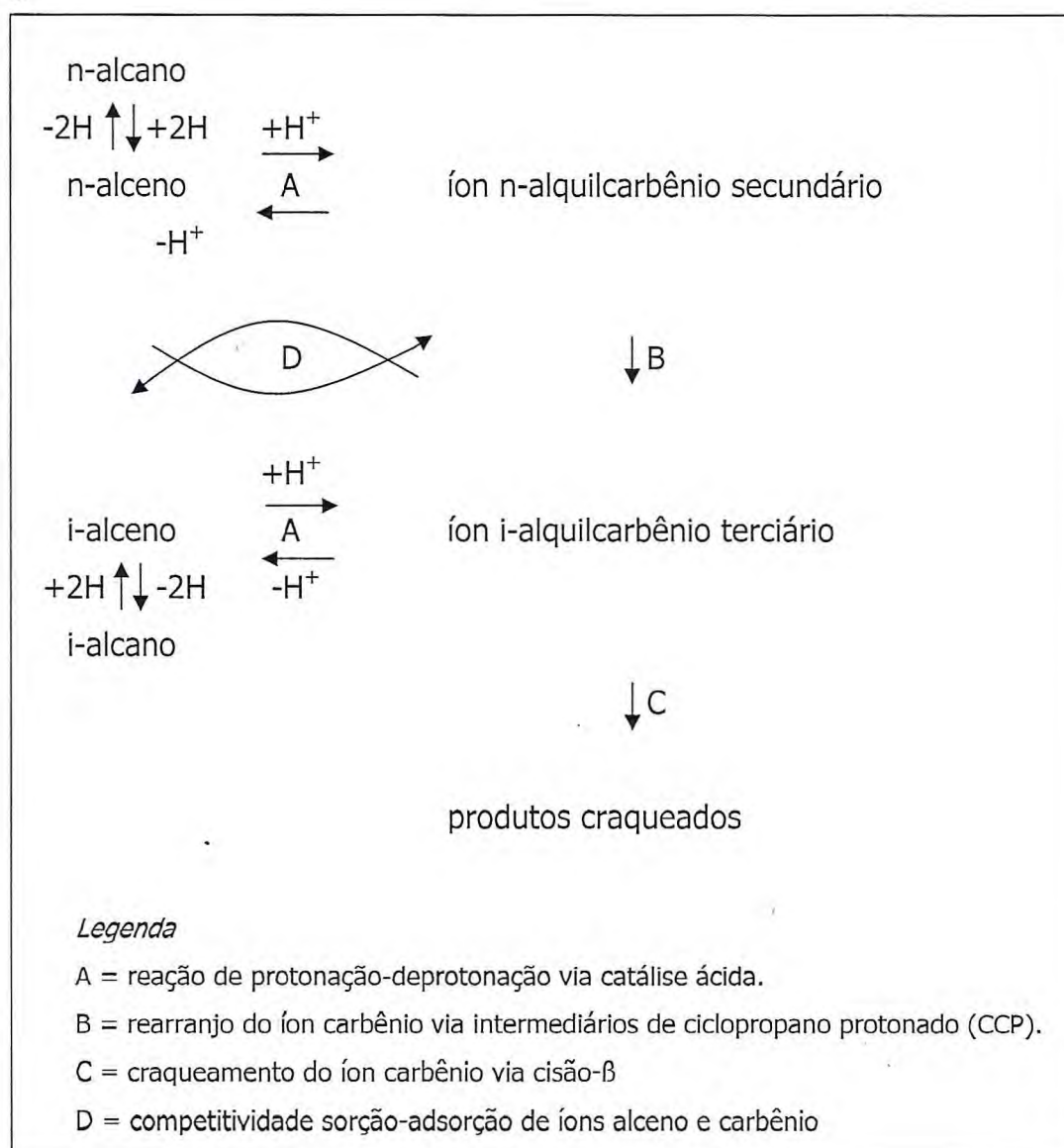
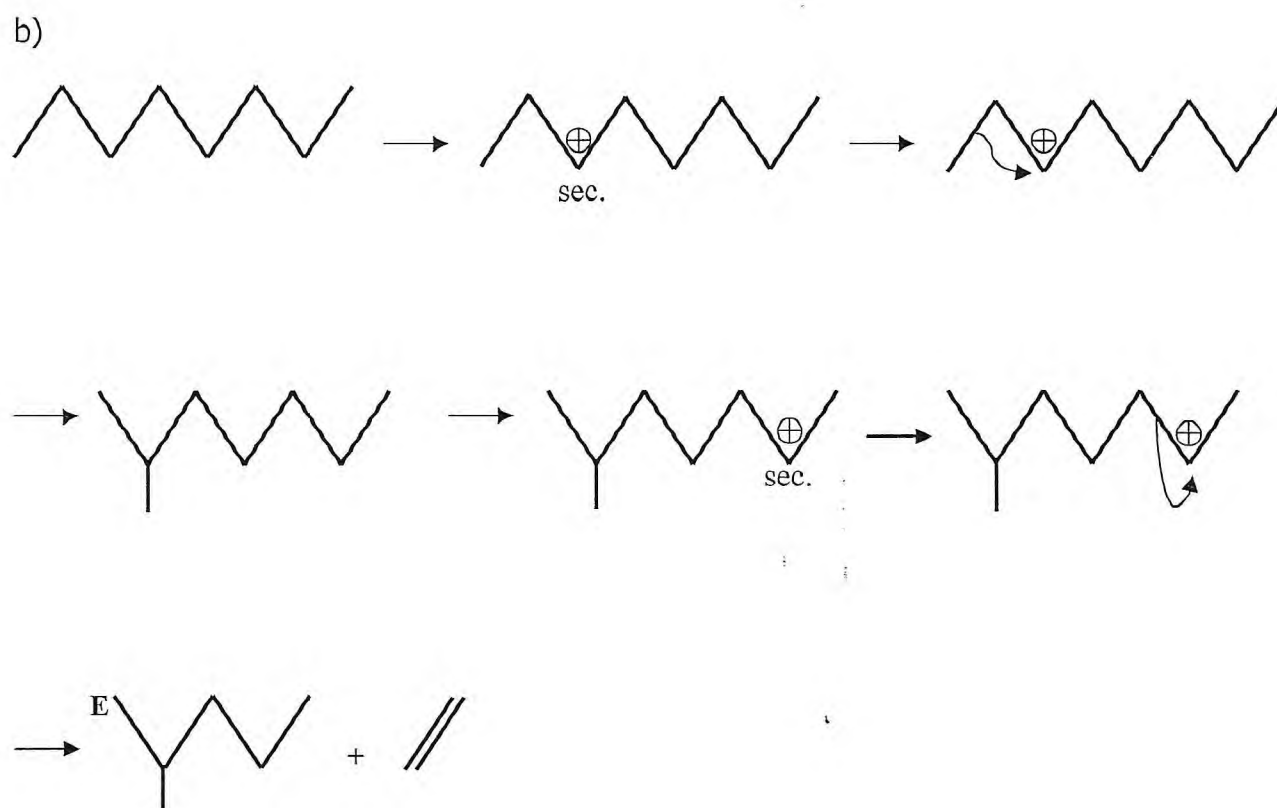
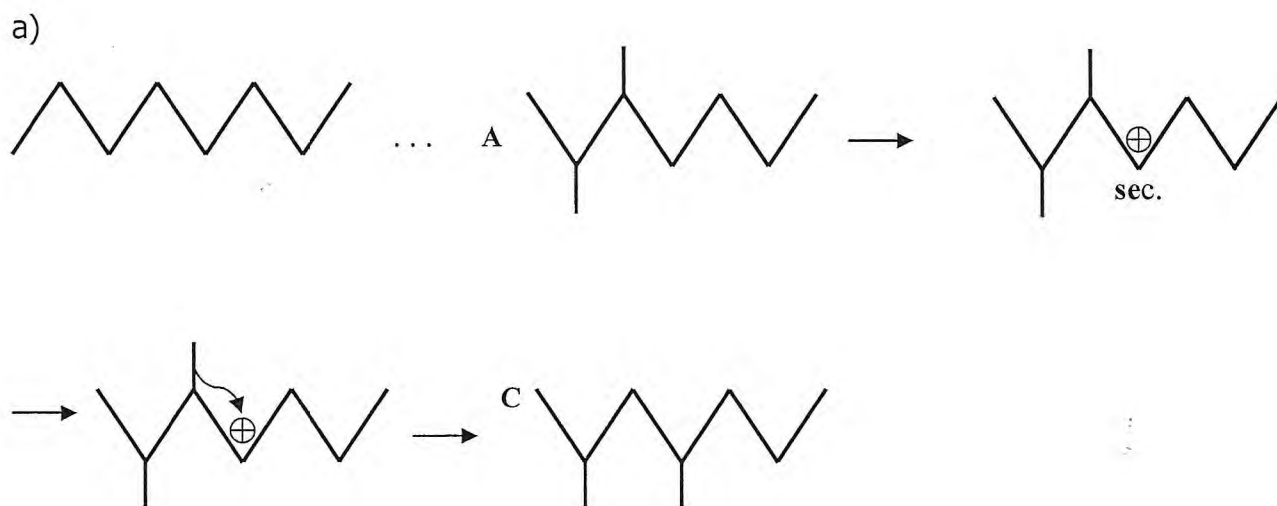


Figura 51 – Esquema clássico bifuncional da conversão de n-alcano (Martens, 1986).

A transformação de n-octano, via etapas de isomerização e craqueamento, pode ser visualizada no esquema da figura 51. A isomerização tipo B (mecanismo via ciclopropano protonado (PCP)). Os produtos de isomerização do n-octano do tipo B (isômeros monoramificados C_8) são depois transformados via reação de isomerização tipo A ou seguir para o craqueamento do tipo C e finalmente ocorre o equilíbrio termodinâmico.

Ni/NaX **C**-(C₈) = 2,4-dimetilhexano, **E**-(C₆) = 2-metilpentano, **F**-(C₅) = isopentano e **H**-(C₄) = iso-butano.



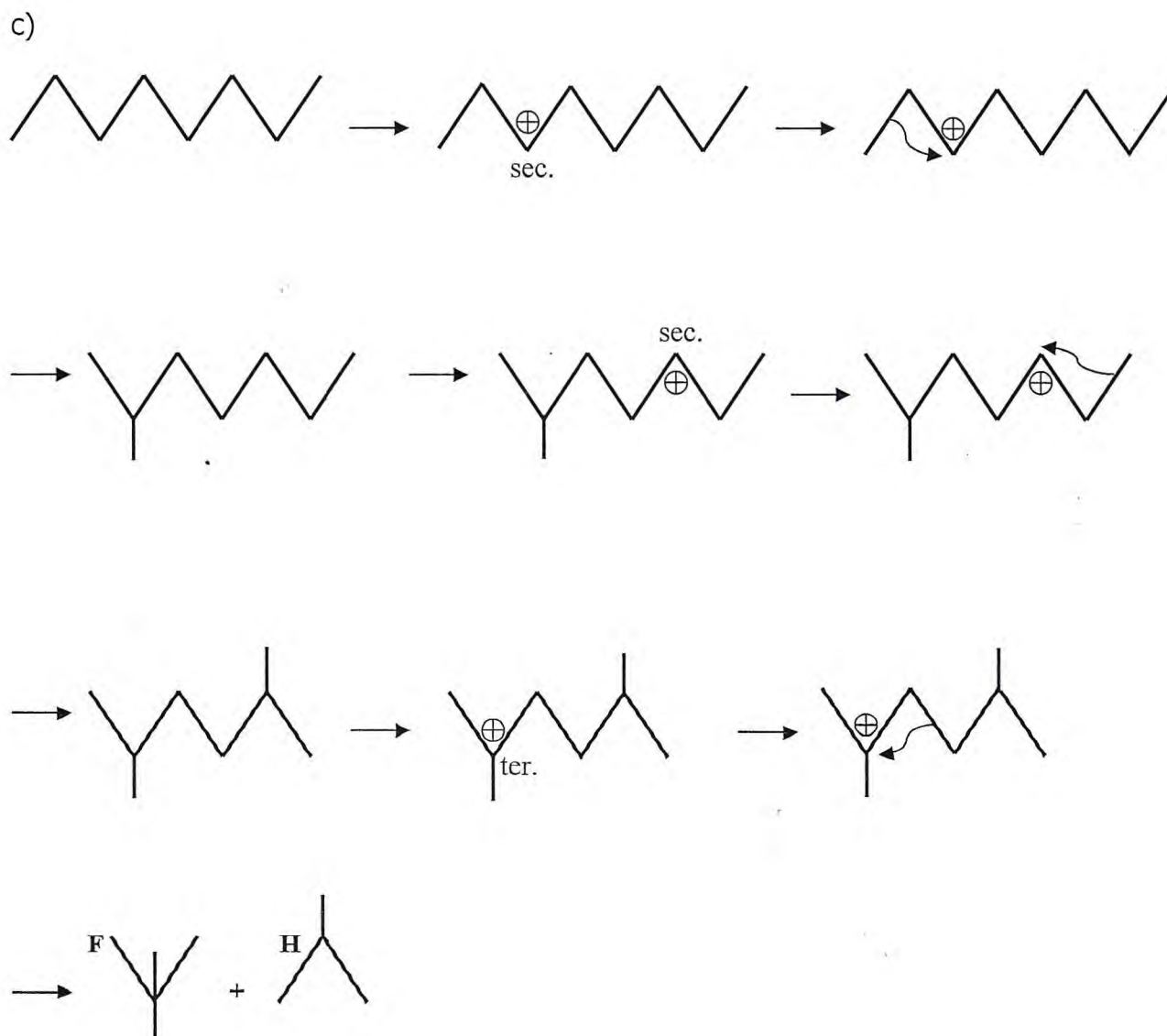


Figura 53 – Mecanismos reacionais de conversão do n-octano em: a) 2,4-dimetilhexano (isômero), b) 2-metilpentano (craqueado), c) isopentano e iso-butano (craqueados), usando o catalisador *Ni/NaX*.

Nas figuras 52 e 53 são mostrados os mecanismos reacionais obtidos usando o catalisador de referência (*Pt/Y*) com 26 % de conversão do n-octano onde se obtém os isômeros de maior rendimento: **A**-(C₈) = 2,3-dimetilhexano com 8,9 % e **B**-(C₈) = 3-metilheptano com 8,1 %. E para o catalisador *Ni/NaX* com 66,8 % de conversão do n-octano onde se obtém os maiores rendimentos para: o isômero **C**-(C₈) = 2,4-dimetilhexano com 7,6 %, e os craqueados **H**-(C₄) = iso-butano com 5,7 %, **F**-(C₅) = isopentano com 6,1 % e **E**-(C₆) = 2-metilpentano com 7,2 %.

8 CONCLUSÕES

As amostras das argilas avaliadas foram identificadas como: vermiculita com fórmula $[(Mg_{2,36}Fe_{0,48}Al_{0,16})(Al_{1,28}Si_{2,72})O_{10}(OH)_2(H_2O)_6Mg]$, contaminada com outras fases como riquiterita, riquiterita férrica, carbonato de cálcio e tremolita; montmorilonita com fórmula $[Ca_{0,2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O]$ contaminada com grafita; nontronita com fórmula $[Na_{0,33}Fe^{+3}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O]$ contaminada com quartzo e tricasilita; caulinita cinza com fórmula $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ contaminada com muscovita; e caulinita branca com fórmula $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$ sem contaminação de outra fase mineral.

É possível ajustar a relação Si/Al por desaluminização de uma argila (no caso caulim) e por reação hidrotérmica com hidróxido de sódio a baixa temperatura (70 °C) sintetizar uma zeólita X. E também direcionar a obtenção de uma zeólita para o tipo X ou A modificando a relação Si/Al da argila por desaluminização ou adição de sílica respectivamente.

A escolha da argila como fonte de aluminossilicato para a obtenção de zeólita deve ser baseada na composição química da mesma, pois alguns substituintes do silício e do alumínio na rede cristalina da argila não formam ligações dispostas tetraedricamente, as quais são à base das zeólitas.

A isomerização do n-octano alcançou uma boa taxa de 72 % porém com uma seletividade favorável ao craqueamento com pouca isomerização, quando o desejável é uma maior reação de isomerização.

De modo geral todos os catalisadores apresentaram seletividade maior para craqueamento exceto para o catalisador de referência, Pt/Y, que apresentou maior isomerização.

A melhor taxa de conversão do n-octano, com valor médio de 66,8 %, foi alcançada usando o catalisador Ni/NaX , porém com uma seletividade favorável ao craqueamento de 58,5% (ou 87,7% em termos relativos), quando o desejável é uma maior reação de isomerização que alcançou apenas 8,3% (ou 12,3% em termos relativos).

Os principais produtos obtidos pela reação de hidroisomerização para o catalisador Ni/NaX são: C-(C₈) = 2,4-dimetilhexano com 7,6 % por isomerização; E-(C₆) = 2-metilpentano com 7,2 %, F-(C₅) = isopentano com 6,1 % e H-(C₄) = isobutano com 5,7 % por craqueamento.

Com os resultados catalíticos obtidos para os catalisadores a base de zeólita X, sintetizada a partir do caulim, pode-se afirmar que estes materiais possuem ótima perspectiva quanto a serem empregados em processos industriais. Para tal, faz-se necessária a realização de testes catalíticos com tempos reacionais mais elevados e com isso verificar sua estabilidade. Ainda é passível de estudo a preparação de catalisadores com novas composições no que se refere aos metais presentes (Ni e Pt).

REFERÊNCIAS

- Abdmeziem, K. e B. Siffert. Synthesis of large crystals of ZSM-5 zeolite from a smectite-type clay material. Applied Clay Science, v.8, p.437-447. 1994.
- Addai-Mensah, J. Enhanced flocculation and dewatering of clay mineral dispersions. Powder Technology, v.179, n.1-2, p.73-70. 2007.
- Afonso, J. C., *et al.* Recuperação de Elementos de Zeólitas Desativadas. Bol. Téc. Petrobras. Rio de Janeiro, p.351 - 365. 2003. (46 (3/4))
- Agger, J. R. M. L. I. C. C. S. P. R. J. A. M. W. Control of zeolite surface nucleation. Molecular Sieves: From Basic Research To Industrial Applications, Pts A And B. 2005.
- Aguado, J., *et al.* Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. Microporous and Mesoporous Materials, v.75, p.41-49. 2004.
- Akashi, M. e T. Akagi. Synthesis and clinical application to drug delivery system of core-corona type polymeric nanospheres. Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan, v.62, n.5, May, p.520-528. 2004.
- Almeida, R. N. H. M. D., *et al.* Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. Química Nova, v.26, n.2, 2002/08, p.208 - 212. 2003.
- Anirudhan, T. S. e M. Ramachandran. Adsorptive removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. Journal of Colloid and Interface Science, v.299, n.1, p.116-124. 2006.
- Azároff, L. V. Elements of x-ray crystallografy. New York: McGraw-Hill Book Company. 1968.
- Bae, M. N., *et al.* Two Anhydrous Zeolite X Crystal Structures, $Mn_{28}Cs_{36}$ -X and $Mn_{21.5}Rb_{49}$ -X. Bull. Korean Chem. Soc., v.22, n.10, p.1081-1088. 2001.
- Bayliss, P. Unit-Cell Determinations of Two-Dimensional Clay Minerals. Powder Diffraction, v.4, n.19. 1989.

Bébon, C., *et al.* Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization. Microporous and Mesoporous Materials, v.53, p.13-20. 2002.

Bilgrami, S. A. Manganese amphiboles from Chikla, Bhandara dist., India. Mineralogical Magazine, v.30, p.633-644. 1955.

Bish, D. L. e R. B. Von Dreele. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. Clays Clay Miner., v.37, p.289-296. 1989.

Bonaccorsi, E., *et al.* Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., p.559-567. 1988.

Boukadir, D., *et al.* Etude de la synthese des zeolites 4A at HS a partir de produits naturels. Annales De Chimie-Science Des Materiaux v.27, n.4, p.1-13. 2002.

Breck, D. W. Zeolites: molecular sieves. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974.

Caglioti, M. J., *et al.* Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nucl. Instrum. Methods, v.3, p.223-228. 1958.

Caputo, D., *et al.* A preliminary investigation on kinetics of zeolite: A crystallisation using optical diagnostics. Materials Chemistry and Physics, v.66, p.120-125. 2000.

Chandrasekhar, S. e P. N. Pramada. Investigation on the synthesis of zeolite NaX from kerala kaolin. Journal of Porous Materials, v.6, n.4, Nov, p.283-297. 1999.

Chen, M. Q., *et al.* Synthesis of grafted polymer particles with unusual form. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, v.23, n.10, Oct, p.2008-2010. 2002.

Clarke, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys. Industrial Minerals, p.21-32. 1980.

Clifton, R. A. Natural and synthetic zeolites. Bureau of Mines. Washington, p.21. 1987. (Information Circular; 9140)

Coelho, A. C. V. e S. P. Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. Quim. Nova, v.30, n.1, p.1282-1294. 2007.

Coppens, M. O. e G. F. Froment. Fractal Aspects In The Catalytic Reforming Of Naphtha. Chemical Engineering Science, v.51, n.10, p.2283-2292. 1996.

Costa Filho, A., *et al.* Análise Geoestatística das fraturas extraídas das imagens do LANSAT-5/TM da região de Santa Luzia, PB. Anais X SBSR. Foz do Iguaçu, 2001. 259-266 p.

Cundy, C. S. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to present time. Chem. Rev., v.103, p.663-701. 2003.

D'espinoze De La Caillerie, J. B. e J. J. Fripiat. "Dealumination" and aluminum intercalation of vermiculite. Clays Clay Miner., v.39, n.3, p.270-280. 1991.

Dana, J. D. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v.1. 1984.

De Moura, C. P. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores a base de argilas pilarizadas com alumínio e alumínio-lantânio úteis a reação de aminação redutiva de aldeídos aromáticos. Universidade Federal do Ceará-Dissertação de mestrado, p.90. 2007.

Del Villar, L. P., *et al.* Argillization processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain): mineralogy, isotopic study and implications for the performance assessment of radwaste geological disposal. Chemical Geology, v.193, n.3-4, p.273-293. 2003.

Dinger, D. Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de Potencial Zeta. Cerâmica Industrial, v.11, n.3, p.23-24. 2006.

Embrapa. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro. 1997.

Frost, R. L., *et al.* Infrared spectroscopic study of potassium and cesium acetate-intercalated kaolinites. Vibrational Spectroscopy, v.26, p.33-42. 2001.

Gates, B. C., *et al.* Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw-Hill. 1979.

Gaultieri, A., *et al.* Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. Phys. Chem. Minerals, v.21, p.191-199. 1997.

Gianneto, P. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Síntese de Zeolitas. Editorial Innovación Tecnológica, p.cap. 2 e 4. 1989.

Giannetto, P. G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica. 1990.

Girão, J. H. S. Síntese, caracterização e propriedade dessecantes de peneiras moleculares obtidas de um caulim contendo ferro isomórfico. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

Glinemann, J., *et al.* Crystal structures of the lowtemperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure. Zeitschrift für Kristallographie, v.198, p.177-212. 1992.

Gomes, C. S. F. Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gubenkian. 1986.

Gopinath, T. R., *et al.* Modelamento geológico da jazida de vermiculita com programa datamine e sua aplicação na exploração, Queimada Nova-Pi. Revista de Geologia, v.16, n.1, p.85-94. 2003.

Grim, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill Book Company. 1968.

Gruner, J., W. The structural relationship of nontronites and montmorillonite. American Mineralogist, v.20, n.7, p.475-483. 1935.

Gu, B. X., *et al.* Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites. Journal of Nuclear Materials, v.291, 2001/05, p.345 - 354. 2001.

Hongping, H., *et al.* Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.60, n.12, p.2853-2859. 2004.

Hunt, J. M., *et al.* Infrared Absorption Spectra of Minerals and Other Inorganic Compounds. Anal. Chemistry, v.22, n.12, p.1478. 1950.

Jeffrey, H., *et al.* Vogel: Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos. 1992.

Jewur, S. S. Química de zeólitas e catálise. Quim. Nova, p.99-105. 1985.

Lajunen, L. H. J. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1992.

Lee, J. W., *et al.* Modeling and Simulation Study on a Naphtha Reforming Unit with a Catalyst Circulation and Regeneration System. Elsevier Science Ltd, v.21, p.S1105-S1110. 1997.

Letaief, S., Elbokl, T.A. e C. Detellier. Reactivity of ionic liquids with kaolinite: Melt intersalation of ethyl pyridinium chloride in an urea-kaolinite pre-intercalate. Journal of Colloid and Interface Science, v.302, p.254–258. 2006.

Lin, D. C., *et al.* Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin. Microporous and Mesoporous Materials, v.70, n.1-3, p.63-70. 2004.

Luna, F. J. e U. Schuchardt. Modificação de zeólitas para uso em catálise. Quim. Nova, v.24, n.26, p.885-892. 2001.

Luz, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. CETEM/CNPq,. Rio de Janeiro, p.35. 1995. (Série Tecnologia Mineral, 68)

Martens, J. A., *et al.* Attempts to retionalize the distribution of hydrocracked products. I quallitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites. Applied Catalysis, v.20, p.239-281. 1986.

Mathieson, A. M. e G. F. Walker. Crystal structure of magnesium-vermiculite. American Mineralogist, v.39, p.231-255. 1954.

Mendes, A. R. e C. Airoidi. Síntese e caracterização do polissilicato lamelar Magadeíta na forma sódica, ácida e intercalada. . 23ª Reunião Anual da SBQ. Poços de Caldas, MG, 2000. p.

Murat, E. A. Syntese of zeolites from thermally activated kaolonite: some observations on nucleation and growth. Clay Minerals, v.27, p.119-130. 1992.

Ocelli, M. L. e P. Ritz. The effects of ions on the properties of calcined rare-earths Y (CREY) zeólitas. Applied Catalysis A: General, v.183, n.1, p.53-59. 1999.

Okumura, F., *et al.* Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectroscopia atômica em cursos de química analítica. Química Nova, v.27, p.832-836. 2004.

Olsen, E. Amphibole: First occurrence in a meteorite Science Magazine, v.156, n.3771, p.61-62. 1967.

Pontes, L. A. M. Reforma Catalítica do n-Octano Visando a Produção de Aromáticos. (Doutorado). UNICAMP, Campinas, 1997. 12 p.

Pope, C. G. Nucleation and growth theory in zeolite synthesis. Microporous and Mesoporous Materials, v.21, p.333-336. 1998.

Qtaitat, M. A. e I. N. Al-Trawneh. Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v.61, p.1519-1523. 2005.

Rayalu, S. S., *et al.* Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. Current Science, v.89, n.12. 2005.

Reed, T. B. e D. W. Breck. Crystalline zeolite. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. Journal of American Chemistry Society, v.78, n.23, p.5972-5977. 1956.

Richardson, S. M. e J. W. Richardson Jr. Crystal structure of a pink muscovite from Archer's Post, Kenya: implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas. American Mineralogist, v.67, p.69-75. 1982.

Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallog., v.22, p.151-152. 1967.

Rosenquist, I. T. Montmorillonite fra Skyrvedalen i Hemsedal. Norsk. Geol. Tidsskr., v.39, p.350-354. 1959.

Santos, P. S. Ciência e tecnologia das argilas. São Paulo: Edgar Blücher Ltda., v.1. 1989.

Schmachtl, M., *et al.* Ultrasonic monitoring of zeolite synthesis in real time. Ultrasonics, v.38, p.809-812. 2000.

Schutz, W. E. E., *et al.* Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions. Clays Clay Miner., v.35, n.4, p.251-261. 1987.

Shepelev, Y. F., *et al.* Ion exchange of Na for Nd in hydrated zeolite NaX. Kristallografiya, v.24, p.469-474. 1979.

Shreve, R. N. e J. A. Brink Jr. Indústrias de Processos Químicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 1977.

Smolin, Y. I., *et al.* The crystal structure of zeolite Na-X in hydrated and dehydrated form. Kristallografiya, v.28, p.72-78. 1983.

Sniart, M. Zeolites. CEH Product Review. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI. 1988.

Souza, Z. S., *et al.* Geology and tectonics of the Boa Vista Basin (Paraíba, northeastern Brazil) and geochemistry of associated Cenozoic tholeiitic magmatism. Journal of South American Earth Sciences, v.18, n.3-4, p.391-405. 2005.

Subramanian, V. e K. Seff. A near zero coordinate sodium ion in dehydrated zeolite 4A, Na₁₂-A. J. Physical Chemistry, v.81, p.2249-2251. 1977.

Suguo, K. Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1980.

Vartuli, J. C., *et al.* Zeolite syntheses using diamines: evidence for in situ directing agent modification. Microporous and Mesoporous Materials, v.38, n.2-3, p.247-254. 2000.

Warzywoda, J., *et al.* Characterization of zeolites A and X grown in low earth orbit. Journal of Crystal Growth, v.220, p.150-160. 2000.

Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics, v.131, p.175-188. 2000.

Wyckoff, R. W. G. The crystal structures of some carbonates of the calcite group. Am. J. Sci., v.50, p.317-360. 1920.

Yang, H. e B. W. Evans. X-ray structure refinements of tremolite at 140 and 295 K: Crystal chemistry and petrologic implications. American Mineralogist, v.81, p.1117-1125. 1996.

Young, R. A. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. J. Appl. Cryst., v.28, p.366-367. 1995.