

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA PERLITA EXPANDIDA

Structural characterization of expanded perlite

Severino H. da Silva Filho¹; Paloma Vinaches¹; Sibebe B. C. Pergher¹.

¹ LABPEMOL, PPGQ/PPGCEM, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Campus Universitário Lagoa Nova, Natal/RN. Email: quimsever@gmail.com

Data do recebimento: 09/04/2017 - Data do aceite: 21/07/2017

RESUMO: Neste trabalho foi realizado um estudo estrutural da perlita expandida, antes e após tratamentos a 600°C e a 800 °C. Foi realizado um estudo de tratamento ácido para valorar a retirada do alumínio, ajudando no controle da relação Si/Al da matéria prima. O material foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de ²⁷Al e ²⁹Si (MAS RMN) e análise textural.

Palavras-chave: Perlita. Mineral. Caracterização. Tratamento ácido.

ABSTRACT: The aim of this work was to carry out a structural study of the expanded perlite before and after treatments at 600°C and 800°C. An acid treatment study was developed to evaluate the aluminum removal, helping to control the Si/Al ratio of the raw material. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), ²⁷Al and ²⁹Si magic angle nuclear magnetic resonance (MAS NMR) and textural analysis.

Keywords: Perlite. Mineral. Characterization. Acid treatment.

Introdução

A perlita é um mineral de origem vulcânica e pode ser encontrada somente em algumas regiões do mundo. (ERDOGAN,

2015; KONG et al., 2016; SCHUMACHER, 2011). A característica que a difere dos demais minerais vulcânicos é a sua capacidade de expandir-se, quando aquecida a altas temperaturas, de quatro a vinte vezes seu

volume original. Quando a perlita moída é aquecida a mais de 900°C, se expande de maneira similar ao milho de pipoca. Este fenômeno se deve a presença de água retida dentro do mineral cru. A água contida na perlita se evapora durante o processo de aquecimento, formando uma infinidade de pequenas bolhas de ar seladas e conectadas entre si. Este fenômeno faz da perlita um produto de baixa densidade com excelentes propriedades físicas, como por exemplo, o ponto de fusão (1085-1250°C), calor específico (0,20cal/g.°C), massa específica aparente (80-100 kg/m³) e umidade (<0,5%). Quimicamente a perlita é essencialmente um aluminossilicato amorfo.

A literatura apresenta várias aplicações deste material. Dentre os muitos trabalhos, destaca-se o uso de perlita expandida para a remoção de íons, como cádmio, níquel ou zinco. (SILBER et al., 2012; TORAB-MOSTAEDI et al., 2010). Por exemplo, empregou-se a equação de Langmuir para o cálculo da capacidade máxima de adsorção resultando 1,79 mg Cd(II)/g de perlita e 2,24 mg Ni(II)/g de perlita. Neste sentido, um tipo de adsorção mais importante foi o emprego da perlita expandida como adsorvente de radionúclídeos. (AKKAYA, 2013). Também foi empregada para a obtenção de nanopartículas magnéticas de FeCl₂/FeCl₃ que, posteriormente, foram empregadas para adsorção de corante verde malaquita. (HEYDARTAEMEH et al., 2014). Neste artigo foi encontrado um máximo de adsorção do corante de cerca de 77% a temperatura ambiente. Utilizaram-se resíduos de perlita expandida como novo aditivo cementício pozolânico, mostrando que é um bom material para a indústria de construção. (KOTWICA et al., 2017). Dois últimos exemplos de aplicação da perlita expandida são o uso em degradação fotocatalítica (WANG et al., 2015) e como suporte de enzimas. (RODRIGUEZ et al., 2017). Em quanto à degradação foto-

catalítica, foi demonstrado que a razão de B/Ti ideal depositada é de 0,57, atingindo uma porcentagem de 94% de degradação.

Em virtude de ser um material quimicamente interessante para outras aplicações como, por exemplo, na síntese de Peneiras Moleculares e na literatura ainda pouco caracterizado, o objetivo deste trabalho é a avaliação das propriedades estruturais da perlita para serem propostas novas aplicações.

Material e Métodos

A perlita empregada neste estudo é uma perlita expandida (tratada a 900°C) de origem argentina, comercializada pela empresa Schumacher Insumos (empresa do Rio Grande do Sul, Brasil). Este material foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) D2 Phaser da Bruker com detector Lynxeye e radiação Cu. A fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada num aparelho da Bruker, S2 Ranger, com radiação de Pd, ânodo de Ag, e detector XFlash® Silicon Drift. A potência máxima é de 50 W, a voltagem máxima, de 50 kV, e a intensidade máxima, de 2 mA. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento de modelo da Hitachi TM3000 tabletop. A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro da marca Perkim Elmer, modelo Spectrum 65, com passo 1 cm⁻¹, na faixa de 550 a 4000nm. Para a caracterização com a técnica de ressonância magnética nuclear de sólido de ²⁷Al e ²⁹Si (MAS RMN) foi empregado um espectrômetro da Bruker, modelo AV400; para ²⁹Si a uma velocidade de fiação de 5 kHz a 79,459 MHz com um impulso de 55° de 3,5 μs, tempo de repetição de 180 s e referenciado com tetrametilsilano. Em quanto ao espectro de RMN de sólido de ²⁷Al, a velocidade de fiação selecionada foi de 10 kHz e o impulso foi de 9° de 0,5 μs com um tempo de repetição de 1 s e referenciado

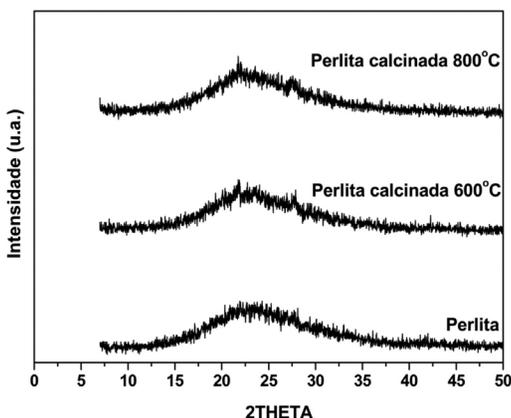
com $Al^{+3}(H_2O)^6$). Finalmente, a análise textural foi realizada em um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, com atmosfera de nitrogênio a 77K e pré-tratamento a temperatura de 200°C por 8h.

Todas as amostras foram submetidas a um tratamento com HNO_3 , realizado variando o tempo (1-6h), a temperatura de 90°C e as concentrações do ácido 1, 2 e 4 mol/L. O intuito destes testes era avaliar a lixiviação do Al e desta forma variar a composição química da perlita. A nomenclatura usada nestes ensaios foi PEcTt, onde c = 1, 2 ou 4 mol/L; T= 90°C e t= 1, 2, 3, 4, 5 e 6h.

Resultados e Discussão

O difratograma de raios-X da perlita, apresentado na Figura 1, apresenta características de material amorfo. Pode-se observar que a perlita manteve-se amorfa mesmo após a calcinação a temperaturas de 600 e 800°C.

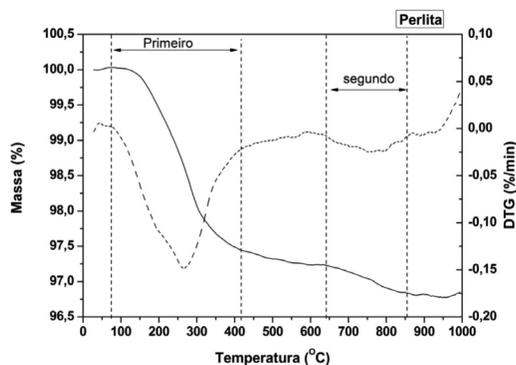
Figura 1 - Difratogramas de raios-X da perlita sem calcinar e calcinada a 600 e 800°C.



As análises termogravimétricas (Figura 2) apresentaram uma curva termogravimétrica da perlita com dois eventos: um primeiro evento o qual ocorre entre 109°C e 419°C, representando uma perda de massa provavelmente de água e um segundo evento 657°C

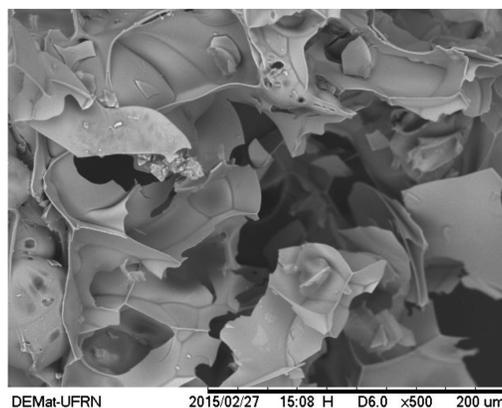
a 870°C que poderia referir-se a uma transformação de fase de algum dos elementos da perlita ou desidroxilação de estruturas.

Figura 2 - Curva termogravimétrica da perlita.



A morfologia da perlita expandida, observada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) apresenta um material com característica lamelar.

Figura 3 - Micrografia da perlita expandida obtida por microscopia eletrônica de varredura.



A composição química da perlita expandida é apresentada na Tabela 1, confirmando que o material é composto, basicamente, de silício e alumínio, contendo outros elementos onde se destaca o potássio e o ferro. A presença dos elementos de potássio, ferro, cálcio, sódio e manganês podem estar associados a cátions compensadores de carga.

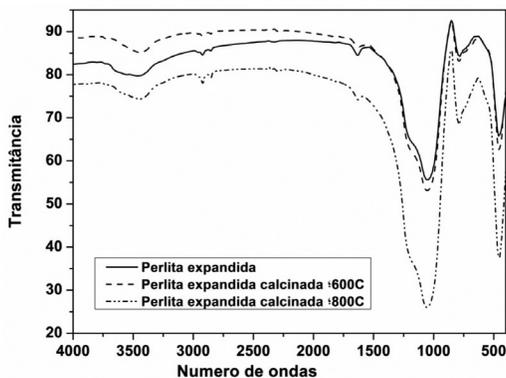
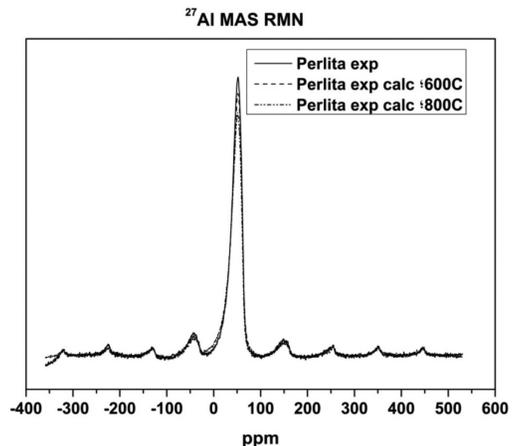
Tabela 1 - Composição química da perlita expandida.

Óxido	Perlita (%)	Calcinação a 600°C (%)	Calcinação a 800°C (%)
SiO	73,59	73,79	76,30
Al ₂ O	14,88	14,68	15,01
K ₂ O	5,97	6,10	6,35
Fe ₂ O	1,25	1,14	1,15
Na ₂ O	2,60	2,40	<0,01
CaO	0,77	0,84	0,83
MgO	0,60	0,60	<0,01
Cl	0,16	0,19	0,15
SO ₃	0,08	0,11	0,10
MnO	0,06	0,06	0,07
ZnO	0,01	0,01	0,01

Os espectros na região do infravermelho das amostras da perlita expandida e calcinadas a temperaturas a 600°C e 800°C apresentaram bandas características de materiais silicoaluminosos. Os espectros aparecem na Figura 4 e a asiguação das bandas encontra-se na Tabela 2 (HINCAPIE et al., 2004).

Tabela 2 - Numero de onda e modos vibracionais das bandas do espectro da região do infravermelho da perlita expandida, calcinada a 600°C e calcinada a 800°C.

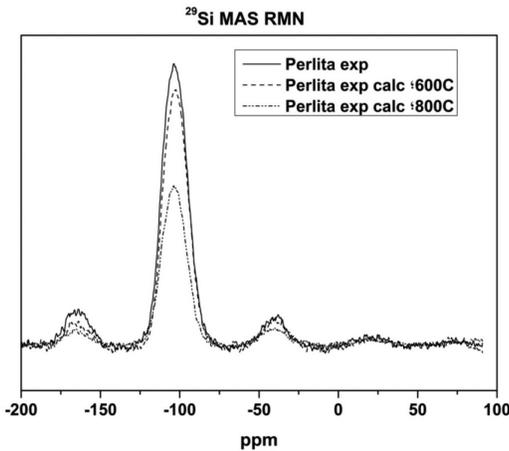
ν Perlita (cm ⁻¹)	ν PCal600 (cm ⁻¹)	ν PCal800 (cm ⁻¹)	Atribuição
3453	3453	3453	estiramento dos -OH
2958	2958	2955	
2923	2926	2918	estiramento -CH
2852	2848	2848	
1055	1050	1054	estiramento assimétrico e deformação interna Si-OH e Si-O
854	854	856	estiramento simétrico externo Si-O-Si
788	788	788	estiramento simétrico externo Si-O-Al
634	634	630	estiramento assimétrico interno Si-O-Al
451	454	454	flexão de T-O-T

Figura 4 - Infravermelho da perlita expandida e calcinada a 600°C e 800°C.**Figura 5** - ²⁷Al MAS RMN da perlita expandida e calcinada a 600°C e 800°C.

Os espectros obtidos na avaliação de MAS RMN de ²⁷Al das amostras de perlita expandida e calcinadas a temperaturas a 600°C e 800°C estão apresentadas na Figura 5 e observa-se nitidamente presença do alumínio tetraédrico. (GONZALES; ARROYO, 2001). As três amostras apresentaram o mesmo deslocamento químico (52,4 ppm), enquanto que as intensidades foram diferentes para as amostras da perlita expandida e calcinadas a 600°C e 800°C.

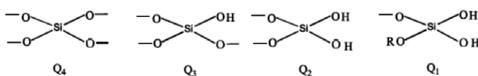
Os espectros obtidos na amostra de MAS RMN de ²⁹Si das amostras de perlita expandida e calcinadas a temperaturas a 600°C e 800°C apresentados na Figura 6.

Figura 6 - ²⁹Si MAS RMN da perlita expandida e calcinada a 600°C e 800°C.



Os silícios presentes estão na região de deslocamento químico Q³(~-100ppm), o que pode ser ilustrado na Figura 7. (GONZALES; ARROYO, 2001). O deslocamento químico Q³ significa que o átomo de silício está interligado com três átomos de oxigênio e um grupo de OH (Nassar *et al*, 2002).

Figura 7- Deslocamentos químicos possíveis (Q¹, Q², Q³ e Q⁴).



A Figura 8 apresenta a isoterma de adsorção da perlita expandida, a qual evidencia que é do tipo II, característica de materiais sólidos **não porosos e com pequena** macroporosidade. Após aplicar o método de Rouquerol (ROUQUEROL *et al.*,1999), obtemos os resultados: superfície externa =2m²/g, %Error=0,7 e o ponto B=0,112 de p/p^o.

Figura 8 - Isoterma de adsorção da perlita expandida.

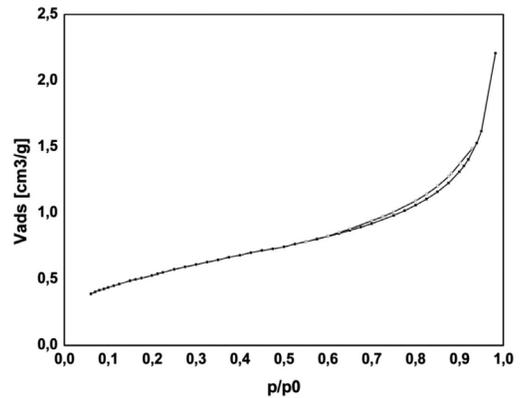


Tabela 3 - Resultados de fluorescência de raios-X.

Amostras	Concentração do Al ₂ O ₃ (%)	Relação Si / Al
PE1M90°1H	14,53	4,32
PE2M90°1H	14,62	4,31
PE4M90°1H	14,78	4,24
PE1M90°2H	14,51	4,36
PE2M90°2H	14,67	4,28
PE4M90°2H	14,57	4,34
PE1M90°3H	14,61	4,32
PE2M90°3H	14,60	4,31
PE4M90°3H	14,74	4,27
PE1M90°4H	14,90	4,35
PE2M90°4H	14,64	4,32
PE4M90°4H	14,50	4,35
PE1M90°5H	14,57	4,34
PE2M90°5H	14,75	4,39
PE4M90°5H	14,41	4,39
PE1M90°6H	14,61	4,32
PE2M90°6H	14,52	4,36
PE4M90°6H	14,61	4,32

As amostras obtidas, depois dos tratamentos ácidos, foram analisadas por FRX, observando variações na concentração do alumínio. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3. A vista destes resultados é observada a grande estabilidade da perlita a tratamentos ácidos e a temperatura, com pequena lixiviação de alumínio.

Considerações Finais

A perlita é um material amorfo com composição fundamentalmente de aluminossilicato. A identificação de bandas T-O-T mediante a técnica de espectroscopia

de infravermelho faz que seja intuída a presença de tetraedros. Mediante a técnica de ressonância magnética de sólidos, é possível saber que o Si está presente na forma de Q^3 e Q^4 e que o alumínio se encontra na forma tetraédrica, o qual resultaria interessante para a síntese de peneiras moleculares. O resultado termogravimétrico aponta à existência de uma quantidade importante de água na estrutura. Finalmente, o tratamento ácido e temperatura demonstram a grande estabilidade da perlita a ataque com ácido nítrico a temperatura de 90°C , lixiviando uma pequena quantidade de Al o que poderia ajudar no controle da relação Si/Al da matéria prima.

REFERÊNCIAS

- AKKAYA, R. Effects of pH, concentration and temperature on radionuclides sorption onto polyhydroxyethyl methacrylate-expanded perlite composite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 351-355, 2013.
- ERDOGAN, S. T. Properties of ground perlite geopolymer mortars. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, 2015.
- GONZALES, A. M.; ARROYO, P. A. Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas beta modificadas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 6, p. 1407-1414, 2001.
- HEYDARTAEMEH, M. R.; ARDEJANI, F. D.; BADII, K.; SHABANI, K. S.; MOUSAVI, S. E. $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ perlite nanoparticles as a novel magnetic material for adsorption of green malachite dye. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, p. 3383-3392, 2014.
- HINCAPIE, B. O.; GARCES, L. J.; ZHANG, Q.; SACCO, A.; SUIB, S. L. Synthesis of mordenite nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 67, p. 19-26, 2004.
- KOTWICA, Ł.; PICHOR, W.; KAPELUSZNA, E.; ROZYCKA, A. Utilization of waste expanded perlite as new effective supplementary cementitious material. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1344-1352, 2017.
- KONG, X.; ZHONG, Y.; RONG, X.; MIN, C.; QI, C. Building energy storage panel based on paraffin/expanded perlite: preparation and thermal performance study. **Materials**, v. 9, p. 70, 2016.
- NASSAR, E. N.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 1, p. 27-31, 2002.
- RODRIGUEZ, J.; SORIA, F.; GERONAZZO, H.; DESTEFANIS, H. Modification and characterization of natural aluminosilicates, expanded perlite, and its application to immobilize α -amylase from *A. oryzae*. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, in press, 2017.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL.; J. SING, K. **Adsorption by powders and porous solids**. Principles, methodology and applications. Academic Press, 1999.

SILBER, A.; BAR-YOSEF, B.; SURYANO, S.; LEVKOVITCH, I. Zinc adsorption by perlite: Effects of pH, strength, temperature, and pre-use as growth substrate. **Geoderma**, v. 170, p. 159-167, 2012.

SCHUMACHER INSUMOS. Disponível em: <<http://www.schumacherinsumos.com.br/malha.htm>> Acesso em: 04 abr. 2017.

TORAB-MOSTAEDI, M.; GHASSABZADEH, H.; GHANNADI-MARAGHEH, M.; AHMADI, S. J.; TAHERI, H. Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p. 299-308, 2010.

WANG, X.; WANG, W.; WANG, X.; ZHANG, J.; GU, Z.; ZHOU, L.; ZHAO, J. Enhanced visible light photocatalytic activity of a floating photocatalyst based on B–N-codoped TiO₂ grafted on expanded perlite. **RSC Advances**, v. 5, p. 41385-41392, 2015.

