

Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita

(Aging effect of reaction mixture constituted of Amazon kaolin waste on faujasite zeolite synthesis)

A. Á. B. Maia¹, M. S. Alves¹, R. S. Angélica², R. de F. Neves²

¹Faculdade de Engenharia Industrial,

Universidade Federal do Pará, Abaetetuba, PA 68440-000

²Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA 66075-750

Resumo

A etapa de pré-cristalização (envelhecimento) foi introduzida no processo de síntese da zeólita tipo faujasita. Nessa síntese, um resíduo caulínico proveniente da região amazônica foi utilizado como fonte de Si e Al, já que o mesmo foi constituído principalmente por caulinita. O processo de síntese ocorreu em três etapas: 1) tratamento térmico do resíduo de caulim a 700 °C/2 h; 2) pré-cristalização da mistura reacional por 24 h à temperatura ambiente; e 3) processo hidrotermal a 90 °C por 1 a 10 h. A caracterização do material de partida, material pré-cristalizado e produtos de síntese foi feita por meio de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise química. Os resultados confirmaram que o resíduo de caulim foi constituído principalmente por caulinita, o material obtido por meio da pré-cristalização foi amorfo e a formação da zeólita faujasita iniciou-se a partir de 5 h de síntese. A partir do tempo de 8 h de cristalização, a zeólita faujasita apresentou maior grau de ordem estrutural, porém zeólita P também foi formada. **Palavras-chave:** resíduo caulínico, pré-cristalização, zeólita faujasita.

Abstract

The pre-crystallization step (aging) was introduced in the faujasite synthesis process. In this synthesis, the kaolin waste from the Amazon region was used as Al and Si source, since it was composed primarily of kaolinite. The synthesis process followed three steps: 1) thermal treatment of kaolin waste at 700 °C/2 h; 2) pre-crystallization of reaction mixture for 24 h at room temperature; and (3) hydrothermal process at 90 °C for 1 to 10 h. The starting material, pre-crystallized material and synthesized products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and chemical analysis. The results confirmed that kaolin waste was composed primarily of kaolinite, the material obtained by pre-crystallization was amorphous, and the zeolite faujasite formation started at 5 h of synthesis. Zeolite faujasite had high structural order from the synthesis time of 8 h, however zeolite P was also formed.

Keywords: kaolin waste, pre-crystallization, faujasite zeolite.

INTRODUÇÃO

No processo de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, um resíduo volumoso é gerado, em grande escala, e armazenado em imensas lagoas de sedimentação. Esse resíduo é constituído principalmente por caulinita, ou seja, é o próprio caulim, mas com granulometria inadequada para a finalidade descrita. Assim, a problemática maior desse processo é a construção das lagoas de sedimentação, já que as mesmas ocupam grandes áreas, além dos custos elevados para sua construção e manutenção. No entanto, esse resíduo, devido à sua composição mineralógica, tem sido usado como material de partida na síntese de zeólitas, como as fases A de Na, K, Ca e Mg [1-5], sodalita [6, 7], tipo faujasita [8], fase P de Na [9] e analcima [10]. Zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos hidratados, do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, com arranjo estrutural que apresenta cavidades e canais interconectados, com a presença de íons

de compensação, como Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺, e moléculas de H₂O [11]. As zeólitas são comercialmente interessantes devido às suas propriedades, como: capacidade de adsorção e de troca catiônica, catálise e estabilidade térmica em meio ácido [12]. A faujasita é um tipo de zeólita natural, porém como é um mineral difícil de encontrar, e por apresentar características industriais importantes, o interesse por sua síntese vem aumentando [13]. Uma propriedade importante a ser destacada é a sua elevada eficiência nos processos de catálise, pois esta zeólita apresenta elevada capacidade adsorptiva (desde a atividade altamente hidrofóbica até mesmo altamente hidrofílicas) e elevada área de superfície específica, além de apresentar dimensões de cavidades e canais adequadas para a maioria das moléculas utilizada na indústria como matéria-prima [14]. Na família faujasita, existem dois tipos de zeólitas isoestruturais: X e Y. A diferença entre as mesmas encontra-se na relação Si/Al. A zeólita X apresenta relação proporcional em uma faixa de

1,0 a 1,5 de Si/Al; caso essa relação seja maior que esses valores (até 3), tem-se a zeólita Y [15]. Em [8] foi estudada a síntese da zeólita tipo faujasita, a partir do resíduo citado acima, e através de difratometria de raios X observou-se obtenção da fase NaY [8].

Na síntese de zeólitas a partir de caulim, o processo se inicia com o tratamento térmico do caulim, para obtenção do metacaulim (etapa 1). Após essa etapa, o metacaulim tratado com uma solução de hidróxido de sódio é convertido em zeólitas aproximadamente a 100 °C (etapa 2) para zeólitas que apresentam estrutura com baixa sílica (Si/Al=1), enquanto que para zeólita de elevada sílica (Si/Al>1), além de metacaulim e hidróxido de sódio, deve ser adicionada outra fonte de sílica [11]. Para otimizar o processo de síntese de zeólitas, uma etapa denominada como pré-cristalização ou envelhecimento é inserida entre as etapas 1 e 2. Na pré-cristalização, a mistura reacional é agitada por um determinado tempo, à temperatura ambiente ou em temperaturas diferentes dessa. O envelhecimento é importante para garantir a pureza da fase que se deseja, além de desempenhar uma função importante no controle do tamanho dos cristais da síntese [16]. Assim, o envelhecimento da mistura reacional influencia na nucleação e cristalização das zeólitas, já que se aumenta a taxa de nucleação, reduz o período de indução e a duração da cristalização, e o tamanho dos cristais é reduzido e se aumenta a quantidade desses [17].

Desta forma, o presente trabalho pretendeu otimizar o tempo de síntese para a zeólita faujasita, através da utilização do resíduo de caulim do Capim como matéria-prima, por meio da etapa de envelhecimento da mistura reacional. As condições de síntese utilizadas foram as mesmas descritas em [8]. Além disso, o resíduo apresenta um valor monetário baixo em relação ao próprio caulim, minimizando assim o custo de tal processo. Adicionalmente, sua utilização resulta na minimização de problemas ambientais relacionados ao armazenamento do resíduo do caulim e redução de custos para indústria em relação à estrutura física criada para armazená-lo. O resíduo de caulim utilizado como material de partida da síntese foi proveniente da região do Capim, estado do Pará, doado por uma indústria que processa o caulim.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais: para síntese da zeólita faujasita foram utilizados como materiais de partida o resíduo de caulim da região do Capim/Pará, como fonte de Al e Si, o hidróxido de sódio (NaOH, Synth), como fonte de sódio, e o metassilicato de sódio penta-hidratado ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Casa da Química), como fonte secundária de silício.

Tratamento do resíduo: primeiramente o resíduo de caulim passou por um processo de secagem em uma estufa (De Leo) a 100 °C por 4 h. Depois de seco, ocorreu o quarteamento do material e posteriormente a amostra selecionada foi pulverizada em gral de ágata. Para produzir uma metacaulinita reativa na síntese da zeólita tipo faujasita,

o material caulínico passou por um tratamento térmico a 700 °C, durante 2 h, em um forno mufla (Jung, LF0312). Esses parâmetros, temperatura e tempo, foram os mais indicados para esse resíduo caulínico quando se espera uma metacaulinita com elevado teor de Al na coordenação tetraédrica [3]. Para a caracterização do resíduo de caulim e do metacaulim, utilizaram-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX), por meio de um difratômetro (PANalytical, X'Pert Pro MPD, PW 3040/60) com goniômetro PW3050/60 (teta/teta) e com tubo de raios X de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), e microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio de um microscópio Zeiss, LEO 1430. A análise química e perda ao fogo (calcinação da amostra para determinar a quantidade de material volátil) do resíduo foram realizadas pela empresa ACME Analíticas Laboratórios, para confirmar alguns dados de DRX.

Processo de síntese: para o processo de síntese, mantiveram-se constantes as quantidades de materiais de partida, a temperatura e o tempo de envelhecimento e também a temperatura de síntese, e variou-se apenas o tempo de cristalização na estufa. Os dados relacionados às massas utilizadas dos materiais de partida para síntese da zeólita tipo faujasita, assim como a temperatura de cristalização, foram baseados na pesquisa [8], na qual foram usados o resíduo do caulim calcinado, o hidróxido de sódio e metassilicato de sódio penta-hidratado para a produção dessa zeólita. As massas usadas foram 2,53 g de metacaulim, 1,569 g de NaOH e 4,157 g de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a temperatura foi 90 °C. Assim, na etapa de síntese, primeiramente ocorreu o envelhecimento da mistura reacional, em que os materiais de partida foram transferidos para um copo de teflon de 50 mL, juntamente com 25 mL de água. O envelhecimento dessa mistura reacional ocorreu em um agitador tipo orbital (Warmnest) por 24 h à temperatura ambiente e velocidade de rotação de 100 rpm. Após o processo de envelhecimento, os copos de teflon foram inseridos na outra parte do reator, de aço inoxidável, para direcioná-los à estufa. Assim, a mistura reacional envelhecida foi levada à síntese em uma estufa a 90 °C e tempos de permanência do reator na mesma de 1, 2, 4, 5, 6, 8 e 10 h. As sínteses foram realizadas em duplicatas e os produtos foram caracterizados por meio de DRX e MEV, com os mesmos equipamentos descritos para o material de partida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Materiais de partida

Por meio da difratometria de raios X (DRX) foi confirmado que o resíduo de caulim da região do Capim foi constituído principalmente por caulinita (Fig. 1). A caulinita presente nesse resíduo apresentou elevado grau de ordem estrutural, característica observada pela intensidade dos picos desse argilomineral. No difratograma de raios X do metacaulim (Fig. 1), pôde-se observar que ocorreu transformação da caulinita para metacaulinita, pelo qual resultou no rompimento de sua estrutura, como se pode

verificar pela inexistência de picos da caulinita. A calcinação implicou na desidroxilação da caulinita resultando em

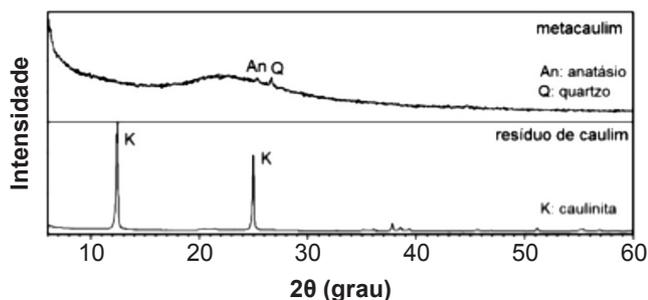


Figura 1: Difratoogramas de raios X do resíduo de caulim e metacaulim.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of kaolin waste and metakaolin.]

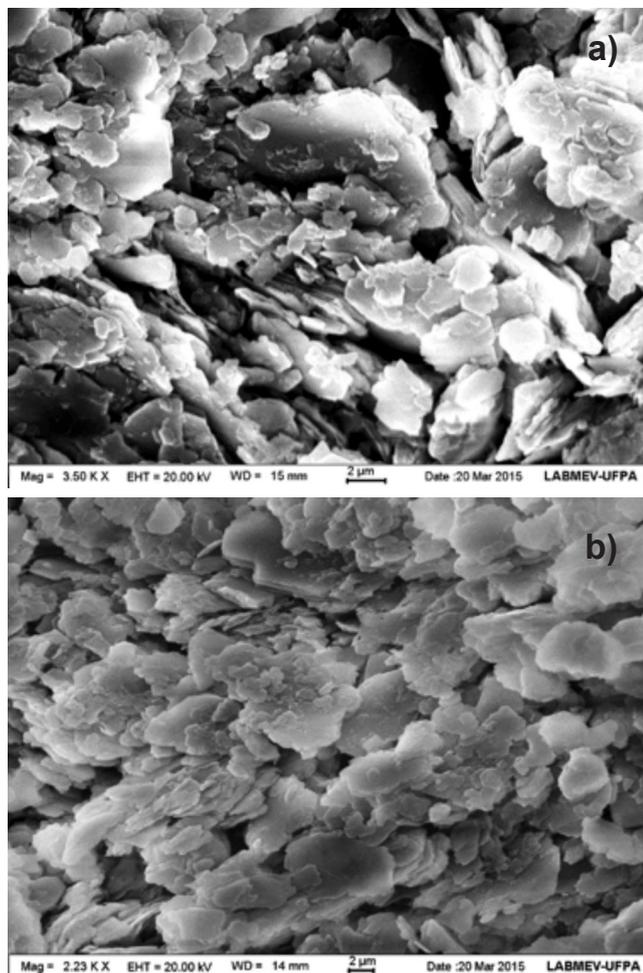


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo do caulim (a) e do metacaulim (b).

[Figure 2: SEM micrographs of kaolin waste (a) and metakaolin (b).]

mudança na rede dos átomos de alumínio, que passaram a ter número de coordenação 4 e 5 e, assim, o alumínio octaédrico passou para tetraédrico, transformando em um material amorfo reativo adequado [3, 11]. No difratograma do metacaulim, picos de impurezas mineralógicas, como anatásio e quartzo foram observados. Esses minerais são geralmente encontrados em amostras de caulim do estado do Pará, porém não foram observados no difratograma do resíduo de caulim devido à baixa concentração dos mesmos em relação à caulinita.

A Fig. 2 apresenta micrografias do material de partida e seu produto após tratamento térmico, analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o resíduo de caulim (Fig. 2a) foi possível perceber que este material foi principalmente constituído por diversas partículas aglomeradas, formadas por cristais pseudo-hexagonais, empilhados, que são características típicas da caulinita. Em relação a Fig. 2b, foi possível observar que o material resultante do processo de calcinação, que segundo DRX se trata de metacaulinita, foi formado por partículas aglomeradas, nas quais foi mantida a morfologia pseudo-hexagonal.

A análise química do resíduo de caulim da região do Capim é mostrada na Tabela I, com a perda ao fogo (PF) também expressa. Foi possível notar o alto teor de óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) no resíduo de caulim. Considerando-se a composição teórica da caulinita como 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O [18], a amostra de resíduo de caulim pode ser considerada como formada essencialmente por caulinita, já que esses valores foram próximos. Assim, a análise química confirmou que o resíduo foi constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, como mostrado por meio de DRX e MEV. A quantidade de SiO_2 presente no caulim tem relação direta com a caulinita e o quartzo. Outros óxidos encontrados no resíduo de caulim, dentre esses o TiO_2 (que está relacionado ao anatásio), também podem ser denominados como impurezas mineralógicas.

Processo de síntese

A Fig. 3 apresenta os difratogramas do produto obtido, a partir da mistura reacional envelhecida (0 h), e dos materiais que passaram pelo processo hidrotérmico, nos diferentes tempos estudados. Para o produto obtido a partir da solução envelhecida, não foram encontrados picos característicos de materiais zeolíticos, porém foi possível observar uma destacada elevação do *background*, mostrando assim a presença de material não cristalino. Esse difratograma também mostrou a presença dos picos dos minerais

Tabela I - Composição química (% em massa) do resíduo de caulim.

[Table I - Chemical composition (wt%) of the kaolin waste.]

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	PF
46,11	38,27	0,57	0,35	<0,01	0,02	0,05	0,14	14,46

acessórios, quartzo e anatásio, que foram encontrados no material de partida, resíduo de caulim. Dessa forma, durante a etapa de envelhecimento, nenhum material cristalino foi produzido. Esse resultado era esperado, pois durante esse processo ocorreu uma reorganização química e estrutural [19], que não favoreceu a formação de uma estrutura cristalina. Contudo, essa etapa mostrou-se importante, pois provavelmente resultou na diminuição do tempo de síntese [19-21]. Os tempos de 1, 2 e 4 h de síntese não favoreceram a formação da zeólita faujasita. No tempo de 5 h, observou-se o início da formação da faujasita, com a presença apenas de seu pico principal em $6,2^\circ/14,16 \text{ \AA}$ ($2\theta/d$) em intensidade muito baixa. A formação desse material zeolítico, com a presença de seus outros picos ($6,2^\circ/14,16 \text{ \AA}$, $15,6^\circ/5,69 \text{ \AA}$, $23,5^\circ/3,79 \text{ \AA}$, $26,8^\circ/3,32 \text{ \AA}$ e $31,1^\circ/2,87 \text{ \AA}$), ocorreu a partir de 6 h de síntese, porém após esse tempo, 8 e 10 h, ocorreu também a formação da zeólita P. Os difratogramas para esses materiais sintetizados em 8 e 10 h também mostraram que a fase majoritária foi a faujasita. Para o tempo de 10 h, foi observada a elevação do pico principal da faujasita, mostrando provavelmente que maiores tempos de síntese favoreceu a cristalização desse material zeolítico.

A etapa de envelhecimento na síntese de zeólitas aumenta o grau de ordem estrutural desses materiais, se condições favoráveis nos experimentos forem selecionadas [22]. Assim, no caso do presente trabalho, provavelmente as condições usadas na etapa de envelhecimento contribuíram para o aumento do grau de ordem estrutural da zeólita faujasita e para formação de uma fase secundária, no caso a zeólita P. Deste modo, verificou-se através desses resultados que, com a etapa de envelhecimento da mistura reacional, o tempo de síntese da faujasita foi diminuído, já que a mesma, anteriormente, foi produzida em 48 h, na mesma temperatura de 90°C e sem ser submetida à etapa de envelhecimento [8]. Os picos da zeólita faujasita encontrados nas amostras desse

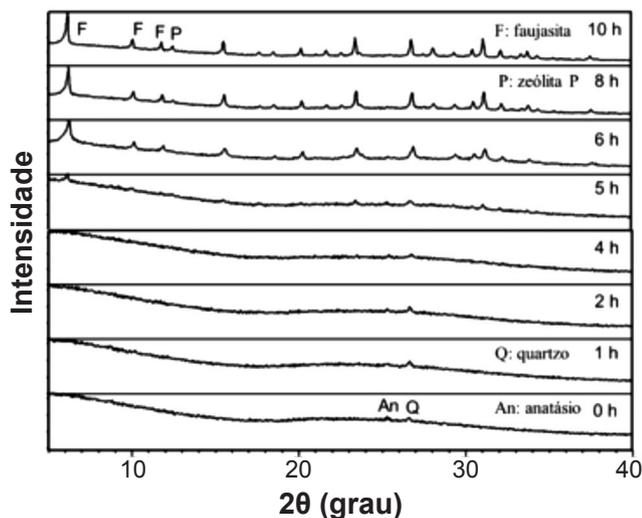


Figura 3: Difratogramas de raios X do produto obtido a partir da mistura reacional envelhecida (0 h) e dos produtos sintetizados nos tempos 1 a 10 h.

[Figure 3: XRD patterns of product obtained from aging reaction mixture (0 h) and products synthesized in times of 1 to 10 h.]

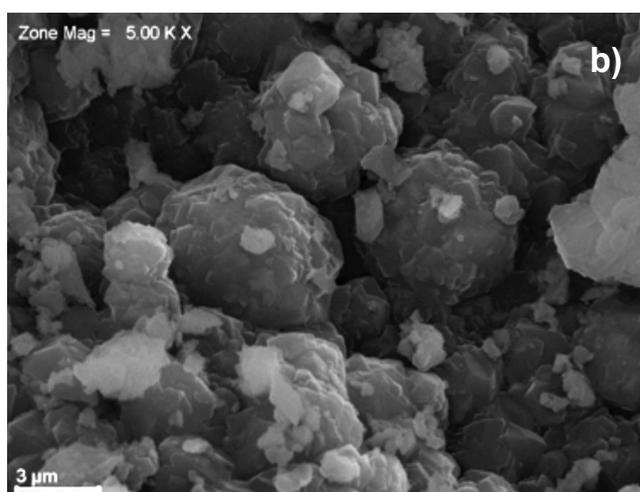
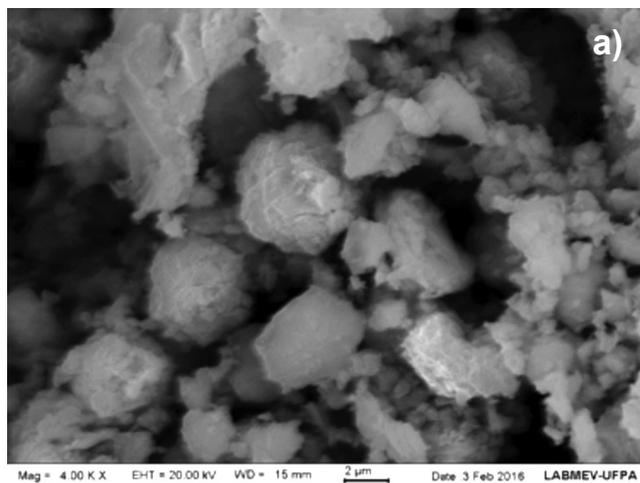


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos produtos sintetizados em: (a) 8 h; e (b) 10 h.

[Figure 4: SEM micrographs of the products synthesized at: (a) 8h; and (b) 10 h.]

trabalho, com valores para $2\theta/d$ mencionados anteriormente, foram valores padrões para zeólita NaY [13]. Dessa forma, provavelmente a fase faujasita formada foi a Y. As imagens de MEV dos produtos formados em 8 e 10 h de síntese são ilustrada nas Figs. 4a e 4b, respectivamente. Foi possível verificar a presença de cristais de morfologia bipiramidal, característicos da zeólita faujasita, como encontrado em [8].

CONCLUSÕES

A zeólita faujasita foi produzida partindo-se do resíduo do caulim, por meio da etapa de envelhecimento da mistura reacional, a partir de 6 h de síntese. Em 5 h, observou-se o início da cristalização da faujasita. O tempo de 24 h de agitação, na etapa de envelhecimento da mistura reacional produziu uma mistura reativa, já que essa etapa contribuiu para diminuição do tempo de cristalização da faujasita. Em 10 h de síntese, a zeólita faujasita foi produzida com o grau de ordem estrutural maior que os tempos de 6 e 8 h, mostrando que o aumento do tempo contribuiu para a cristalização dessa zeólita. Para os tempos de 8 e 10 h de

síntese, além da faujasita, zeólita P também foi formada, mas em menor quantidade. Assim, as condições usadas na etapa de envelhecimento da mistura reacional com 24 h de agitação, temperatura ambiente e velocidade de 10 rpm pode, provavelmente, ter colaborado para essa transição de fases entre as zeólitas.

REFERÊNCIAS

- [1] A.A.B. Maia, E. Saldanha, R.S. Angélica, C.A.G. Souza, R.F. Neves, *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 319.
- [2] A.A.B. Maia, R.S. Angélica, R.F. Neves, *Clay Miner.* **46** (2011) 127.
- [3] A.A.B. Maia, C. Straub, K. Saalwaechter, R.F. Neves, R.S. Angélica, H. Pöllmann, *Appl. Clay Sci.* **87** (2014) 189.
- [4] A.A.B. Maia, R.F. Neves, R.S. Angélica, H. Pöllmann, *Appl. Clay Sci.* **108** (2015) 55.
- [5] S.H. Silva Filho, L. Bieseki, A.R. Silva, A.A.B. Maia, R.A.S. San Gil, S.B.C. Pergher, *Cerâmica* **61**, 360 (2015) 409.
- [6] A.A.B. Maia, R.F. Neves, R.S. Angélica, H. Pöllmann, *Clay Miner.* **50** (2015) 663.
- [7] S.P.A. Paz, R.S. Angélica, R.F. Neves, *Quím. Nova* **33** (2010) 579.
- [8] E.A. Hildebrando, R.S. Angélica, R.F. Neves, F.R. Valenzuela-Diaz, *Cerâmica* **58**, 348 (2012) 453.
- [9] E.A. Hildebrando, C.G.B. Andrade, C.A.F. Rocha Junior, R.S. Angélica, R.F. Neves, *Mater. Res.* **17** (2014) 174.
- [10] C.G. Moraes, E.C. Rodrigues, R.S. Angélica, E.N. Macêdo, R.F. Neves, *Cerâmica* **59**, 352 (2013) 563.
- [11] D.W. Breck, *Zeolitic molecular sieves: structure, chemistry and use*, Wiley, New York (1974).
- [12] A.B. Luz, “Zeólitas: propriedades e usos industriais”, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1995).
- [13] K.J. Balkus, K.T. Ly, *J. Chem. Educ.* **68**, 10 (1991) 875.
- [14] F.J. Luna, U. Schuchardt, *Quím. Nova* **24**, 6 (2001) 885.
- [15] P. Gianneto, *in: Síntese de zeólitas*, Ed. Inov. Tecnol., Caracas (1989).
- [16] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **82** (2005) 1.
- [17] Y. Jihong, *in: Studies in surface science and catalysis*, vol. 168, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schuth (Eds.), Elsevier, Amsterdam (2007).
- [18] H.H. Murray (Ed.), *Applied clay mineralogy. occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays*, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [19] P.M. Slangen, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Microporous Mesoporous Mater.* **9** (1997) 259.
- [20] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*, William Andrew Publ., NY (2001).
- [21] Z. Zhou, G. Jin, H. Liu, J. Wu, J. Mei, *Appl. Clay Sci.* **97** (2014) 110.
- [22] H.J. Köroğlu, A. Sarıoğlu, M. Tatlıer, A. Erdem-Şenatalar, Ö.T. Savaşçı, *J. Cryst. Growth* **241**, 4 (2002) 481. (Rec. 16/09/2016, Rev. 10/10/2016, 07/11/2016, Ac. 18/02/2017)