

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS SINTETIZADOS A PARTIR DE REJEITO CAULIM

E. A. Hildebrando(1); R. S. Angélica(2); R. F. Neves(3); F.R. Valenzuela-Diaz(1)
Rua do Lago, Ed. Semi-Industrial, 2º andar, Cid. Universitária, São Paulo-SP
CEP 05508-900 – edemarino@usp.br

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Laboratório de Materiais-
Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos - EPUSP

²Faculdade de Geologia – Instituto de Geociências - UFPA

³Faculdade de Engenharia Química – Instituto de Tecnologia – UFPA

RESUMO

Materiais zeolíticos, inicialmente obtidos a partir da síntese hidrotérmica de rejeito de caulim para papel, foram caracterizados utilizando-se técnicas instrumentais, e em seguida, submetidos à avaliação quanto à capacidade de adsorção por azul de metileno em sistema descontínuo. Os resultados preliminares obtidos por espectrofotometria UV-visível indicam que os mesmos apresentam boa capacidade adsortiva, demonstrando serem os referidos materiais uma alternativa eficiente e de baixo custo quando utilizados para a remoção de corantes de solução aquosa no tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Zeólita, Adsorção, Caulim

INTRODUÇÃO

Instaladas na região Amazônica encontramos as três principais empresas brasileiras produtoras de caulim para cobertura de papel, estas geram como rejeito durante as etapas de processamento (separação granulométrica e branqueamento) mais de 1 milhão de toneladas por ano de material, sendo o mesmo armazenado em grandes lagoas de sedimentação construídas periodicamente, causando, desta forma, um problema de ordem financeira e ambiental de grandes proporções ⁽¹⁻³⁾. Esse tipo de rejeito, constituído basicamente por caulinita, é um material com grande

potencial para ser utilizado como matéria prima para diversas aplicações ⁽²⁻⁴⁾, dentre estas, destacamos a síntese de zeólitas ⁽⁵⁻⁸⁾.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos que possuem estrutura cristalina de geometria precisa de poros de tamanho característico formado pela combinação de tetraedros do tipo TO_4 unidos entre si através de átomos de oxigênio; possuem larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes ^(9,10).

Atualmente, uma combinação de tratamentos, entre eles a adsorção em carvão ativado, está se tornando mais corriqueira para remoção de corantes de águas residuárias, os corantes são uma importante classe de poluentes e podem sempre serem identificados pelo olho humano ⁽¹¹⁻¹³⁾. Apesar de o carvão ativado ser comercialmente o preferido para remoção de cor, o seu uso comum é restrito devido seu preço relativamente alto o que conduz a pesquisas por adsorventes não convencionais e de baixo custo ⁽¹⁴⁻¹⁸⁾.

Assim, o objetivo deste trabalho foi sintetizar materiais zeolíticos a partir de rejeito de caulim e avaliar a capacidade adsorativa dos mesmos, para isto utilizamos o azul de metileno, por ser considerado como um composto modelo para estudos da remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Desta maneira, podemos assim contribuir com estudos, a fim de mitigar os impactos ao meio ambiente, aproveitando um material considerado rejeito e transformando-o em produto mais nobre e de custo reduzido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais de partida

No processo de síntese dos materiais zeolíticos empregamos como fonte principal de silício e alumínio, um rejeito de caulim proveniente de uma indústria, localizada no estado do Pará, que realiza o beneficiamento de caulim para cobertura de papel; como fonte secundária de silício utilizamos metassilicato de sódio pentahidratado (Pernanbuco Química S/A). A fonte de metal alcalino adicionada ao processo foi o hidróxido de sódio 5 M (Casa da Química Ind. e Com. Ltda).

Preparação do material zeolítico

Foi testada a composição da mistura reacional ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com diferentes relações molares (3,5; 4,0; 4,5; 4,8 e 5,0) de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O material zeolítico foi obtido através de síntese hidrotérmica em autoclaves de aço inox revestidas internamente com teflon, realizada em estufa a 115 °C por um período de 20 horas. Após o processo de síntese os produtos formados foram lavados, através de filtração, com água destilada até pH 7-8, e em seguida submetidos a secagem a 100 °C por 24 horas. As amostras foram assim denominadas: RC para o rejeito de caulim, e para os produtos de síntese RC35, RC40, RC45, RC48 e RC50, correspondendo respectivamente às relações molares acima citadas.

Caracterização dos materiais

O material de partida (rejeito) foi caracterizado através de análise química (AQ), difração de raios X (DRX), análise térmica (ATD/ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as fases formadas como produto de síntese foram identificadas através de DRX e MEV.

A composição química do rejeito do caulim foi verificada através de diferentes métodos: sílica e perda ao fogo através de gravimetria; alumínio por titrimetria; ferro e titânio por espectrofotometria; sódio, potássio, cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro modelo X'Pert Pro MPD (PANalytical) com anodos de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$); varredura de 5° a 90° em 2 θ ; 40 kV e 35 mA. ATD e ATG foram realizadas em equipamento modelo PL Thermal Sciences, utilizando cadinho de alumina com cerca de 10 mg de amostra, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C, e velocidade de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. Para observar a morfologia e o tamanho dos cristais foi utilizado um MEV da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram preparadas utilizando-se uma fita condutora de carbono do tipo dupla face sendo previamente metalizadas com uma fina película de ouro em equipamento "sputter coater" da marca BALZERS, modelo SCD 050.

Estudo de adsorção

Os experimentos de adsorção foram feitos em sistema descontínuo a temperatura ambiente. A partir de uma solução estoque do azul de metileno de concentração 500 mg.L⁻¹ (0,5 g do corante dissolvidos em 1 L de água deionizada),

foram preparadas por diluição, soluções do corante de 10, 20, 30, 35 e 45 mg.L⁻¹. Em cada caso, 100 mg de material zeolítico foi adicionado a 10 mL de solução de azul de metileno em um tubo de ensaio. As amostras permaneceram por 24 horas a fim de confirmar que o equilíbrio havia sido alcançado; após este período o sobrenadante foi separado e a concentração final desta solução foi determinada em um espectrofotômetro Varian, no comprimento de onda correspondendo a absorbância máxima, $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$. A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de material zeolítico, q_e (mg.g⁻¹) e a eficiência de remoção do corante, E (%), foram calculadas conforme as equações:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (\text{A})$$

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times 100 \quad (\text{B})$$

onde V (L) é o volume da solução do corante, C_i e C_e (mg.L⁻¹) é a concentração inicial e no equilíbrio da solução de corante respectivamente, e M (g) é a massa de material zeolítico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da análise da Tabela I observamos que os teores de alumina, sílica e de perda ao fogo encontrados para o RC são próximos ao da caulinita teórica, sendo então, a fonte predominante e necessária de silício e alumínio para a produção de material zeolítico.

Tabela I – Composição química do rejeito de caulim (RC)

% óxidos	RC	Caulinita Teórica
SiO ₂	46,50	46,54
Al ₂ O ₃	38,40	39,50
Fe ₂ O ₃	0,69	---
TiO ₂	0,96	---
CaO	---	---
MgO	---	---
Na ₂ O	---	---
K ₂ O	0,10	---
PF	13,60	13,96

Valores de ferro e titânio apresentados pelo rejeito estão abaixo dos teores médios encontrados no caulim natural da região ^(19, 20), isto se deve ao material já ter sido processado e passado por operações que eliminam estes elementos como a separação magnética.

A curva de análise térmica diferencial referente ao RC (Figura 1) mostra a presença de dois picos endotérmicos: um a 130 °C, referente a perda de água de umidade, e outro a 550 °C, que corresponde a perda de água por desidroxilação, muito característico do argilomineral caulinita. Logo após esses picos, observa-se um pico exotérmico de baixa intensidade próximo de 970 °C, caracterizando a nucleação de mulita ou a formação do espinélio alumínio-silício ^(20, 21).

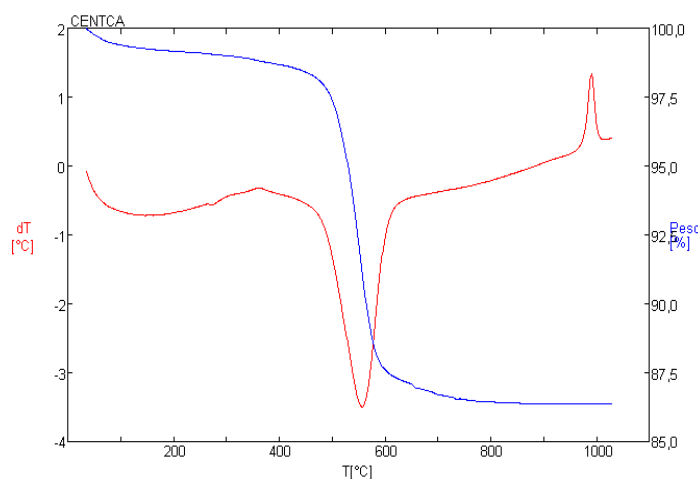


Figura 1 – Curva de ATD e ATG do RC

A figura acima nos revela através da análise térmica gravimétrica as modificações de peso que ocorrem na amostra em função da temperatura de calcinação. Nota-se primeiramente, que a perda de massa referente à mesma, ocorre praticamente em duas etapas. A primeira em torno de 100 °C, devido à perda de umidade, ficando em aproximadamente 2%. Na segunda etapa, a perda de massa se dá pela desidroxilação da caulinita em torno de 11,6%; perfazendo desta forma, uma perda de massa total da amostra próximo de 13,6%.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do RC e dos produtos de síntese. Observa-se que no caso do primeiro (rejeito) este é constituído principalmente do argilomineral caulinita comprovado pela presença dos picos principais (7,15; 4,34 e 3,57 Å) e pelas análises química e térmicas discutidas anteriormente. Verifica-se também a pequena presença de quartzo (3,33; 1,54 Å) e anatásio no mesmo.

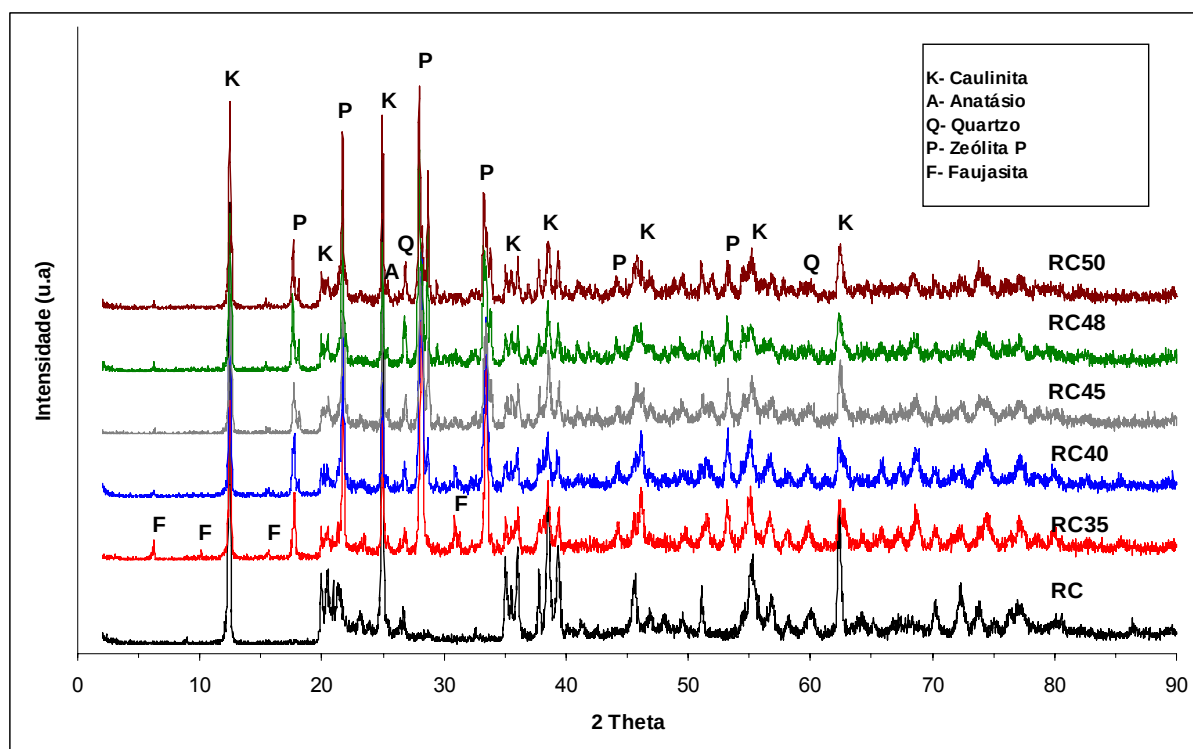


Figura 2 – Difratogramas de raios X do rejeito de caulim e dos produtos de síntese

Nos difratogramas de raios X dos produtos de síntese verificamos a formação de zeólita P (7,10; 4,99; 4,08; 3,16 e 2,67 Å) e uma leve presença de zeólita do tipo Faujasita evidenciada pelos picos em 14,15; 8,73; 5,69 e 2,89 Å. É importante salientar que a zeólita P formada é do tipo cúbica e tetragonal, predominando a primeira nas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixas, e nas relações mais altas a segunda. Observamos ainda que nem toda a caulinita e o quartzo encontrados no rejeito foram transformados em material zeolítico, constatado pela presença de picos dos mesmos nos difratogramas analisados.

A Figura 3 mostra as imagens de MEV do rejeito de caulim e dos produtos de síntese, observamos que o rejeito é constituído predominantemente por partículas aglomeradas, em forma de booklets, com cristais de morfologia pseudo-hexagonal, característico do argilomineral caulinita conforme relatado na literatura ⁽²⁰⁾.

É possível acompanhar o progresso das reações de síntese através da mudança morfológica dos produtos obtidos. A zeólita P é identificada por formas esféricas constituída por policristais ⁽⁹⁾; verificamos ainda a presença de certa quantidade de caulinita que não reagiu durante o processo comprovada pela DRX analisada anteriormente. Cristais com morfologia da Faujasita não foram

identificados, muito provavelmente pela pequena quantidade desta fase nos produtos formados conforme mostrado através da intensidade dos picos na DRX.

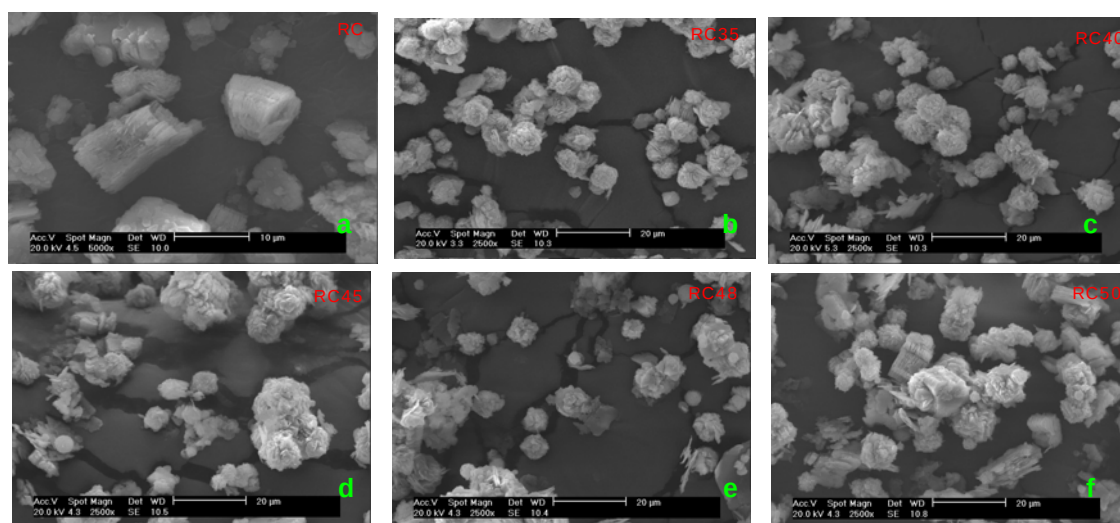


Figura 3 – Imagens de MEV do RC e dos produtos de síntese

Pelo fato dos produtos de síntese apresentarem praticamente a mesma composição de fases zeolíticas, para realização dos ensaios de adsorção selecionamos as amostras RC35 e RC50. A Figura 4 apresenta os resultados macroscópicos destes ensaios para estas duas amostras.

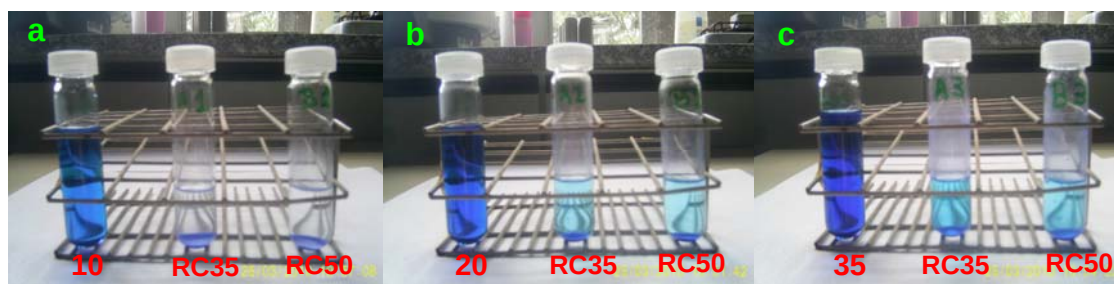


Figura 4 – Ensaio de adsorção das amostras selecionadas em 10, 20 e 35 mg.L⁻¹

Observa-se visualmente que ambas apresentam desempenhos semelhantes quanto à variação da tonalidade de cor do azul de metileno; e conforme mostrado na Tabela II, existe uma diminuição da eficiência na remoção do corante por parte das amostras selecionadas com o aumento na concentração da solução de azul de metileno.

Tabela II – Eficiência de remoção do corante

Concentração do Corante (mg.L ⁻¹)	RC35 (%)	RC50 (%)
10	99,6	99,7
20	96,4	96,2
30	95,1	95,7
35	94,7	95,6
45	94,3	95,4

A Figura 5 apresenta os dados experimentais de adsorção, segundo o modelo linear de Langmuir do azul de metileno sobre as amostras RC35 e RC50. Este modelo foi escolhido por ser, juntamente com o de Freundlich, um dos mais usados para descrever os processos de adsorção em tratamento de águas e efluentes líquidos. As constantes destas isotermas foram determinadas por regressão linear da equação e estão listadas na Tabela III.

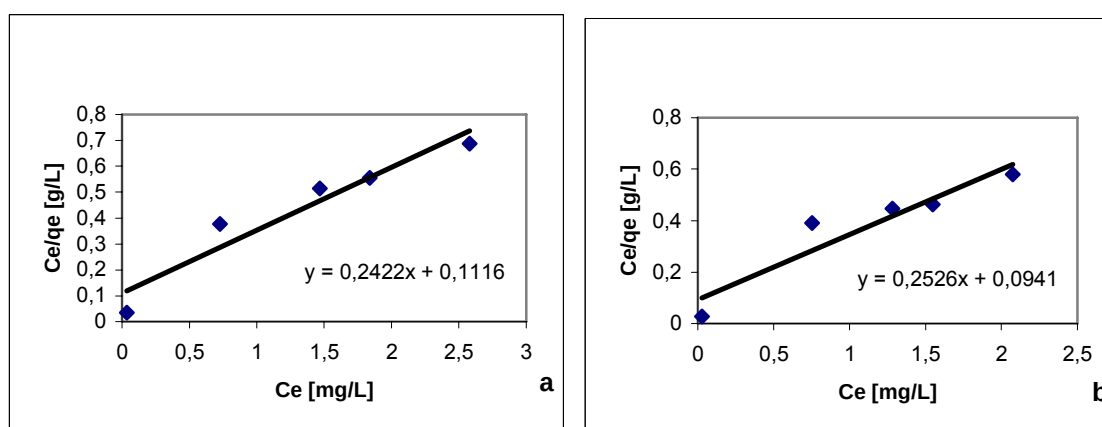


Figura 5 – Isotermas de Langmuir para adsorção do corante. (a) RC35 e (b) RC50

Tabela III - Parâmetros da isoterma de Langmuir para a adsorção do azul de metileno

Amostra	Q_0 (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R_L	r^2
RC35	4,13	2,17	0,01	0,92
RC50	3,96	2,68	0,008	0,89

Uma observação cuidadosa dos gráficos e dos parâmetros da tabela acima revela que o processo de adsorção foi mais bem explicado para a amostra RC35 ($r^2 = 0,92$). Pelo parâmetro R_L pode-se constatar que a adsorção do corante no

material zeolítico é favorável ($0 < R_L < 1$); apresentando esta uma capacidade máxima de adsorção de $4,13 \text{ mg.g}^{-1}$. Isto se deve muito provavelmente pela menor relação Si/Al da mesma e conseqüentemente maior capacidade de troca iônica ⁽¹⁰⁾.

Comparando os dados obtidos neste trabalho com dados da literatura (Tabela IV) podemos dizer que o produto resultante da síntese hidrotérmica do rejeito de caulim pode vir a tornar-se, dentro das condições estudadas, um bom adsorvente para corantes orgânicos, apesar do processo de adsorção ocorrer apenas na superfície do material adsorvente, haja visto que, a adsorção dentro dos poros do material zeolítico formado (predomínio da zeólita P) é dificultada em virtude do tamanho da molécula do azul de metileno ($7,0 \times 16 \text{ \AA}$) ⁽²²⁾ ser bem maior que os poros dos mesmos ($3,1 \times 4,4 \text{ \AA}$) ⁽⁹⁾.

Tabela IV – Capacidade de adsorção de diferentes materiais

Material Adsorvente	Capacidade de adsorção mg.g^{-1}	Referência
Zeólita	53,1	[23]
Caulim	13,99	[15]
Zeólita	10,82	[16]
Caulim calcinado	7,59	[15]
Argila	4,4 -6,3	[24]
Cinza de carvão	4,47	[25]
Material zeolítico de rejeito de caulim	3,96 – 4,13	[este trabalho]
Zeólita de cinza de carvão	3,93	[17]
Lama vermelha do refino da bauxita	2,49	[25]
Lã de vidro	2,24	[26]
Cinza de carvão	1,10	[16]

CONCLUSÃO

Uma mistura de materiais zeolíticos foi formada a partir da síntese hidrotérmica do rejeito de caulim nas condições estudadas, destacando-se a zeólita P em sua forma cúbica e tetragonal como uma das principais fases cristalizadas. Observamos ainda a presença de zeólita do tipo faujasita em pequenas quantidades junto aos produtos obtidos;

O material zeolítico formado mostra-se nas condições estudadas bastante promissor quanto a adsorção do azul de metileno com cerca de 94 a 99% de remoção do corante, principalmente, se usado de forma alternativa como adsorvente de baixo custo, pois seria produzido a partir de um material considerado rejeito;

Tentativas de sintetizar materiais zeolíticos com tamanho de poros maiores devem ser intensificadas a fim de propiciar, desta forma, um aumento na capacidade adsorviva do material obtido.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e a Companhia Vale S/A pelo apoio a esta pesquisa e ao CESQ/Poli-Química pelas análises de espectrofotometria.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.dnpm.org.br>, acessada em março 2010.
2. BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita de alta reatividade. Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, **ANTAC**, v. 1, n. 1, p. 69-78, 2002.
3. MARTELLI, M. C., **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. 2006. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Belém-PA.
4. FLORES, S. M. P., **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria**. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Belém-PA.
5. SALDANHA, E., **Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém-PA.
6. MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p.319-324, 2007.
7. HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Síntese de material zeolítico utilizando como fonte de Si e Al rejeito do processo de beneficiamento de caulim. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá, SP, 2009. **Anais....** São Paulo, ABC,

2009. Ref. 13-070. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/53cbc/53cbc>. Acesso em: 23 de março de 2010.
8. DA PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Quím. Nova**, v. XY, n. 00. p. 1-5, 2010.
9. BRECK, D. W.; **Zeolitic Molecular Sieves**, Wiley: New York, 1974.
10. DYER, A.; **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, JohnWiley & Sons: Chichester, 1988.
11. GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review . **Journal of Environmental Management.**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
12. RAFATULLAHA, M.; SULAIMANA, O.; HASHIMA, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J. Hazard. Mater.**, v. 177, p. 70-80, 2010.
13. TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye on high-surface area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, p. 337-346, 2008.
14. TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, p. 13-28, 2008.
15. GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Appl. Clay Sci.**, v. 20, p. 295-300, 2002.
16. WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v.17, p. 159-164, 2002.
17. FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Quím.**, v. 30, n. 002, p. 31-35, 2005.
18. FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Quím. Nova**, v.32, n. 4, p. 955-959, 2009.
19. CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; DE CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo da transformação de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244. 2003.

20. SANTOS, P. S.; ***Ciência e Tecnologia de Argilas***, 2a ed., vol.1, Edgar Blucher: São Paulo, 1989.
21. GRIM, R. E. ***Clay mineralogy***. New York: McGraw-Hill, 1968.
22. SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study. ***Microporous Mesoporous Mater.***, v. 81, p 87-95, 2005.
23. DOGAN, M.; ALKAN, M.; ONAGER, Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. ***Water Air Soil Pollut.***, v. 120, p. 229-248, 2000.
24. GURSES, A.; KARACA, S.; DOGAR, C.; R. BAYRAK, AÇIKYILDIZ, M.; YALÇIN, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. ***J. Colloid Interface Sci.***,v. 269, p 310-314, 2004.
25. WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUËIB, A. A. Comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. ***Chemosphere***, v. 60, p. 1401-1407, 2005.
26. CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Note on the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers. ***J. Colloid Interface Sci.***, v. 286, p. 807-811, 2005.

EVALUATION OF ADSORPTION CAPACITY OF ZEOLÍTIC MATERIALS SYNTHESIZED FROM KAOLIN WASTE

ABSTRACT

Zeolitic materials, obtained by hydrothermal synthesis using kaolin waste from kaolin processing industries for paper coating, were characterized by instrumental techniques, and then subjected to the evaluation of adsorption for methylene blue in discontinuous system. The preliminary results obtained by UV-visible spectrophotometry indicate that have good adsorption capacity, demonstrating to the alternative efficient and low cost when used for removal of dyes from aqueous solution in the treatment of industrial effluents.

Key-words: Zeolite, Adsorption, Kaolin