

SÍNTESE DE ZEÓLITA P UTILIZANDO COMO PRECURSOR REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA: APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE NA SECAGEM DE GASES”

M.R.C. MORAIS⁽¹⁾, D.L. de SANTANA⁽¹⁾, M. C. MARTELLI⁽¹⁾, R. F. NEVES⁽¹⁾

(1)Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química
e-mail: mararosanaeq@yahoo.com.br ; rfn@ufpa.br

ABSTRACT

Zeolites have large variety of technological applications, accounting for an increasing interest in various industries. In the State of Pará, located three industries from kaolin for paper, where large amounts of waste are stored in ponds in becoming environmental problem. This work aims to develop a process for obtaining a zeolite P from the kaolin waste as the starting material. The synthesis was performed with kaolin waste from Capim River region, calcined at 700 ° C for 2 h, and reacted in the presence of aqueous NaOH and diatomite (silica source supplement), and the process hydrothermal temperature of 110 ° C for varied times. The characterization of the starting material and the synthesized materials was carried out using XRD and SEM. At the end of the experiment, the zeolite P synthesized was tested for moisture adsorption and was effective for this purpose.

KEYS-WORD: P zeolite, kaolin, synthesis

RESUMO

As zeólitas, possuem grandes variedades de aplicações tecnológicas, sendo responsável por um crescente interesse em diversos setores. No Estado do Pará, localizam-se três indústrias de beneficiamento de caulim para papel, onde grandes quantidades de resíduos são armazenados em bacias constituindo-se em problema ambiental. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um processo para a obtenção da zeólita P, a partir do rejeito de caulim como material de partida. A síntese foi realizada com rejeito de caulim da região do Rio Capim, calcinado a 700 °C por 2h, e reagido em presença de solução aquosa de NaOH e diatomito (fonte de sílica complementar), sendo o processo hidrotérmico, na temperatura de 110°C por tempos variados. A caracterização do material de partida e dos materiais sintetizados foi realizada através de DRX e MEV. Ao final do experimento, a zeólita P sintetizada foi testada para a adsorção de umidade e mostrou-se eficaz para este fim.

PALAVRA-CHAVE: zeólita P, caulim, síntese

1.INTRODUÇÃO

No Pará estão localizadas três empresas de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, a Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC), sendo suas reservas

distribuídas nesse mesmo estado e no estado do Amapá, representando aproximadamente 70% das reservas

Embora o beneficiamento de caulim tenha uma grande importância sócio-econômica para o

estado, como em qualquer outra área, gera uma grande quantidade de resíduo, provocando, dessa maneira perdas na qualidade ambiental. Esse rejeito é constituído essencialmente de caulinita, configurando-se em um material com grande potencial para ser usado em áreas, como construção civil (BARATA, 1998) e cerâmica (FLORES, 2000; MARTELLI, 2006).

Uma das propostas desse trabalho visa utilizar esse resíduo na síntese da zeólita P, pois é fonte de silício e alumínio e ainda é um material de baixo valor comercial, o que caracteriza essa síntese em um processo econômico. Além disso, deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais e financeiros, pois como o mesmo é armazenado próximo à usina, em lagoas de sedimentação, seria necessário desmatar grandes áreas, para que estas sejam construídas, além de incluir um aumento no custo do processo.

As zeólitas apresentam como uma das suas principais características a uniformidade o tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade. Esta propriedade resulta em uma maior seletividade em relação ao tamanho da zeólita em comparação com outros materiais disponíveis comercialmente (AGUIAR & NOVAES, 2002).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura é composta por um conjunto de cavidades ocupado por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível (BRECK, 1974; BARRER, 1918)

A Zeólita P possui estrutura tipo GIS (GISMONDINE) com uma célula unitária monoclinica., havendo um sistema tridimensional de canais, formados por 8 tetraedros ou 8 anéis (8MR), que possui as aberturas, nos canais principais, variando entre 3 a 4Å. Sua estrutura esta representada na Figura 1A. Devido a sua

composição de poros pequenos uma de suas maiores aplicações é como adsorvente.

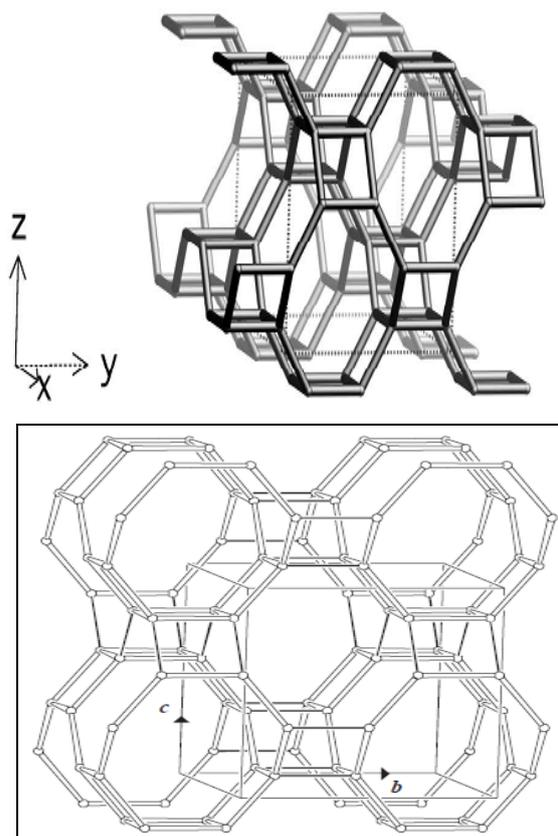


Figura1A – Estrutura da zeólita P

Dessa maneira, esse trabalho tem o objetivo de avaliar a possibilidade da utilização dos rejeitos de beneficiamento de caulim como fontes de matérias primas para produção de zeólita P, no sentido de disponibilizar uma viabilidade técnica para redução do armazenamento desse rejeito, através da transformação de um rejeito de baixo valor comercial em um material com alto valor agregado (Breck, 1973). Também são objetivos deste trabalho a otimização do processo de síntese, estudando o efeito do tempo de reação, da molaridade de sódio e da razão molar Si/Al sobre a cristalinidade e morfologia do material zeolítico sintetizado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais de partida utilizados para o estudo do desenvolvimento de processo para a produção da Zeólita P, foram obtidos da empresa Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) localizada na região do Rio Capim, no Estado do Pará, oriundos de rejeitos de centrífugas do processo de beneficiamento do caulim para cobertura de papel, denominados caulim do tipo *Tube Press* os quais vem sendo estudados por (Flores, 2000), (Martelli, 2006), (Saldanha, 2006) e (Santana, 2008).

2.2 Métodos

A obtenção do metacaulim consistiu em submeter inicialmente o caulim *Tube Press* à secagem em estufa à 110°C seguido por calcinação realizada em mufla a temperatura de 700°C por um período de duas horas no patamar de queima, para promover a desidroxilação da caulinita com a liberação de água sob a forma de vapor obtendo-se assim o metacaulim segundo (Santos, 1973). O Metacaulim formado após a calcinação juntamente com o diatomito (fonte de sílica complementar) foi o material utilizado na síntese de obtenção da zeólita P. Utilizou-se, também, o hidróxido de sódio preparado a uma concentração de 3M e 5M.

Para a síntese das zeólitas foram confeccionadas autoclaves em aço inox com fundas internas de teflon e tampa rosqueável. O processo adotado foi o processo hidrotermal que consiste em submeter à mistura dos reagentes em meio aquoso a uma cristalização desenvolvida a temperatura fixa de 110°C, variando-se os tempos de aquecimento e teor de sódio, com a finalidade de ser verificado sua influência sobre as fases cristalinas formadas no processo de cristalização.

As relações molares Si/Al e concentração de sódio, empregadas em todos os ensaios

realizados que possibilitaram a obtenção da zeólita P foi de 3,0 (Si):1(Al) e 3,5 (Si):1(Al) partindo-se da equação:



O material de partida utilizado para a síntese foi o rejeito de caulim que possui uma relação Si /Al de 1:1, com a adição previamente calculada de diatomito (CELITE 545) necessária para a obtenção da zeólita P.

Após o tempo de aquecimento programado, a autoclave era retirada da estufa e resfriada imediatamente em um banho de água fria até se atingir a temperatura ambiente. O material obtido nas sínteses foi filtrado em papel de filtração lenta e lavado com água destilada até a água de lavagem atingir pH em torno de 7 a 8 utilizando-se aproximadamente 400 mL de água destilada em todos os ensaios. Após o processo de filtração e lavagem os materiais processados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e armazenados para posteriores análises.

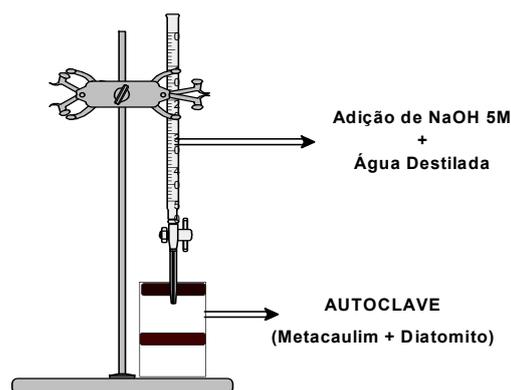


Figura 1 – Procedimento de mistura reacional para o processo de síntese.

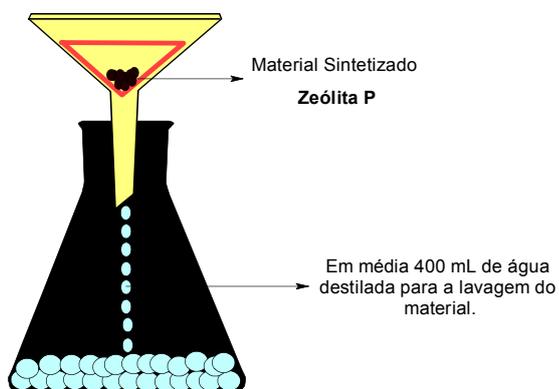


Figura 2 – Representação esquemática da filtragem do processo de síntese da zeólita P.

Para o processo de adsorção foram utilizados cerca de 5g do produto zeolítico formado (zeólita P) na razão molar Si/Al 3,0:1 e 3,5:1, completamente secas à uma temperatura de 400°C por 2 horas em forno mufla, e na seqüência, isoladas em sistema fechado em presença de água e por fim analisou-se o teor de umidade adsorvido na amostra, em um ciclo de 24 horas.

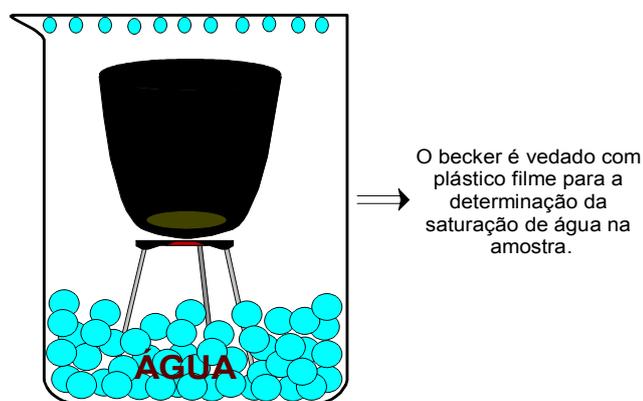


Figura 3 - Representação do esquema preparado para o ensaio de adsorção de umidade.

Na tabela abaixo encontram-se todos os valores calculados para a realização dos ensaios

Tabela 1 – Variáveis de ensaios

C _{Na}	Si/Al	Metac.(g)	NaOH(ml)	Diat. (g)
3M	3,0:1	1	5,4	1,08
3M	3,5:1	1	5,4	1,350
5M	3,0:1	1	9	1,08
5M	3,5:1	1	9	1,350

2.3 Métodos Analíticos

A nível qualitativo, a Difração de Raios-X é a técnica mais usada na identificação das formas cristalinas de um sólido (SANTOS, 1989).

As análises para identificação mineralógica dos materiais de partida, dos metacaulim produzidos e dos produtos finais de síntese obtidos foram realizados pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), com tubo de raios-x cerâmico de anodo de cobre Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, com foco fino, 2200W, 40Kv e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X`Celerator.

As aquisições dos dados foram feitas com o software X`Pert Data Collector, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o software X`Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

As análises morfológicas da estrutura cristalina dos materiais foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Varredura – LABMEV do Centro de geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As condições de análise para as imagens de elétrons secundários foram: corrente de feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem constante = 10kv, distância de trabalho = 15-12 mm. As amostras foram preparadas com uma fina camada de ouro usando um metalizador Emitech K550.

Foram realizadas também análise de EDS (energy dispersive x-ray detector), acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, com o objetivo de identificar a composição química mineral.

3. RESULTADOS

O difratograma da amostra do rejeito de caulim é apresentado na Figura 4. Pode-se verificar que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, com a presença dos seus dois picos principais: 7,15Å e 3,57 Å, conforme a ficha PDF 14-0164. Esse material também apresenta picos de anatásio (PDF 21-1272) com seu pico principal em 3,52 Å e quartzo (PDF 05-0490) com seus picos principais: 3,34 Å e 4,26 Å de menores intensidades comparados aos principais da caulinita.

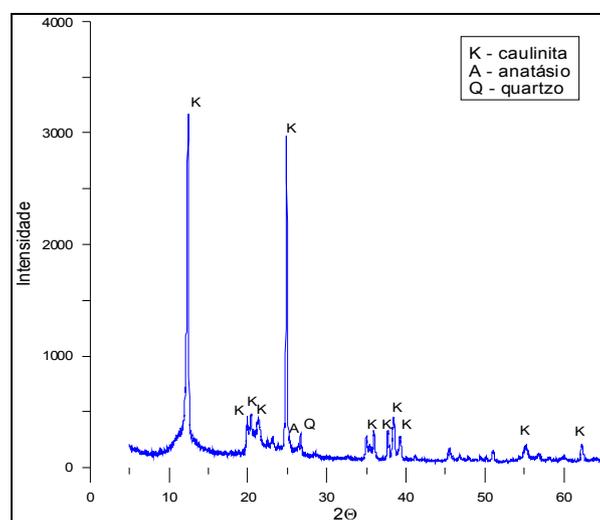


Figura 4 – Difratograma de Raio-X do rejeito de caulim.

A Figura 5 e a Figura 6 apresentam os difratogramas relativos aos materiais calcinados, o metacaulim obtido a 700°C no tempo de 2 horas e os materiais sintetizados a uma temperatura de 110°C para os tempos de reação de 6, 13, 24, 48 e 72 horas de aquecimento dos materiais de partida, com a razão Si/Al 3,5:1 e concentração de sódio 3M. Neles podemos observar, através dos difratogramas, que os materiais obtidos relativo a 700°C no tempo de 2h os picos da caulinita desapareceram devido à quebra da sua estrutura (desidroxilação) que ocorre na faixa de 500°C a 550°C dando origem a metacaulinita. Esse material caracteriza-se pela banda larga apresentada nos difratogramas, característica de material não cristalino (amorfo). A partir do tempo de 24h a zeólita P já pode ser detectada, confirmando os resultados pelos picos principais em 3,16Å e 7,09Å conforme a ficha

PDF 44-0052, mantendo-se resultados bem próximos de DRX nas amostras com tempos de 48 e 72h.

Os difratogramas dos materiais com tempos de reação de 6 horas foi identificado apenas a fase cristalina referente a cristobalita com presença dos picos principais em 4,03Å e 2,48Å conforme a ficha PDF 39-1425. Essa fase cristalina é proveniente do diatomito (Celite 545) adicionado como fonte de sílica complementar.

Partindo-se dos resultados das amostras da figura 6, podemos verificar também que a partir do tempo de 13 horas de reação a zeólita P é formada permanecendo como fase única nos tempos de 24, 48 e 72h.

No que se refere à otimização do tempo de síntese pode ser observado que o tempo mínimo de reação para obtenção da zeólita P foi o de 13 horas para a relação molar Si/Al 3:1 para concentração 3 molar de NaOH. Já para a relação Si/Al de 3,5:1 a zeólita P só é produzida após 24 horas de reação, como pode ser constatado pela presença do picos a 7,09Å, 4,10Å, 3,16Å, em ordem de intensidade, característicos da zeólita Na-P1 conforme a ficha PDF 44-0052.

Assim, observa-se que a razão molar Si/Al teve influência no processo de síntese.

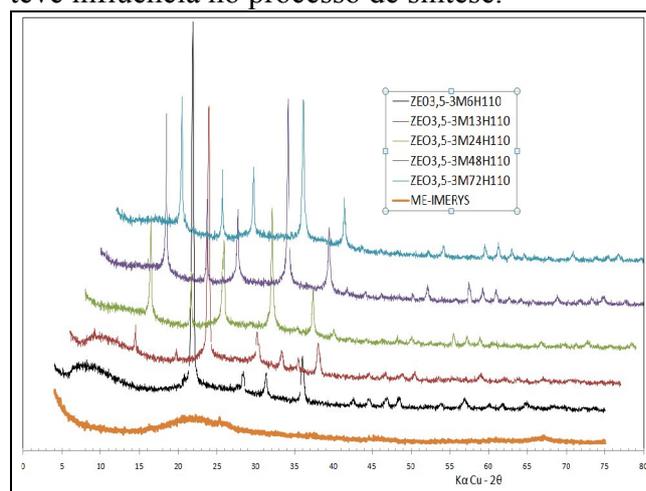


Figura 5 – Difratograma de Raio-X das amostras sintetizadas à $C_{Na}= 3M$, na razão Si/Al 3,5:1, nas temperaturas 6, 13, 24, 48 e 72h.

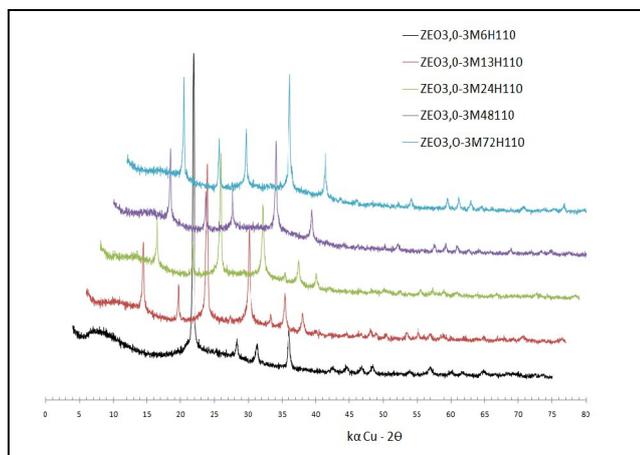


Figura 6 – Difratoograma de raio-X das amostras sintetizadas à $C_{Na} = 3M$, na razão $Si/Al = 3,0:1$, nas temperaturas 6, 13, 24, 48, 72h.

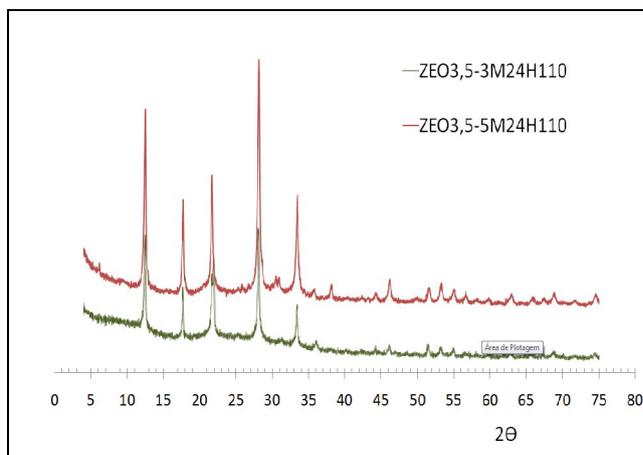


Figura 9 - Difratoograma de raio-X das amostras sintetizadas à $C_{Na} = 3M$ e $5M$, na razão $Si/Al = 3,0:1$ e $3,5:1$, na temperatura de 24h.

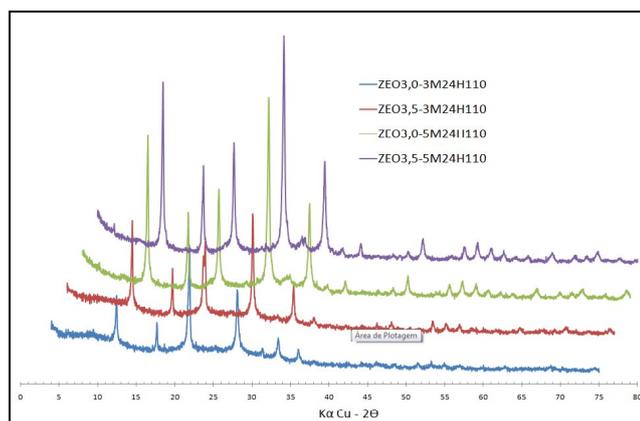


Figura 7 - Difratoograma de raio-X das amostras sintetizadas à $C_{Na} = 3M$ e $5M$, na razão $Si/Al = 3,0:1$ e $3,5:1$, na temperatura de 24h.

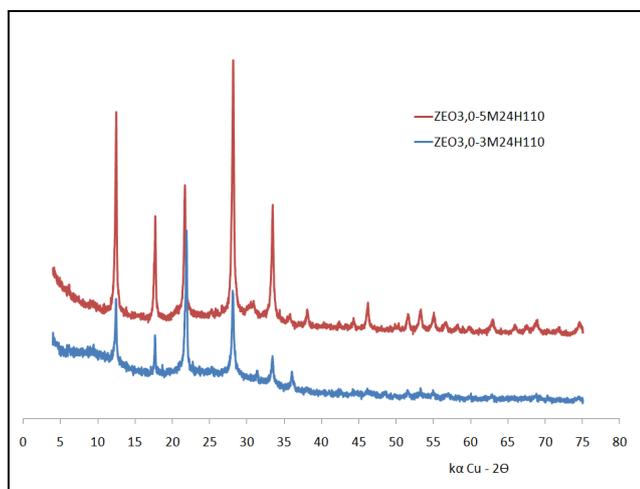


Figura 8 - Difratoograma de raio-X das amostras sintetizadas à $C_{Na} = 3M$ e $5M$, na razão $Si/Al = 3,0:$, na temperatura de 24h.

Na Figura 7, observamos que as amostras sintetizadas com concentração de sódio a 5 Molar produziram materiais com intensidades de picos muito mais intensos que as sínteses realizadas a 3 M, indicando maior concentração de zeólita P, na síntese a 5M, ou zeólita P de maior cristalinidade.

Os difratogramas das Figuras 8 e 9, mostram que a intensidade dos picos das amostras produzidas 5M de NaOH tanto para as razões $Si/Al = 3,0:1$ como $3,5:1$ foram mais intensos evidenciando o melhor resultado nos processos de síntese.

3.2 Análise Morfológica

Na Figura 10 são mostradas as micrografias eletrônicas de varredura do material de partida (caulim TP), onde o material apresenta-se constituído por um grande número de partícula de morfologia pseudo-hexagonal com diâmetros médios em torno $1 \mu m$, já nas Figura 11(a) e 11(b), o material apresenta-se sob a forma de agregados de partícula bem maiores em torno de $5 \mu m$, este material apresenta em sua maioria sob a forma de booklets.

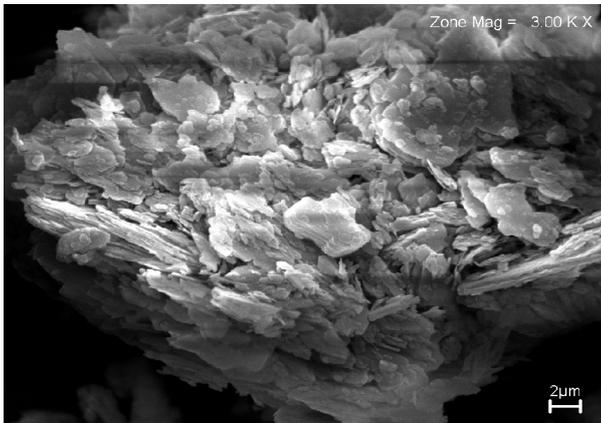


Figura 10 - Micrografias dos materiais de partida da Indústria Imerys Rio Capim Caulim.

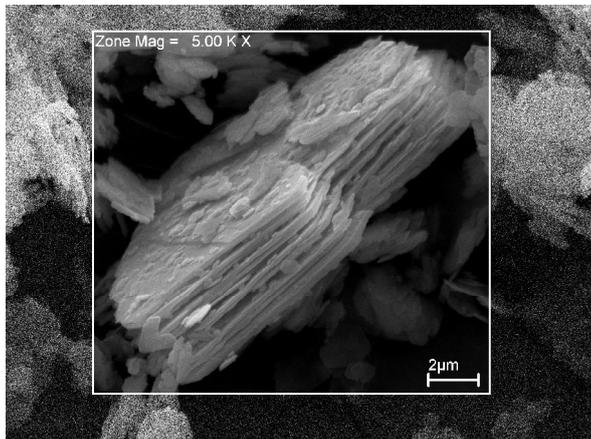


Figura 11a - Micrografia do material de partida da Indústria Imerys Rio Capim Caulim, na forma de booklets (a).

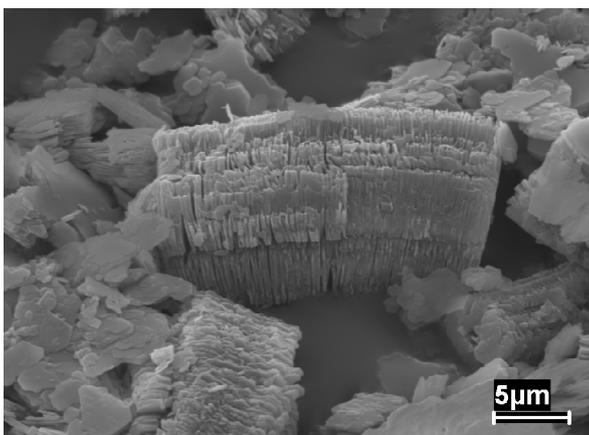


Figura 11b - Micrografia do material de partida da Indústria Imerys Rio Capim Caulim, na forma de booklets (b).

Na Figura 12 é mostrada a micrografia do diatomito, matéria prima mineral de origem sedimentar, constituída a partir do acúmulo de

carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre sua estrutura (Breese, 1994).

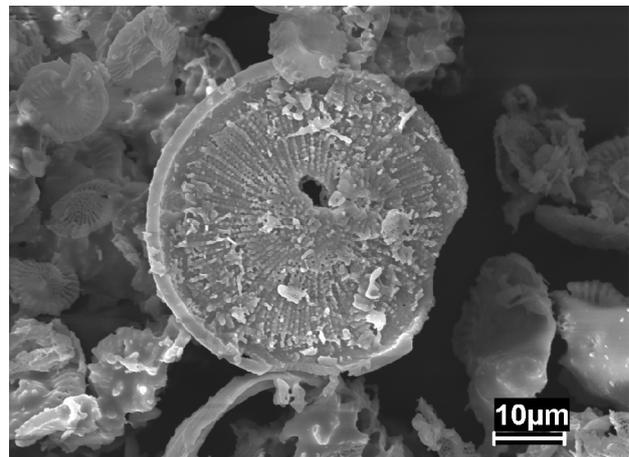


Figura 12 - Micrografia do diatomito, matéria prima mineral de origem sedimentar (fonte de sílica complementar)

Nas Figuras 13, 14, 15 e 16 a micrografia mostra três momentos da zeólita P em diferentes ampliações. É possível visualizar a agregação da estrutura da amostra, bem definida. Confirmando o resultado da transformação a partir do rejeito de caulim calcinado, em zeólita do tipo P.

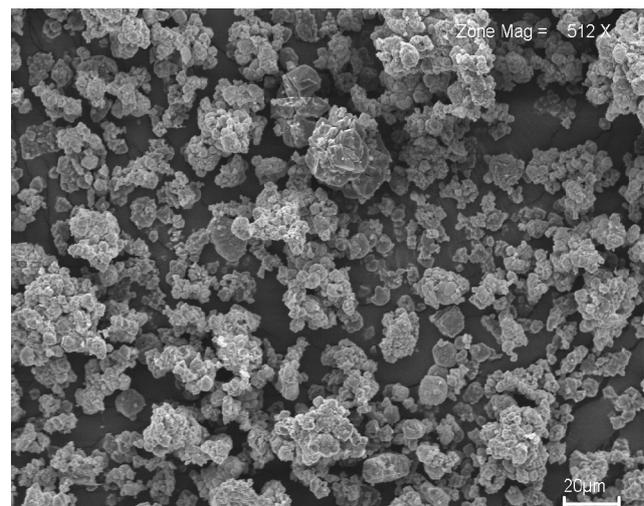


Figura 13 - Micrografia da zeólita P - visão geral ampliada 512x.

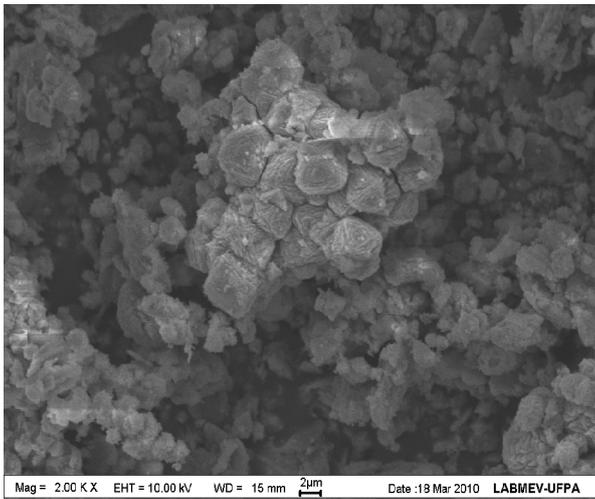


Figura 14 – Micrografia da Zeólita P – ampliada a 2.00 Kx.

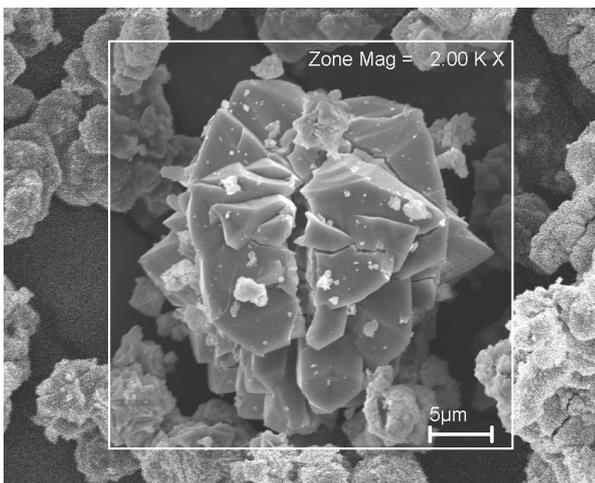


Figura 15 – Micrografia as zeólita P – ampliada 2.00 Kx.

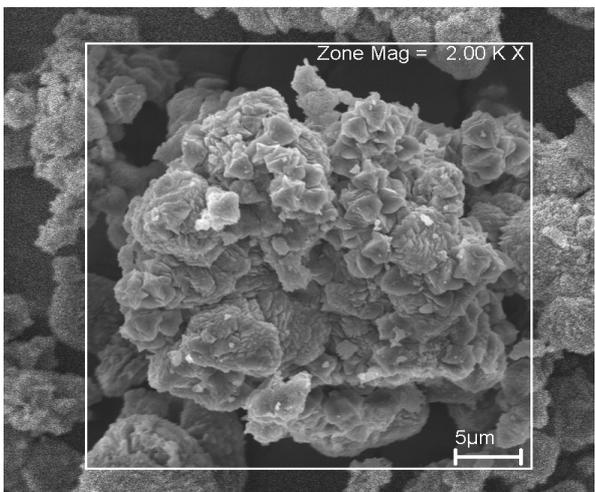


Figura 16 – Micrografia as zeólita P – ampliada 2.00 Kx.

3.3. Análise de EDS:

Três pontos foram marcados na amostra de razão Si/Al 3,5:1, como pode ser identificado na Figura 17. Os espectros de fluorescência são expostos nas Figuras 18A, B e C para zeólita P.

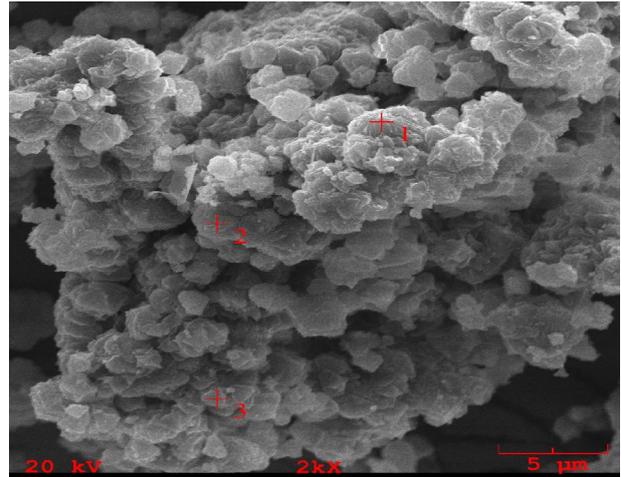
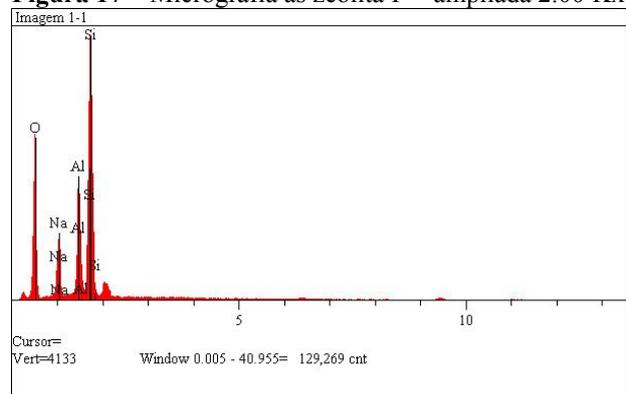
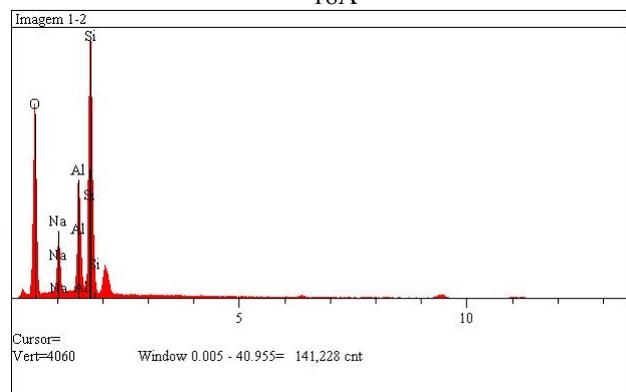


Figura 17 – Micrografia as zeólita P – ampliada 2.00 Kx.



18A



18B

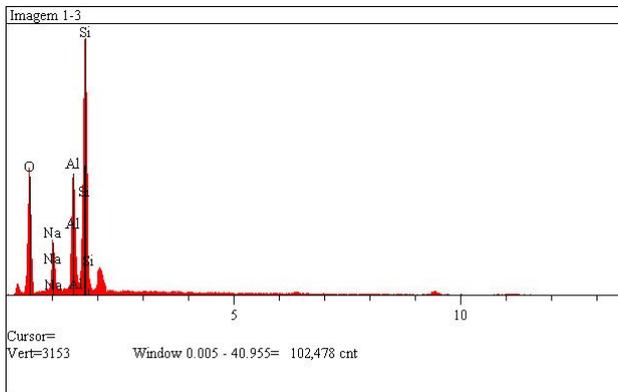


Figura 18 – Espectros de Fluorescência da zeólita P.

Os resultados semi-quantitativos dos principais elementos constituintes estão expostos nas Tabelas 2. Não são observadas mudanças drásticas quando confronta-se os resultados das porcentagem em massa média (%M) para a os elementos constituintes sódio, alumínio e silício.

Tabela 2 - Principais elementos constituintes da zeólita P geradas pela microscopia eletrônica de varredura.

ZEÓLITA P						
Espectro -1		Espectro-2		Espectro-3		%M média
Elemen	%M1		%M2		%M3	
O	47,597		50,416		43,863	47,292
Na	8,698		8,639		7,833	8,390
Al	12,107		11,351		13,327	12,261
Si	31,599		29,594		34,977	32,056

3.3. Ensaios de Adsorção

Após realizados todos os testes para a confirmação da formação da estrutura cristalina da zeólita P, foi iniciado então os ensaios de umidade a partir da cinética de adsorção em tempos de 2, 4, 6, 8, 24, 30 e 48 horas. Para as duas amostras na razão molar Si/Al 3,0:1 e 3,5:1, os ensaios foram realizados em duplicata, obtendo-se a média de adsorção desta zeólita.

Observou-se que a máxima adsorção de umidade para as duas amostras foi em torno de 24h, nos tempos restantes de 30 e 48h as amostras deixaram de adsorver moléculas de grande significância. As massas identificadas em balança analítica, nos geraram um cálculo em torno de 7% de retenção de água na zeólita P com relação

molar Si/Al 3:1 e 8,08% de retenção de água para zeólita P com relação molar Si/Al 3,5:1, como podemos observar as isotermas apresentadas graficamente nas Figuras 19 e 20.

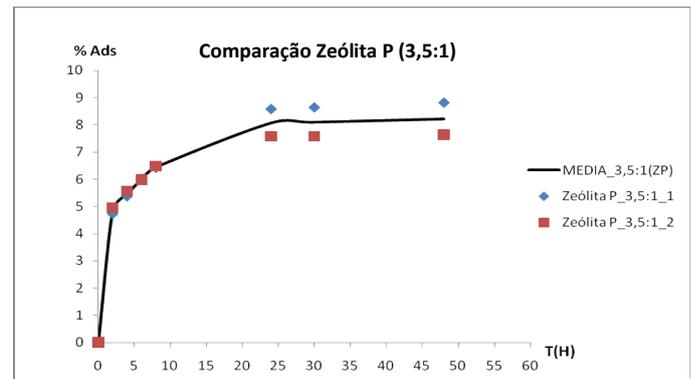


Figura 19 – Adsorção de umidade da zeólita P com Razão Si/Al 3,5:1, em duplicata.

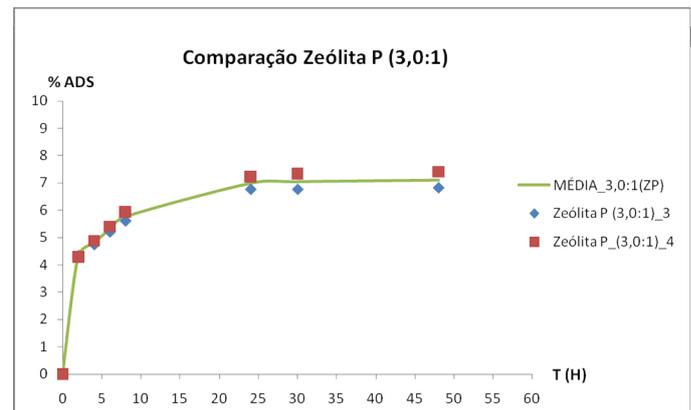


Figura 20 – Adsorção de umidade da zeólita P com Razão Si/Al 3,0:1, em duplicata.

4. CONCLUSÕES

1 - A utilização dos rejeitos de caulins da Indústria de Beneficiamento de caulim para cobertura de papel como fonte precursora de alumínio e silício na produção de zeólita mostram-se tecnicamente viáveis.

2 – Para os tempos de reação de 24, 48 e 72 horas a zeólita P foi a principal fase cristalina presente no material sintetizado para os rejeitos utilizados.

3 – Para os tempos de reação de 24 horas com teor de sódio 5M foi verificado que a intensidade

dos picos foram mais satisfatórios, confirmando uma maior cristalinidade na formação da zeólita do tipo P (Na-P1), para os rejeitos utilizados.

4 - Os rejeitos de caulim que são utilizados como material de partida, são constituídos essencialmente pelo argilomineral caulinita, sendo acompanhado por impurezas quartzo, anatásio e mica muscovita, todos em baixas concentrações.

5 - A porcentagem de adsorção gerada pelos materiais zeolíticos formados nas duas razões molares Si/Al de 3,0:1 e 3,5:1 é satisfatória se compararmos os resultados obtidos a outros tipos de dessecantes. Para o material zeolítico sintetizado neste estudo, considera-se este teor de adsorvidade elevado. Com base nos resultados obtidos na literatura, a zeólita P confirma sua maior capacidade e eficiência como agente adsorvedor.

5. NOMENCLATURA

A nomenclatura utilizada para a identificação de cada amostra sintetizada está descrita a seguir: Concentração de Sódio: 3M e 5M Razão Molar Si/Al: dígito 3,0 e 3,5 Tempo de Reação: 6, 13, 24, 48 e 72 horas Temperatura: 110°C Zeólita: ZEO (iniciais)

6. REFERÊNCIA

AGUIAR, M. R. P. A.; NOVAES, A. C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, nº 6B, p. 1145-1154, 2002.

BARATA, M.S. Aproveitamento dos Resíduos Caulínicos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da região Amazônica como matéria-prima para a fabricação de um material de Construção (Pozolonas). A, Instituto de Geociências, Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém 2007.

BRASIL, Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral Brasileiro 2006.

Brasília DF. 2007. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/asset/galeriadocumento/AMB> 2006>

BRECK D. W., Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use, Wiley, N. York, EUA 1973.

BARRER, R. M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. Academic Press, 1978.

BREESE, R.O.Y in CARR, D.D. (1994). Industrial Minerals and Rocks, Ed. SMME, 6ª edition.

FLORES, S. M. P. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria, Tese Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém 2000.

MAIA, A. A. B. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente, Diss. Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém 2007.

MARTELLI, M. Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulim; Tese de Doutorado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

SALDANHA, E. Síntese e caracterização da analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente, diss. Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém 2006.

SANTANA, D. L.; MORAES, E.M.O. Estudo da transformação da zeólita A em sodalita através da síntese utilizando metacaulim como precursor. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Belém 2008.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v. 1.

www.iza-online.org