

SÍNTESE DA ZEÓLITA A COM ELEVADO GRAU DE ORDEM ESTRUTURAL A PARTIR DE UM REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO DO JARI

Synthesis of zeolite a with high degree of structural order from a kaolin waste from the Jari region

Severino H. da Silva Filho¹; Lindiane Bieseki¹; Ana A. B. Maia²; Sibebe B. C. Pergher¹

¹ LABPEMOL, PPGQ, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Campus Universitário Lagoa Nova, Natal/RN - Brasil

² Universidade Federal do Pará. Campus Universitário de Abaetetuba. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia. Abaetetuba/PA- Brasil Email: sibebepergher@gmail.com

Data do recebimento: 28/042015 - Data do aceite: 03/07/2015

RESUMO: Através de um método hidrotermal, zeólita A foi sintetizada com elevado grau de ordem estrutural, empregando um metacaulim, produzido a partir de um rejeito industrial de caulim, oriundo da Mina do Jari, região Amazônica. Esse rejeito é constituído, principalmente, por caulinita e através de seu aquecimento a 600 °C por 2 h, é produzido uma metacaulinita altamente reativa, utilizada nesse processo de síntese. Zeólita A é obtida a partir de 4 h de síntese, sendo 24 horas o melhor tempo de cristalização o qual proporcionou um grau de ordem estrutural de 67,9%.

Palavras-chave: Rejeito industrial. Caulinita. Zeólita A.

ABSTRACT: A hydrothermal method was used in zeolite A synthesis with a high degree of structural order employing a metakaolin produced from a industrial kaolin waste of the Jari Mine, Amazon region. The waste consists mainly of kaolinite and by heating it to 600°C for 2 h, was produced a highly reactive metakaolin, used in the synthesis process. Zeolite A is obtained from synthesis of 4 hours, however 24 hours, was the best crystallization time which provided a degree of structural order of 67.9%.

Keywords: Industrial waste. Kaolinite. Zeolite A.

Introdução

A síntese de zeólitas empregando argilominerías como fontes alternativas de Si e Al é bem conhecida, principalmente a síntese da zeólita A partindo-se de caulim. Isto se deve ao fato da zeólita A e o caulim apresentarem uma relação Si/Al estrutural próxima a 1,0; evitando, assim, ter que acertar a composição da síntese com adições extras de Si ou Al. A vantagem de se obter zeólitas a partir de argilominerais, é a de agregar valor aos argilominerais empregados, principalmente, quando esses são subprodutos ou resíduos de algum processo (MAIA2007; MAIA, 2008; MAIA, 2011a; MAIA 2011b; MAIA 2014; SILVA FILHO, 2013; HILDEBRANDO, 2012).

Embora a síntese de zeólita A partindo-se de caulim seja conhecida, é importante levar em consideração que as diferentes características dessa argila, oriunda de diversas regiões, podem influenciar diretamente no rendimento do produto final da síntese. Por essa razão, é importante para cada amostra de caulim utilizada, realizar um novo estudo desde a calcinação até o processo de síntese (MAIA, 2011a).

Em alguns processos que são empregados caulins e metacaulins para a síntese de zeólita A é utilizado o método de fusão alcalina. Neste método, o argilomineral é tratado a altas temperatura com uma quantidade excessiva de NaOH para que ocorra a fusão alcalina e, posteriormente, através de tratamento hidrotérmico se obtém a estrutura zeolítica. No entanto, esse processo é muito caro, pois requer altas temperaturas e uma grande quantidade de NaOH. Outra desvantagem deste método é sua baixa reprodutibilidade e quase sempre se obtém diferentes fases zeolíticas tais como A, X, sodalita, entre outras (PETKOWICZ, 2005).

Em trabalhos anteriores, foi sintetizada zeólita A, por um método diferente, em condições mais brandas em que se consegue obter a zeólita A de forma reprodutível e evitando a fusão alcalina (RIGO, 2009). Este método foi estudado partindo-se de um caulim fornecido pela mineração Tabatinga de uma região do estado do Paraná.

Recentemente, foi utilizado um resíduo de caulim oriundo de uma empresa de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, localizada na região Amazônica, mais especificamente, no estado do Pará. Este resíduo é o próprio caulim, porém apresenta uma granulometria maior do que a requerida para emprego como cobertura. Foi possível obter a zeólita A, através do método mencionado acima, com alto grau de ordem estrutural, entretanto houve, também, a formação da fase sodalita (SILVA FILHO, 2013).

Maia (2011a) e Maia e colaboradores (2014) realizaram um estudo sobre a reatividade de metacaulinitas obtida através da calcinação em diferentes condições. Empregaram um rejeito industrial de caulim proveniente da mina do Jari (KJ), estado do Amapá, e outro rejeito industrial de caulim da mina do Capim (KC), localizada no estado do Pará, ambos conhecidos como rejeitos de caulim da Amazônia. Esses rejeitos são compostos, principalmente, por caulinita, mas apresentam diferenças em relação ao grau de ordem estrutural, sendo que esse parâmetro para o KJ é menor que para o KC. A explicação para o baixo grau de ordem estrutural da caulinita do KJ, segundo os autores, seria a substituição do Al pelo Fe na sua estrutura. Através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), observou-se que, durante a calcinação, quando ocorre a transformação das fases de caulinita para metacaulinita, o Al em coordenação octaédrica passa para coordenação tetraédrica. Além disso, para o KJ, o teor de Al tetraédrico na metacaulinita foi maior quando utilizou-se a temperatura de 600°C por 2h, já para o KC essa condição foi

diferente, 700°C por 2h, mostrando que o grau de ordem estrutural influencia diretamente na temperatura de calcinação do caulim, já que para o KJ, que apresenta grau de ordem estrutural menor, a temperatura ideal para obtenção de uma metacaulinita altamente reativa é menor. Isso confirma a importância de um estudo para cada caulim, oriundo de diversas regiões. Os resultados ainda mostraram que para os metacaulins preparados com essas temperaturas de calcinação, em que se tem um maior teor de Al tetraédrico, a síntese da zeólita A apresentava um rendimento máximo em relação às outras temperaturas estudadas (MAIA, 2011b; MAIA, 2014).

Assim, buscando otimizar as sínteses de zeólitas a partir do rejeito de caulim do Jari (KJ), este trabalho teve como objetivo estudar o processo de síntese de zeólita A através do método de síntese proposto por Rigo e colaboradores (2009), para que o melhor tempo de cristalização fosse verificado.

Experimental

Material e Métodos

Como materiais de partida foram utilizados o KJ, calcinado a 600°C/2h, descrito por Maia e colaboradores (2014) como melhor condição para se obter metacaulinita altamente reativa e NaOH, como a fonte de cátion. A caracterização química e mineralógica do KJ pode ser encontrado no trabalho mencionado acima.

A síntese foi realizada da seguinte forma: 6,562 g de NaOH foram adicionadas em 86,58g de água destilada e o sistema foi mantido sob agitação até completa dissolução. Em seguida foi adicionado 1,632 g de aluminato de sódio. Novamente o sistema foi mantido sob agitação até completa dissolução. E finalmente foi adicionado 8,478g do KJ mantendo-se a mistura sob agitação durante 30 minutos.

Foi utilizada uma fonte extra de Al, acertando-se a relação Si/Al – 1,0. Isso foi

necessário, pois na estrutura da caulinita do KJ tem-se Fe substituindo a posição do Al.

Posteriormente, o gel formado foi acondicionado em autoclaves de aço inox com um revestimento interno de teflon, com 60 mL de capacidade, que foram levadas à estufa a 100°C por diferentes tempos de síntese: 4, 6, 12 e 24h. Após este período, as autoclaves foram resfriadas e o material foi filtrado, lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse menor que 9,0. O material sólido obtido foi seco em estufa a 60°C e acondicionado para as análises.

Caracterização

Os materiais preparados na síntese foram caracterizados por difratometria de Raios X em um difratômetro modelo D5000 (Siemens) utilizando-se filtro de níquel e radiação Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$). Também foi realizada análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise química utilizando-se uma microsonda EPMA, Modelo 1720H, Shimadzu, com voltagem de aceleração de 15KV e BC variando de 50nA a 0,01nA. Para esta análise as amostras foram dispersas numa fita de carbono e metalizadas com ouro. A caracterização do material de partida KJ e o metacaulim produzido a 600°C/2h foi descrita em Maia e colaboradores (2014).

Cálculo da cristalinidade/ grau de ordem estrutural da zeólita A

A cristalinidade da zeólita A foi calculada pela comparação das áreas das seguintes reflexões, $2\theta = 7,2; 12,5; 16,1; 21,7; 30$ e $34,2^\circ$, levando em consideração uma zeólita padrão obtida pela síntese IZA.

Resultados e Discussão

Através de difratometria de raios X, foi verificado que o KJ é constituído basicamen-

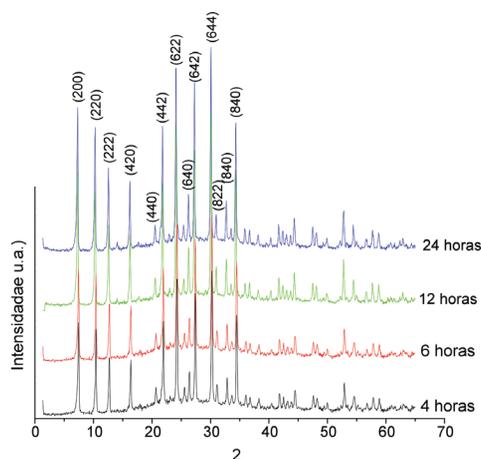
te por caulinita, apresentando ainda como impureza mineralógica, o anatásio. No padrão difratométrico do KJ no intervalo de 19 a 23° (2 θ) uma única banda foi observada, substituindo o primeiro triplete, indicando, assim, o baixo grau de ordem estrutural da caulinita. Após a calcinação do KJ a 600°C/ 2 h verifica-se a total transformação da caulinita para metacaulinita, através do aparecimento do alargamento do background na variação de 18 a 28° (2 θ). No espectro de infravermelho do KJ, estão presentes além das bandas 3695, 3671, 3652, 3620, 1000, 1115, 938, 915, 940, 795, 755 e 540 cm⁻¹, características da caulinita, a banda próxima a 3438 cm⁻¹, indicado a presença do Fe estrutural na caulinita do KJ. A imagem ao MEV mostra que a caulinita do KJ consiste de aglomerados de placas finas exibindo características típicas de uma caulinita de baixo grau estrutural. Os dados da composição química mostra que o KJ apresenta quantidades de Al₂O₃, SiO₂ e H₂O próxima da composição teórica da caulinita, TiO₂ e Fe₂O₃ (MAIA, 2014).

A relação molar Si/Al obtida para o metacaulim através de MEV com microsonda foi próxima a 0,94. Observou-se, também, a presença de Fe (1,36%) e Ti (0,83%). Vale destacar que, mesmo sendo essa análise semiquantitativa, se confirma a presença de Si e Al em relações molares próximas a 1, o que é adequado para a síntese da zeólita A.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos produtos de síntese produzidos em diferentes tempos de cristalização. Nessa

Figura observa-se reflexões características da zeólita A (estrutura LTA) que foram indexadas conforme o Atlas da “International Zeolite Association” (BALLMOOS, 1990). Foi verificado, também, que zeólita A foi obtida como único material zeolítico em todas as condições de síntese e apresentou elevado grau de ordem estrutural nos tempos de 12 e 24 h, na relação Na/Al de 0,98.

Figura 1 - Difratogramas de raios X dos produtos de síntese produzidos em diferentes tempos de cristalização



A Tabela I apresenta resultados do grau de ordem estrutural da zeólita A, juntamente com as relações molares Si/Al e Na/Al obtidas pela análise semiquantitativa de microsonda (MEV). Observa-se que o tempo de cristalização influi no aumento da ordem estrutural, em 4 h se obtém zeólita A com 52,7% de cristalinidade, em comparação com uma zeólita A, padrão IZA (100%). O aumento do tempo de síntese resulta em zeólitas A

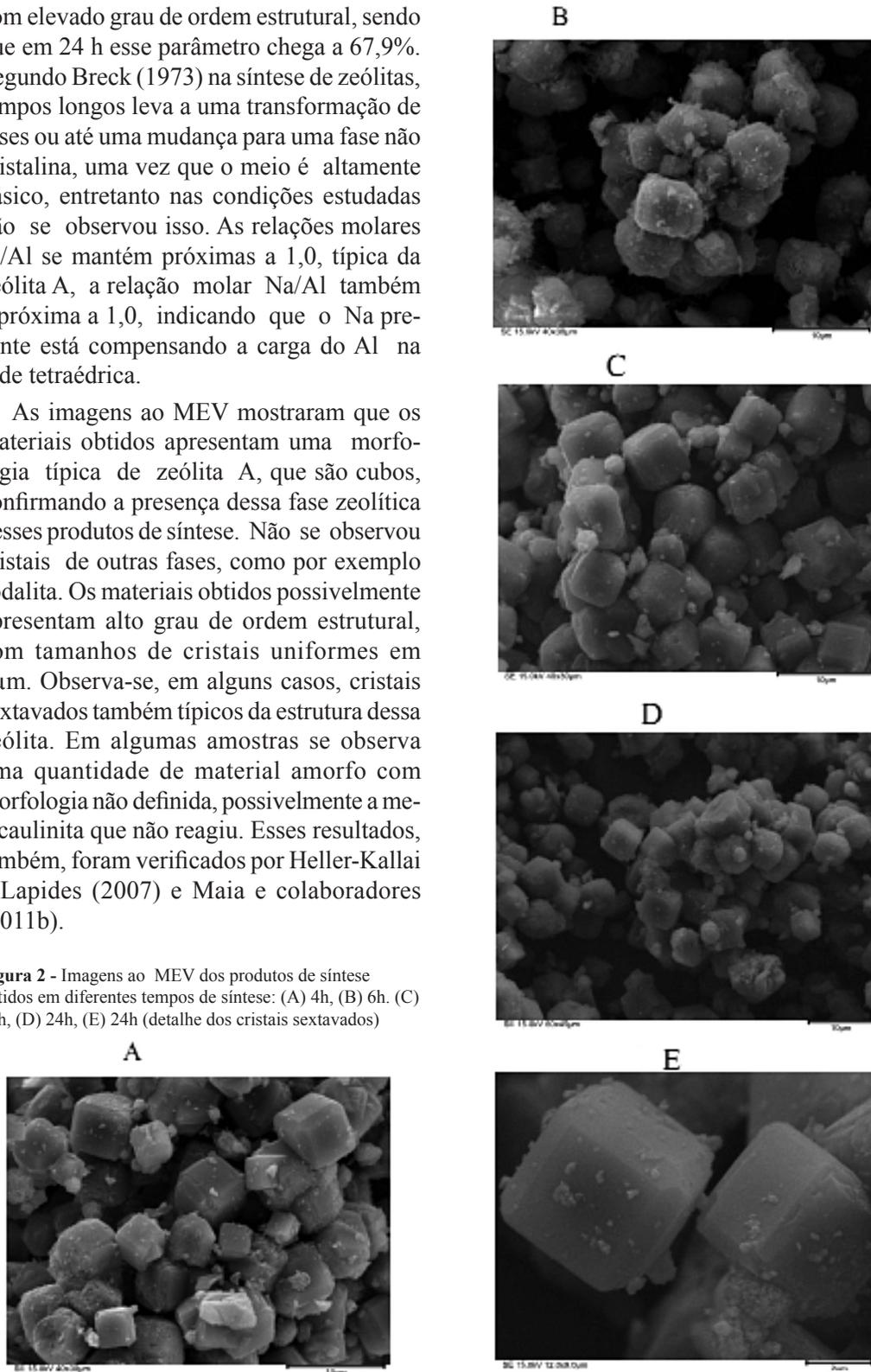
Tabela I - Grau de ordem estrutural e relação molar Si/Al das amostras obtidas em diferentes tempos de cristalização

Tempo de cristalização (h)	Grau de ordem estrutural	Relação molar Si/Al	Relação molar Na/Al
4	52,7%	0,94	0,94
6	53,4%	0,95	0,74
12	65,2%	0,94	0,98
24	67,9%	0,95	0,98
Synchrony	0.31ns	0.00**	0.13ns

com elevado grau de ordem estrutural, sendo que em 24 h esse parâmetro chega a 67,9%. Segundo Breck (1973) na síntese de zeólitas, tempos longos leva a uma transformação de fases ou até uma mudança para uma fase não cristalina, uma vez que o meio é altamente básico, entretanto nas condições estudadas não se observou isso. As relações molares Si/Al se mantém próximas a 1,0, típica da zeólita A, a relação molar Na/Al também é próxima a 1,0, indicando que o Na presente está compensando a carga do Al na rede tetraédrica.

As imagens ao MEV mostraram que os materiais obtidos apresentam uma morfologia típica de zeólita A, que são cubos, confirmando a presença dessa fase zeolítica nesses produtos de síntese. Não se observou cristais de outras fases, como por exemplo sodalita. Os materiais obtidos possivelmente apresentam alto grau de ordem estrutural, com tamanhos de cristais uniformes em $5\mu\text{m}$. Observa-se, em alguns casos, cristais sextavados também típicos da estrutura dessa zeólita. Em algumas amostras se observa uma quantidade de material amorfo com morfologia não definida, possivelmente a metacaulinita que não reagiu. Esses resultados, também, foram verificados por Heller-Kallai e Lapidés (2007) e Maia e colaboradores (2011b).

Figura 2 - Imagens ao MEV dos produtos de síntese obtidos em diferentes tempos de síntese: (A) 4h, (B) 6h, (C) 12h, (D) 24h, (E) 24h (detalhe dos cristais sextavados)



Conclusão

Zeólita A é obtida como único material zeolítico em todos os tempos estudados (4, 6, 12 e 24 h), empregando o rejeito industrial de caulim da região do Jari. Em 24 h de síntese zeólita A alcança o maior grau de ordem estrutural. Isso mostra que com o método

proposto em 24 h de síntese é possível obter zeólita A com elevado grau de ordem estrutural e como único material zeolítico. Proposta de trabalho como essa mostra a importância de se utilizar rejeitos em diferentes processos para produzir outros produtos, tanto para baratear esse processo como para evitar a retirada de certos materiais da natureza.

REFERÊNCIAS

- BALLMOOS, R. V.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD powder Patterns for zeolites IZA, 1990.
- BRECK, D. W. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use, Wiley, N. York, EUA, 1973.
- HELLER-KALLAI, L.; LAPIDES, I. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica comparison of different samples (part 2). *Applied Clay Science* v 35, p. 99-107, 2007.
- HILDEBRANDO, E. A.; NEVES, R. F.; ANGELICA, R. S.; VENEZUELA-DIAZ, F. Synthesis of zeolitic materials using as a source of SiO₂ and Al₂O₃ calcined kaolin waste. *Mater. Sci. Forum* v 727-728, 1349, 2012.
- MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do Processo de Síntese da Zeólita A e da Sodalita a partir de Rejeitos de Caulim da Amazônia com Aplicações em Adsorção**. 2011 Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.
- MAIA, A. A. B.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Miner.* v. 46, p. 127 – 136, 2011.
- MAIA, A. A. B.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R. F.; PÖLLMANN, H.; STRAUB, C.; SAALWÄCHTER, K. Use of ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes, *Applied Clay Science* v 87, p. 189 – 196, 2014.
- MAIA, A. A. B.; ANGELICA, R. S.; NEVES, R.F. Thermal stability of the zeolite-A synthesized after kaolin waste from Amazon region. *Cerâmica* v 54, 345 – 350, 2008.
- MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGELICA, R. S.; SOUZA, C. A. G; NEVES, R. F. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite-A. *Cerâmica* v 53, p. 319 – 324, 2007.
- PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F.; SALES, E. A.; PERGHER, S. B. C. Síntesis de Zeolitas X, A, Sodalita, P e Analcime a partir de um caulim natural. 13 Congresso Brasileiro de Catálise – Foz do Iguaçu, 2005.
- RIGO, R. T; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z Santos; PERGHER, S. B. C. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v 32, 21- 25, 2009.
- SILVA FILHO, S. H.; BIESEKI, L.; SILVA, A. R da; MAIA, A. A. B.; SAN GIL, R. A. S.; PERGHER, S. B. C. Utilização de Rejeitos de Caulins na Síntese da Zeólita A. 17 Congresso Brasileiro de Catálise – Gramado, 2013.