

SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES A PARTIR DE CAULIM

Data de submissão: 09/06/2023

Data de aceite: 03/07/2023

Rian Cristian Douro Amorim

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/8957051851081842>

Antônio Lucas Alcantara Modesto

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/4728233493323449>

Alex Gabriel Oliveira Ruivo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará

Mailson Batista de Vilhena

Universidade federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/0383588164193085>

Dilson Nazareno Pereira Cardoso

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/1711061955509303>

Josiel Lobato Ferreira

Universidade Federal do Pará, faculdade de Engenharia química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/0187722217624180>

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Biotecnologia (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Deibson Silva da Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais (Campus Ananindeua)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>

José Antônio Silva da Souza

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/6157348947425968>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Biotecnologia (Campus Belém)
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5521162828533153>

RESUMO: O presente trabalho objetivou sintetizar zeólitas a partir do caulim de enchimento e aplica-los em ensaios de adsorção de umidade. O Caulim foi calcinado à 700°C por duas horas para sua transformação em metacaulim. Após a calcinação, o metacaulim foi introduzido em um balão, disposto em manta, acoplada ao termopar regulado para temperatura de 100°C. A frequência do agitador foi de 700 RPM e a síntese ocorreu em 30 minutos. Para a adsorção, foi utilizado um recipiente fechado contendo 5 gramas das zeólitas dispostas em um cadinho e ao redor, encheu-se o recipiente de água a fim de verificar o teor de umidade absorvido pela amostra durante os tempos adotados pela metodologia. Na metodologia analítica, o material de partida, intermediário e as zeólitas sintetizadas foram caracterizados por meio do MEV e DRX. Para a adsorção de umidade, foi desenvolvido um gráfico que dispõe da média da porcentagem de adsorção (duplicata) em função do tempo. Através dos resultados ao MEV e ao DRX, o caulim apresentou-se como matéria prima viável para síntese de zeólitas. Em relação aos ensaios de adsorção, pode-se afirmar que as zeólitas do presente trabalho foram eficientes na adsorção de umidade nos tempos adotados pela metodologia. Ressalta-se um potencial de adsorção ainda maior.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo, minerais, adsorção, metacaulim, zeólitas.

SYNTHESIS OF ADSORBENT MATERIALS FROM KAOLIN

ABSTRACT: The present work aimed to synthesize zeolites from kaolin filler and apply them in moisture adsorption tests. Kaolin was calcined at 700°C for two hours for its transformation into metakaolin. After calcination, the metakaolin was introduced into a flask, arranged on a blanket, coupled to a thermocouple set at a temperature of 100°C. The agitator frequency was 700 RPM and the synthesis took place in 30 minutes. For the adsorption, a closed container was used containing 5 grams of zeolites placed in a crucible and around it, the container was filled with water in order to check the moisture content absorbed by the sample during the times adopted by the methodology. In the analytical methodology, the starting material, intermediate and synthesized zeolites were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). For the adsorption of moisture, a graph was developed that provides the average of the percentage of adsorption (duplicate) as a function of time. Through the results of SEM and XRD, kaolin presented itself as a viable raw material for synthesis of zeolites. In relation to the adsorption tests, it can be affirmed that the zeolites of this work were efficient in the adsorption of moisture in the times adopted by the methodology. It is emphasized an even greater potential for adsorption.

KEYWORDS: Waste, minerals, adsorption, metakaolin, zeolites.

1 | INTRODUÇÃO

A zeólita é um mineral cuja sua composição é dada basicamente por silicatos hidratados de alumínio, possui estrutura cristalina e apresentam uma enorme quantidade de micro poros bem definidos em sua estrutura. As zeólitas dispõem de cavidades e canais interconectados, os quais apresentam íons de compensação (Gama, 2012). Os micro poros, que se fazem presentes na estrutura das zeólitas, são capazes de adsorver o ar, água e outros tipos de íons. Por conta de seu alto perfil adsorvente, as zeólitas são conhecidas, pela IUPAC, como peneira molecular.

O caulim é um mineral argiloso composto essencialmente por caulinita e haloisita. Embora, a caulinita seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, oxigênio e hidrogênio encontram-se geralmente presente na forma mais complexa e por vezes, desconhecida (Mártires, 2009). Em 2021, o Pará deteve os títulos de maior produtor e maior exportador nacional de caulim, e oitavo maior produtor de caulim do mundo (Assunção, 2021). O caulim é muito requisitado para produção de zeólitas por conta de sua fonte natural de alumínio e silício (Pinheiro et al. 2020). A síntese a partir do caulim pode ser feita utilizando basicamente duas etapas, são elas: Calcinação do caulim e síntese hidrotermal de zeólitas.

Os objetivos do presente trabalho são: sintetizar material zeolítico (zeólitas A), utilizando o caulim de enchimento como material de partida, para realizar ensaios de adsorção com as zeólitas sintetizadas. Ademais, pretende-se caracterizar os matérias de partida, intermediário e finais a partir de análises morfológicas e mineralógicas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Procedimentos experimentais

A metodologia experimental foi dividida nas etapas de síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico sintetizado em ensaios de adsorção de umidade. A síntese de síntese de zeólitas a partir do caulim de enchimento e por via hidrotermal foi dividida em basicamente três etapas, são elas: calcinação do caulim de enchimento e sintetização de zeólita 4A em sistema dinâmico e por fim, a filtração e secagem das zeólitas sintetizadas.

Calcinação do caulim: Na calcinação, o caulim de enchimento foi pesado e submetido ao forno, tipo mufla, com uma temperatura de 700 °C durante duas horas, desta maneira, possibilitando a desidroxilação do material de partida, transformando o caulim de enchimento em metacaulim.

Processo de síntese: Para o processo de síntese, foi pesado 150 gramas de metacaulim, produzido na calcinação e a solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5 molar, o que fornece uma relação Al/Na igual a 0,57. Após a pesagem, o material foi submetido à um balão de 3 litros, o qual estava acoplado em uma manta aquecedora e em um agitador. O

termopar, aparelho que mede e regula a temperatura da manta aquecedora, foi designado para aproximadamente 100 °C e o agitador para uma frequência de 700 RPM.

Filtração do produto: Após a síntese de zeólitas 4A, o produto obtido, por apresentar um pH maior que o pH neutro (pH desejado para cessar a reação de síntese), precisou ser filtrado com água destilada, e ao seu término, a zeólita foi seca na estufa durante 24 horas.

Ensaio de adsorção: O material zeolítico sintetizado foi calcinado durante duas horas sob temperatura de 400 graus celsius em mufla, para dar início aos ensaios de adsorção. Para os ensaios de adsorção foi utilizado um recipiente fechado, o qual continha 5 gramas do material zeolítico sintetizado (Após calcinação à 400 graus por duas horas) disposto em um cadinho e ao redor, encheu-se o recipiente de água a fim de verificar o teor de umidade absorvido pela amostra durante os respectivos tempos: 2, 4, 6, 8, 24, 30, 48, 72, 120, 168 e 216 horas.

2.2 Procedimentos analíticos

Para a adsorção, utilizou-se um gráfico que dispõe da média da porcentagem de adsorção (duplicata) em função do tempo em horas.

Análises mineralógicas: As análises para a composição mineralógica dos materiais de partida, materiais intermediários e as zeólitas A foram obtidas por meio da difração de raios X (DRX); sendo as análises feitas no Difractômetro de Raios X modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro K_{β} de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Fenda divergente: $1/4^{\circ}$ e anti-espalhamento: $1/2^{\circ}$, máscara: 10 mm.

Análises morfológicas: As análises morfológicas foram obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo os dados obtidos pelo microscópio de bancada, da Hitachi, modelo TM3000. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 5 kV.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 1 apresenta o difratograma do material de partida (caulim de enchimento), a partir do qual é possível observar que o caulim de enchimento utilizado na síntese é constituído essencialmente por caulinita (K) e dispõe de 2 picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å. Por apresentar picos no difratograma, confirma-se a fase cristalina do caulim. O caulim de enchimento apresentou a caulinita como fase primária e o quartzo como fase secundária, tais resultados entram em consenso com o trabalho de (Farias, 2020).

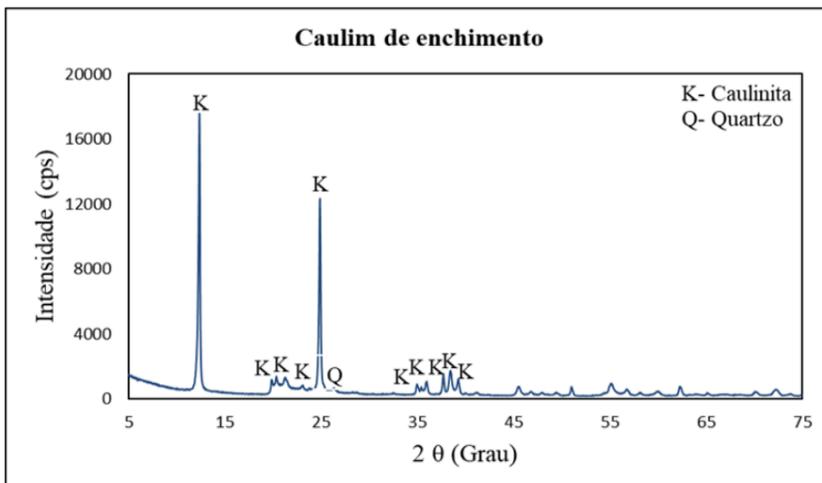


Figura 1 – Difratograma do caulim de enchimento.

A Figura 2 apresenta o difratograma do metacaulim, que comparado ao difratograma do caulim, apresenta a exclusão dos picos de caulinita, demonstrando que a calcinação foi satisfeita, ou seja, a transformação da caulinita em metacaulinita. Na temperatura e tempo utilizado na presente calcinação, ainda se observa um pequeno pico de quartzo.

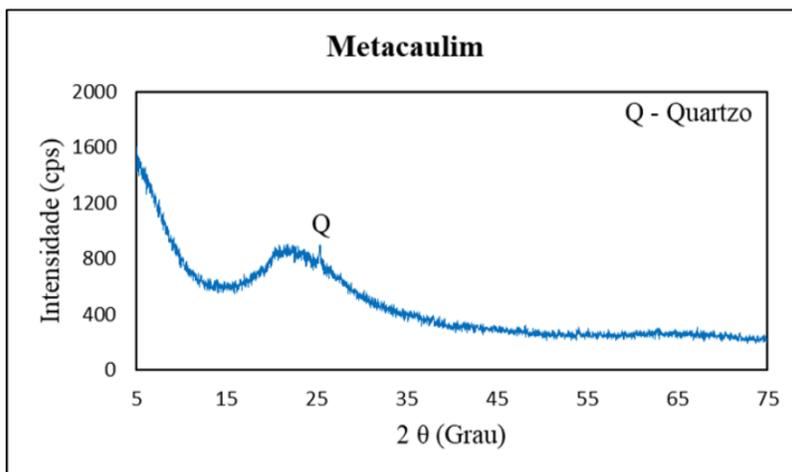


Figura 2 – Difratograma do metacaulim.

Na Figura 3 tem-se o difratograma das zeólitas sintetizadas a partir do metacaulim, o qual apresenta vários picos cristalinos, estes sendo característicos das zeólitas do tipo A. tais resultados são semelhantes ao de Rodrigues (2019), o qual utilizou o caulim de enchimento para sintetizar zeólitas do tipo A.

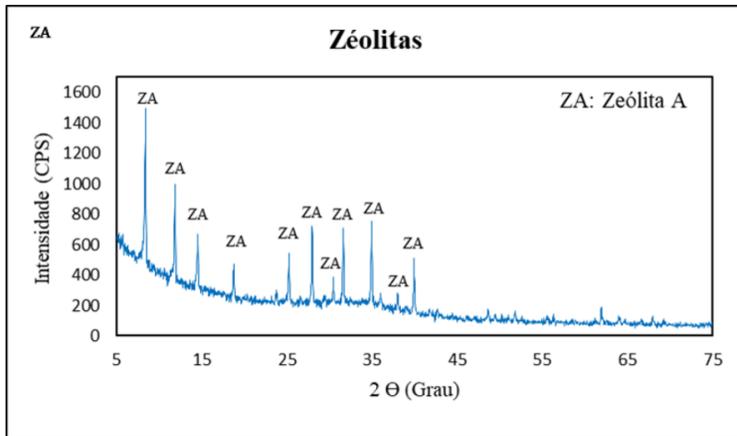


Figura 3 – difratograma das zeólitas sintetizadas.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia do caulim de enchimento apresentou uma aglomeração de partículas conforme esperado de acordo com a literatura, mostrando uma morfologia pseudo-hexagonal das mesmas na Figura 4, confirmando o trabalho de Rodrigues (2019).

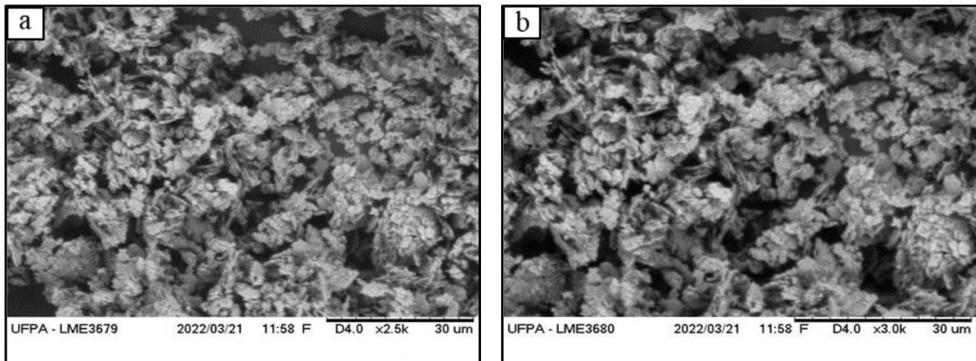


Figura 4 – Imagens ao MEV do caulim de enchimento.

Microscopia eletrônica de varredura do Metacaulim, o qual foi obtido a partir da calcinação do caulim de enchimento à 700 °C por duas horas e pode ser observado a partir da Figura 5, apresenta uma morfologia que difere ao do caulim de enchimento, o metacaulim tem como característica sua estrutura amorfa, ou seja, possui poucos cristais em sua morfologia, já o caulim de enchimento é caracterizado pelo o aparecimento de cristais em sua estrutura, conforme visto também por Muñoz-Villareal et al. 2011).

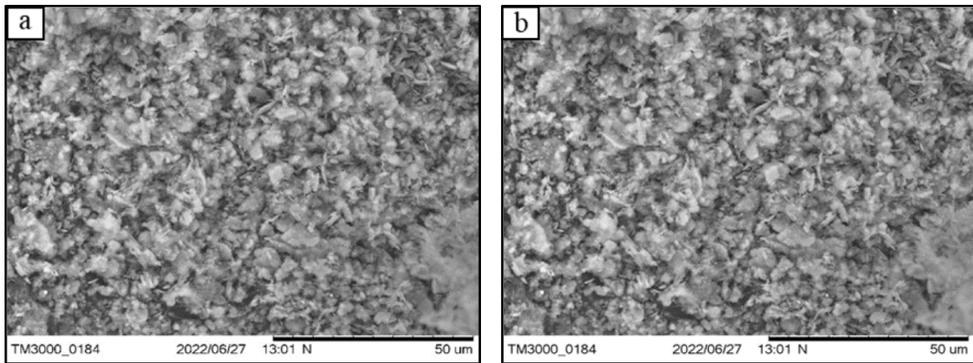


Figura 5 - Imagens ao MEV do metacaulim.

A partir da demarcação amarela, na Figura 6, é possível notar o aparecimento de cristais cúbicos no MEV das zeólitas sintetizadas, estes sendo característicos de zeólitas do tipo A conforme o trabalho de Santana, 2012.

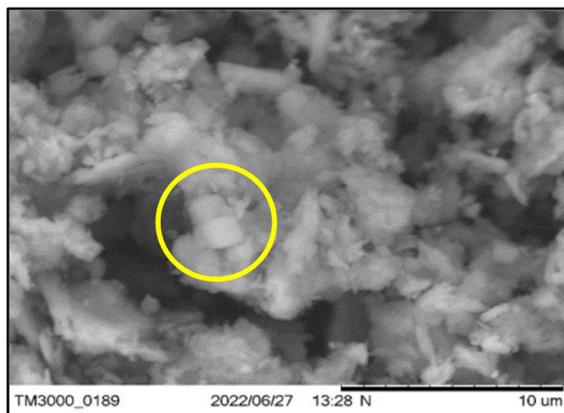


Figura 6 - Imagem ao MEV das zeólitas.

3.3 Adsorção de Umidade

A adsorção de umidade disposta no gráfico da Figura 7 dispõe da média da porcentagem de adsorção (duplicata) em função do tempo em horas. A partir do gráfico de adsorção de umidade, nota-se pequenas flutuações do início da adsorção até o tempo de 48 horas, e em sequência o gráfico adota um comportamento que se assemelha a uma reta crescente até a última pesagem no tempo de 216 horas, onde a taxa de adsorção, na média, alcança o seu maior valor com 10,06% de umidade adsorvida.

Até o tempo de 8 horas, a taxa de crescimento na adsorção de umidade apresentou um crescimento mais acelerado, quando comparado aos tempos posteriores, isso se deve, possivelmente, a saturação da zeólita, a qual adsorveu uma grande quantidade de

umidade, nas primeiras, em seus poros e conseqüentemente vai perdendo superfície de contato com a umidade, logo, o crescimento na taxa de adsorção vai desacelerando até se manter constante. Ademais, é possível notar um potencial de adsorção ainda maior para o material zeolítico formado no presente trabalho, visto que, o comportamento crescente do gráfico tende a continuar até a saturação máxima da zeólita, ou seja, a taxa média de adsorção mantendo-se constante.

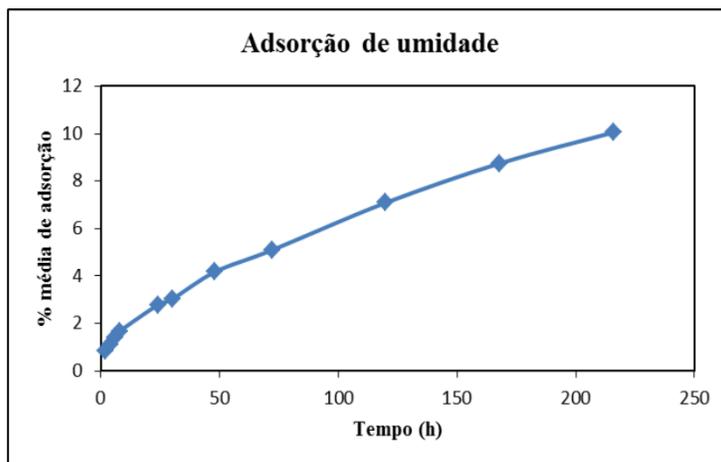


Figura 7 – Gráfico de adsorção de umidade.

4 | CONCLUSÃO

O caulim de enchimento, material de partida do presente trabalho, é constituído essencialmente pelo mineral caulinita, sendo acompanhado por impurezas, como o quartzo, em pequenas concentrações. A partir das análises morfológicas do MEV e mineralógicas do DRX, o caulim apresentou-se como matéria prima viável para a produção de zeólitas do tipo A, sendo possível a produção por via hidrotermal dividida nas etapas de calcinação e síntese dinâmica.

Em relação aos ensaios de adsorção, pode-se afirmar que o material zeolítico (Zeólita A) formado no presente trabalho foi eficiente na adsorção de umidade nos tempos adotados pela metodologia. Ressalta-se um potencial de adsorção ainda maior, visto que o comportamento crescente do gráfico tende a continuar crescendo até a saturação total da Zeólita e conseqüentemente se manter constante.

REFERÊNCIAS

A.N.S. BRAGA, V.N. SIMÕES, L.S. NEIVA, L.GAMA. **síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: uma revisão da literatura.**/ revista eletrônica de materiais e processos/ ISSN 1809-8797/ v.7.7(2012) 215-2020.

MÁRTIRES R. A. C., 2009. Sumário Mineral, Caulim. Série estatísticas e economia mineral, DNPM. PINHEIRO, D. DO R.; GONÇALVES, L.R.; DE SENA, R.L.P.; MARTELLI, M.C.; NEVES, R. DE F.; RIBEIRO, N.F. da P. 2020. **Industrial kaolin waste as raw material in the synthesis of the SAPO-34 molecular sieve**. Materials Research 23: 1–6.

FARIAS, B.M.; RODRIGUES, E.C.; ROCHA, C.A.F. DA; PINHEIRO, A. DOS P.; MACÊDO, E.N.; SOUZA, J.A. DA S. 2020. **Produção de matrizes adsorventes a partir de zeólita A e sodalita**. Brazilian Journal of Development 6: 73464–73478.

RODRIGUES, EMERSON CARDOSO. **Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre**. 2019. 92 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Federal do Pará, Belém, 2019.

SANTANA, D. L. et al. **Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim**. Cerâmica, São Paulo, v. 58, n. 346, p. 238-243, abr./jun. 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n346/v58n346a15.pdf>>. Acesso em: 29 jul. 2022. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132012000200015>>.