

# SÍNTESE DE ADSORVENTES A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM AMAZÔNICO

*Data de submissão: 09/06/2023*

*Data de aceite: 01/09/2023*

### **Antônio Lucas Alcantara Modesto**

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

### **Rian Cristian Douro Amorim**

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

### **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:** No desenvolvimento deste trabalho, as zeólitas foram produzidas a partir do rejeito de caulim que possui como fonte principal de silício e alumínio, o produto foi submetido a ensaios de adsorção com intuito de analisar seu potencial como adsorvente em um sistema úmido e fechado. A sintetização foi realizada em condições hidrotermais em reator dinâmico. Com base nos resultados obtidos, observa-se que no procedimento experimental desenvolvido com o rejeito de caulim, inicialmente calcinado a 700 °C por 2 horas, no qual se realizou a reação em meio alcalino a 100 °C por 30 minutos obtendo a zeólita como fase predominante no produto de síntese. As análises de DRX e MEV comprovaram a cristalinidade e morfologia do material zeolítico formado (zeólita A e sodalita), os ensaios de adsorção demonstram boa capacidade adsorptiva, porém com a necessidade de um tratamento adicional para evitar a rápida saturação e utilizar em aplicações mais viáveis como no tratamento de efluentes industriais.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduo, zeólita, teor adsorptivo.

## SYNTHESIS OF ADSORBENTS FROM AMAZON KAOLIN WASTE

**ABSTRACT:** In the development of this work, zeolites were produced from kaolin waste, which has silicon and aluminum as its main source. The product was subjected to adsorption tests in order to analyze its potential as an adsorbent in a humid and closed system. The synthesis was carried out under hydrothermal conditions in a dynamic reactor. Based on the results obtained, it is observed that in the experimental procedure developed with the kaolin waste, initially calcined at 700 °C for 2 hours, in which the reaction was carried out in an alkaline medium at 100 °C for 30 minutes, obtaining the zeolite as phase predominant in the synthesis product. XRD and SEM analyzes confirmed the crystallinity and morphology of the formed zeolite material (zeolite A and sodalite), the adsorption tests demonstrate good adsorptive capacity, but with the need for additional treatment to avoid rapid saturation and use in more viable applications as in the treatment of industrial effluents.

**KEYWORDS:** residue, zeolite, adsorptive content.

## 1 | INTRODUÇÃO

O Pará possui grande destaque no Brasil por ter um dos mais importantes depósitos de caulim a nível internacional e ser o principal distrito brasileiro de produção de caulim para a indústria de papel, no qual o processamento desse material gera uma quantidade considerável de rejeitos, que causam problemas para a região amazônica, pois, grandes áreas são desmatadas para sua disposição, porém existem diversos trabalhos produzidos que visam estabelecer rotas de aplicação para esses materiais (Costa, 2009; Maia et al. 2019; Menezes et al. 2017).

Por possuir diversas impurezas, é de extrema importância o processo de beneficiamento, a fim de padronizar o caulim de acordo com as especificações de mercado e aplicações industriais (Sousa et al, 2020). Desse modo, além de ser abundante e de baixo custo, é um ótimo material de partida para realização de sínteses de material zeolítico (Breck, 1974).

Os materiais zeolíticos possuem diversas aplicações, pois, possuem microporos formados por causa de sua estrutura de rede tridimensional aberta ordenada em canais de dimensões moleculares, podendo ainda ter em sua organização estrutural um excesso de cargas negativas em virtude da substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , dessa forma esse material é utilizado como peneira molecular em processos de adsorção, troca iônica e catálise (Dyer, 1988; Sousa et al, 2020).

Os objetivos deste trabalho foram, utilizar o rejeito de caulim para síntese de zeólitas em condições hidrotermais, caracterizar o material em suas diferentes etapas para comprovar a eficácia do procedimento experimental e aplicar em testes de adsorção.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Calcinação do Rejeito de Caulim e Síntese Hidrotermal Para Obtenção Do Material Zeolítico

Foi realizada a secagem do rejeito de caulim na estufa a 110 °C durante 24 horas e logo após foi a cominuição deste material no moinho de bolas durante 20 minutos. Em seguida, a calcinação do durante 2 horas a 700 °C no forno elétrico de alta temperatura foi feita para que ocorresse a desidroxilação assim obtendo o metacaulim. Na produção das zeólitas, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (5 molar), que reagiu com o metacaulim, o que representa uma relação Al/Na igual a 0,57, o reator de síntese, um balão de fundo redondo de 2 litros com três juntas no qual fica o condensador, um agitador (configurado para 700 rpm) e o termopar onde a manta estava ligada para alcançar e estabilizar uma temperatura de aproximadamente 100 °C, com 30 minutos de reação ocorreu o processo de cristalização assim como visto em Rodrigues (2019), o produto é removido do reator e submetido ao processo de filtração a fim de neutralizar o pH.

### 2.2 Caracterização do Material de Partida e Produto

Difração de Raios X realizada no laboratório instituto de geociências da UFPA campus Belém, sendo as análises feitas no Difrátômetro de Raios X modelo Empryean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ( $K_{\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$ ), foco fino longo, filtro  $K_{\beta}$  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.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada no labMEV do Matcam na UFPA campus Belém, sendo os dados obtidos pelo microscópio de bancada, da Hitachi, modelo TM3000. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 5 kV.

### 2.3 Aplicação do Material Zeolítico em Teste de Adsorção

No processo de adsorção foram utilizados aproximadamente 5g de material zeolítico formado (zeólita A e sodalita), calcinadas à 400 °C por 2 horas em forno mufla, logo em seguida, isoladas em sistema fechado em presença de água (ilustrado na Figura 1) para poder analisar o teor de umidade adsorvido na amostra durante nove dias, as pesagens do adsorvente foram feitas em duplicatas nos intervalos de 2, 4, 6, 8, 24, 48, 72, 120, 168 e 216 horas.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Difração de Raios X do Material de Partida (Antes e Depois do Tratamento Térmico) e Produto

A Figura 1 mostra que o material de partida antes da calcinação tem em sua constituição o argilomineral caulinita e uma pequena presença de quartzo, observa-se também através da Figura 2 que após a calcinação o material possui apenas quartzo, comprovando que houve a desidroxilação obtendo o metacaulim, através da perda de cristalinidade do rejeito de caulim com a ausência dos picos de caulinita caracterizando um material amorfo que contém principalmente sílica em sua composição (Hildebrando, 2012; Sousa et al, 2020; Maia et al, 2007).

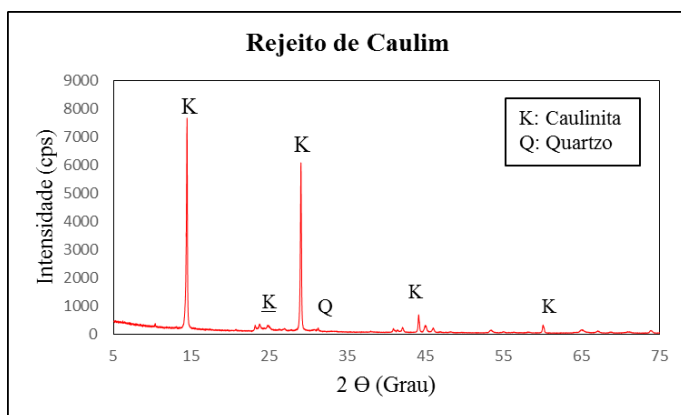


Figura 1 – Difratograma do rejeito de caulim.

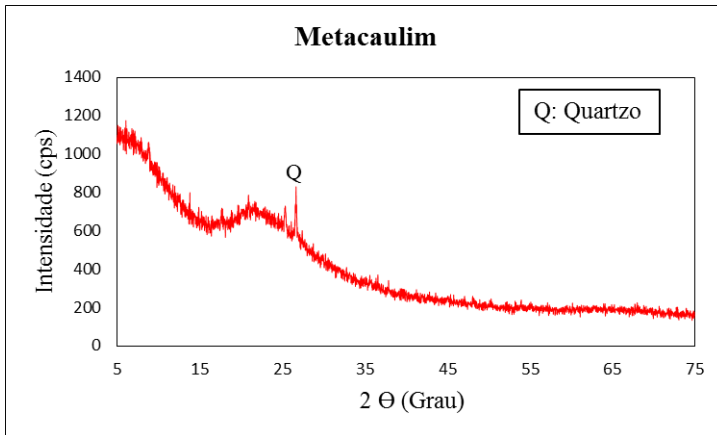


Figura 2 – Difratograma do metacaulim.

A Figura 3 apresenta picos de zeólita A e sodalita identificados como “ZA” e “HS” no difratograma do material após o processo de síntese hidrotérmica a aproximadamente 100 °C durante 30 minutos. É possível visualizar nas curvas de difração como fase predominante a zeólita A e em menor proporção a sodalita (Hildebrando, 2012; Sousa et al, 2020).

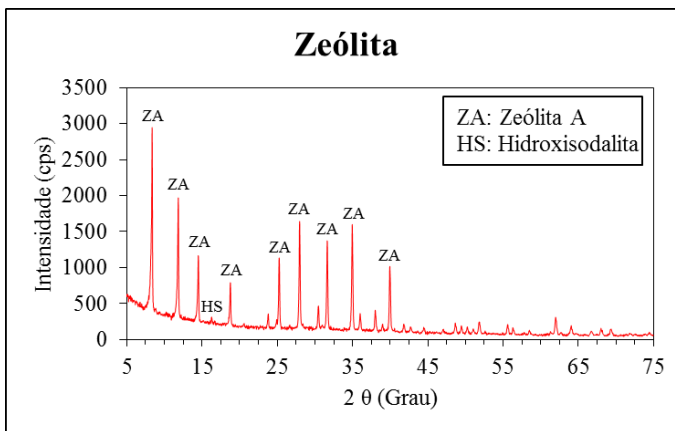


Figura 3 – Difratograma do produto de síntese.

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Material de Partida (Antes e Depois do Tratamento Térmico) e Produto

Percebe-se que na Figura 4 o material de partida, antes da calcinação, é constituído por várias partículas aglomeradas com empilhamento tipo booklets, de morfologia pseudo-hexagonal, características dos cristais de caulinita (Maia et al, 2007).

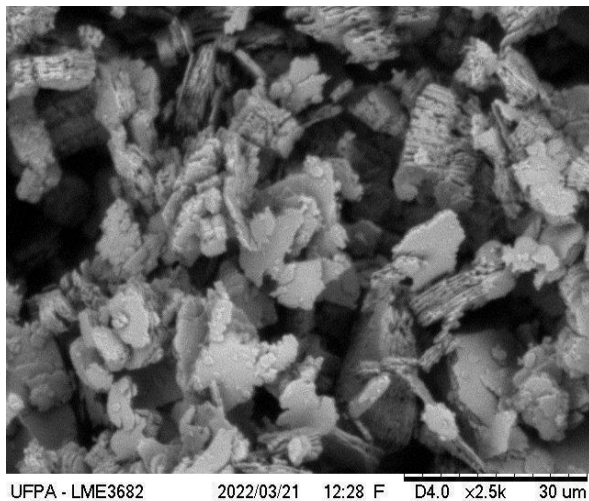


Figura 4 – Micrografia do rejeito de caulim.

Na Figura 5 o metacaulim, obtido após a calcinação do rejeito a 700 °C em um intervalo de 2 horas mostra grande aglomeração de partículas, mas com uma alteração no empilhamento através da redução de folhas empacotadas por causa da quebra dos cristais de caulinita, permanecendo com a morfologia pseudo-hexagonal (Hildebrando, 2012b).

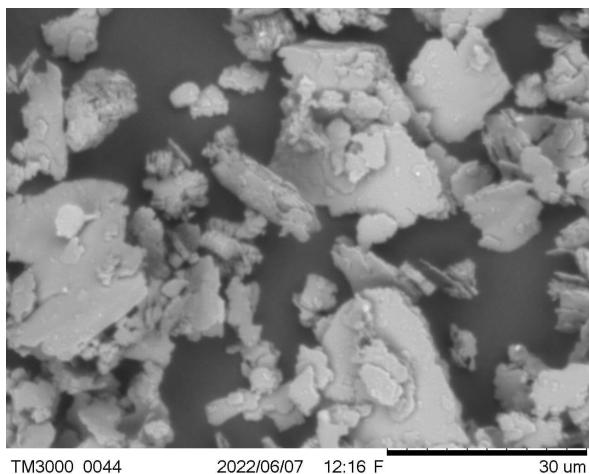


Figura 5 – Micrografia do metacaulim.

De acordo com a figura 6, pode-se visualizar a morfologia cúbica da zeólita tipo A e também a presença (em menor quantidade) de cristais esféricos (sodalita) do material sintetizado em meio alcalino (Rodrigues, 2019).

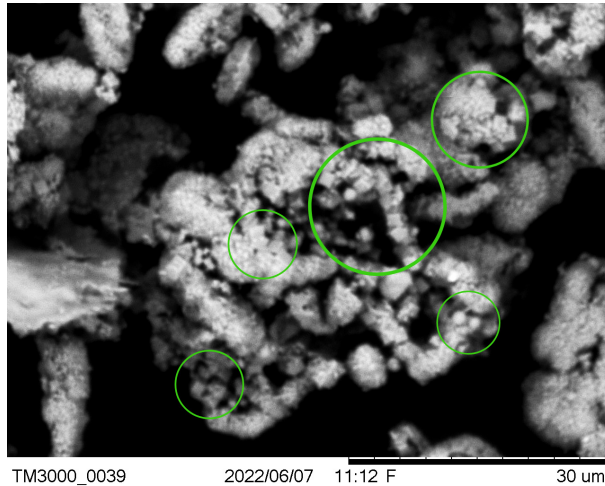


Figura 6 – Micrografia do material zeolítico.

### 3.3 Adsorção de Umidade

Como visto na Figura 7 percebe-se que inicialmente o material adsorve uma grande quantidade de umidade em um intervalo de duas horas, logo após vemos uma redução gradativa para os três próximos pontos, que tiveram o mesmo intervalo de tempo, isso se deve a granulometria do material que possuía uma grande superfície de contato com o ambiente úmido, ao ganhar umidade o material vai diminuindo sua superfície de contato. Desse modo, mesmo com redução da área de contato do material, ainda se pode visualizar um perfil curvilíneo ascendente na Figura 7, representando o aumento acumulativo de umidade após os nove dias (216 horas), quase saturando tendo 5,58% de umidade média de umidade adsorvida, necessitando de um intervalo maior de tempo para atingir saturação.

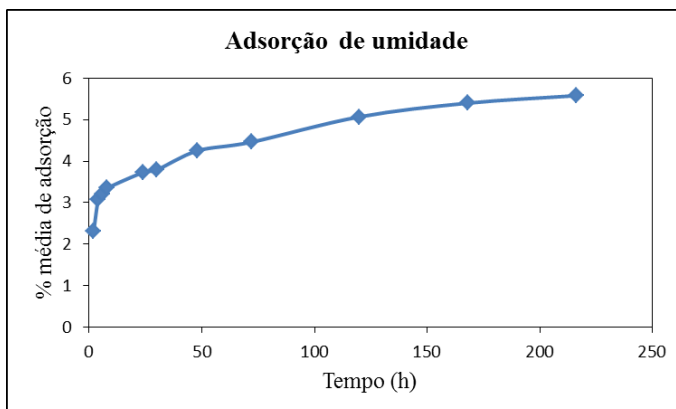


Figura 8 – Média da adsorção do material zeolítico.

## 4 | CONCLUSÃO

Uma das principais fases cristalizadas foi na obtenção do material zeolítico, obtendo-se a partir do rejeito de caulim, por sua vez podendo através de um rejeito aplicar em algo viável se fez verdade após a síntese ser realizada através de reações hidrotérmicas em meio alcalino com uma temperatura aproximada de 100 °C por um período de 30 minutos, comprovados pelas análises mineralógicas e morfológicas. Os testes de adsorção apresentaram uma ótima eficácia inicial, por causa de sua granulometria, entretanto ao perder contato com o sistema úmido ocorreu um déficit na adsorção comparado no primeiro intervalo de duas horas. Dessa forma, se tratar o material para que ele não sature rapidamente e tenha uma maior eficácia em tratamentos de efluentes, a zeólita produzida pode ser a solução de diversos problemas ambientais causados por efluentes líquidos de indústrias e esgotos.

## REFERÊNCIAS

BRECK, D.W. **“Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use”**, John Wiley Sons, New York, 1974.

COSTA, M. L.; SOUSA, D. J. L.; ANGÉLICA, R. S. **“The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon”**. J. South Am. Earth Sci. Vol.27, 2009, pp. 219-234.

DYER, A. **“An Introduction to Zeolite Molecular Sieves”**. John Wiley & Sons, New York, 1988.

HILDEBRANDO, E. A. **“Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente”**, Tese de doutorado – Universidade de S. Paulo, S. Paulo, 2012.

MAIA, A.A.B.; DIAS, R.N.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. **Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste**. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, p. 2924-2929, 2019.

MAIA, A. A. B. et al. **“Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A”**. Cerâmica, Vol.53, 2007, p. 319-324.

MENEZES, R.A.; PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S. et al. **Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived from kaolin waste from the Amazon**. Clay Minerals, v. 52, p. 83- 95, 2017.

RODRIGUES, E. C. **“Produção de Material Zeolítico a partir de Caulim da Amazônia em Escala Semi Piloto: Aplicação na Adsorção de Cobre”**. Belém, 2019. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Pará, PRODERNA/ITEC-UFPA.

SOUSA, B.; REGO, J.; BRASIL, D.; MARTELLI, M. **Síntese E Caracterização de Zeólita Tipo Sodalita Obtida A Partir De Resíduo De Caulim**. Cerâmica, Vol.66, 2020, pp. 404-412.