

CAPÍTULO 5

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE ZEOLITA F A PATIR DE SUB-PRODUTO DA INDUSTRIA MINERAL DA AMAZONIA



<https://doi.org/10.22533/at.ed.804112520035>

Data de aceite: 08/04/2025

Amanda KC Cancio

Programa de Pós-Graduação em Sociedade e Ambiente, Universidade Federal do Oeste do Pará, Brasil.

Renata de S. Nascimento

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Brasil

Cassio F. de Araujo

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Brasil

Igor A. R. Barreto

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Brasil

Luciana dos Santos Saldanha

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Brasil

Bruno A. M Figueira

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Brasil

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará, Brasil.

RESUMO: Rejeitos de caulim da Região Amazônica (Brasil) foram empregados como material de partida para obter material de zeólita tipo F sob síntese hidrotérmica de baixa temperatura em solução alcalina com KOH. Os efeitos das razões K/Al, temperatura e tempo de cristalização nos produtos cristalinos foram investigados. Os materiais foram caracterizados usando difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados mostraram que os rejeitos de caulim foram transformados com sucesso em nanozeólita F, com alto grau de cristalinidade e morfologia em bastões.

PALAVRAS-CHAVE: Amazônia, resíduos de mineração, transformação, zeólita.

INTRODUÇÃO

Os rejeitos de caulim são subprodutos sem valor econômico gerados durante o beneficiamento mineral que visa concentrar caulinita para aplicações industriais na fabricação de papel, cerâmica, cosméticos, fibra de vidro, tintas e revestimentos, entre outros (HABASHI, 1997; Murray, 2000; Menezes et al., 2014).

Na Região Amazônica (Brasil), são abundantes e caracterizadas por altos teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 , além da presença de argilominerais como caulinita, ilita e/ou muscovita, hematita e anatásio (Paz, Angelica e Neves, 2010; Barata et. al., 2005; Castro, Maia e Angelica, 2019; Gonçalves e Maia, 2018).

Essas minas e/ou depósitos ainda produzem subprodutos sem valor comercial por meio de seus processos de beneficiamento. Por exemplo, a indústria do caulim gera um subproduto caracterizado pelo seu alto teor de ferro e granulometria superior a 2 mm (Paz, Angelica e Neves, 2010; Barata et. al., 2005; Castro, Maia e Angelica, 2019; Gonçalves e Maia, 2018). Esses rejeitos apresentam propriedades químicas e minerais para serem utilizados como matéria-prima para obtenção de diversos tipos de produtos de valor agregado, como construção civil (obtenção de blocos de concreto ou substituição de areia em blocos de areia e cimento); produção de cerâmicas, revestimentos cerâmicos e porcelanatos, adsorventes e catalisadores (Karle et al., 1996; Basaldella et al., 1998; Contreras et al., 2000; Rezende et al., 2006; Menezes et al., 2007; Maia et al., 2007; Acorsi et al., 2009; Anjos & Neves, 2011). Além disso, desde meados dos anos 2000, eles têm sido propostos como material de partida para produzir peneiras moleculares como sodalita, faujasita, zeólita A, zeólita P, SAPO-34 e MCM-41 (Paz, Angelica e Neves, 2010; Castro, Maia e Angelica, 2019; Gonçalves e Maia, 2018; Pinheiro et al., 2020; Santos et al., 2018).

Neste trabalho, apresentamos a transformação de rejeitos de caulim da Amazônia em material zeólito tipo F, que se caracteriza por sua estrutura formada por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 com K^+ como cátions contrabalanceados baseados no mineral tectossilicato natrolita (Baerlorcher e Barrer, 1974).

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi o rejeito de caulim (Ktail) localizado na Amazonia. Como agente mineralizante na síntese da zeólita, foi utilizado hidróxido de potássio (NEON) e água deionizada.

Procedimentos experimentais

No sistema de síntese da zeólita F, inicialmente, o caulim (amostra Ktail) foi calcinado a 700 °C por 2 h (amostra MTK) antes de ser utilizado. A fase metacaulim (amostra MTK) reagiu com hidróxido de potássio e água em uma razão molar de 0,07K2O:0,02Al2O3:0,03SiO2:1H2O com razão molar K/Al de 3,5. O gel obtido foi agitado por 2 h e transferido para um reator hidrotérmico a 110° C por 24 horas. O produto final foi lavado com água destilada, seco por 2 h a 70° C. Os efeitos da razão molar K/Al e da temperatura na cristalização da zeólita F também foram investigados.

Caracterização

A composição química do Ktail foi determinada usando um espectrômetro de fluorescência de raios X Bruker S2 Ranger. A matéria-prima e os produtos sintéticos foram identificados por difratometria de raios X de pó, usando um D2 PHASER da Bruker ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) potência de 400 W, com uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ/\text{min}$, usando um detector rápido LynxEye como sistema de detecção. A tensão foi de 30 kV e 10 mA, respectivamente. As caracterizações morfológicas foram realizadas por um microscópio TESCAN Vega com analisador EDS (análise SEM) e Equipamento Morgagni 268D (análise TEM) de Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE-RECIFE).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química e mineralógica da amostra Ktail empregado neste estudo são mostradas na Tabela 1 e Fig. 1. Os principais constituintes foram SiO_2 e Al_2O_3 , e outros óxidos, como Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 e CaO ocorreram em quantidades menores. A razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi de aproximadamente 2,05, o que foi satisfatório para a síntese da zeólita F sem fontes adicionais de sílica e alumina. O padrão de XRD do material de partida (amostra Ktail) correspondeu à muscovita e à caulinita como fases de aluminossilicato, além de gibbsita, quartzo e anatase que também foram detectados. O padrão de DRX da amostra de MTK obtida por calcinação de caulim a 700°C , mostrou que as estruturas de camadas fortemente ordenadas (caulinita e muscovita) colapsaram para uma fase desordenada (metacaulim), de acordo com os resultados anteriores (Schwanke et al., 2022; Lima et al., 2023). Quartzo e anatase também foram detectados na amostra.

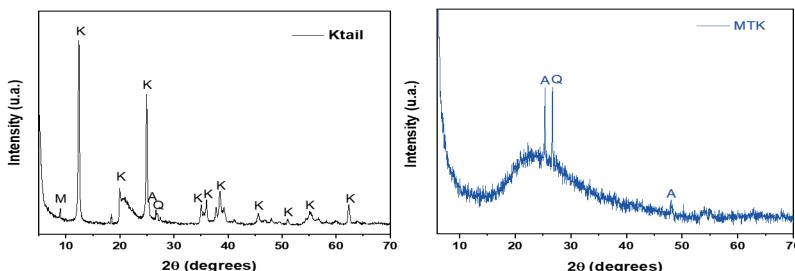


Figura 1: Padrões de XRD de amostras Ktail e MTK.

(A: anatase; K: caulinita; M: muscovita; Q: quartzo)

Composição	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	TiO_2	PF	Total
(peso%)	44,85	36,91	2,02	0,02	1,04	1,89	13,98	100

Guia 1: Composição química do Ktail obtida por medição de XRF.

Para investigar a influencia da variação molar K/Al na cristalização da zeólita F, quatro experimentos foram realizados com razões K/Al de 2,5, 3,5, 4 e 5, respectivamente (Fig. 2). Os resultados indicaram uma transformação efetiva da metacaulinita em zeólita F. Para os produtos sintetizados sob razão K/Al = 2,5 ou 4, além de picos bem definidos da zeólita F (PDF 038-0216), também foi verificada a zeólita do tipo K-chabazita (PDF 044-0250). Por outro lado, um aumento em K/Al = 3,5 ou 5, produz uma zeólita F pura, com base em picos de XRD em 12,83; 13,66; 16,88; 18,62; 25,98; 27,58; 29,44; 30,50; 32,17 e 40,27° (2θ), que correspondem aos planos (110), (002), (112), (211), (220), (203), (222), (302), (312) e (412), respectivamente. Exceto para a amostra obtida de K/Al = 5, houve uma relação direta entre um aumento na ordenação estrutural (medida a partir de FWHM) e uma diminuição no tamanho do cristalito (medido a partir da equação de Debye-Scherrer) para a fase F da zeólita quando houve um aumento na razão K /Al = 2,5 para 4. Para o produto sintetizado K/Al = 5, uma redução contínua no tamanho do cristalito (~ 54 nm) foi observada contra um aumento na desordem estrutural zeolítica.

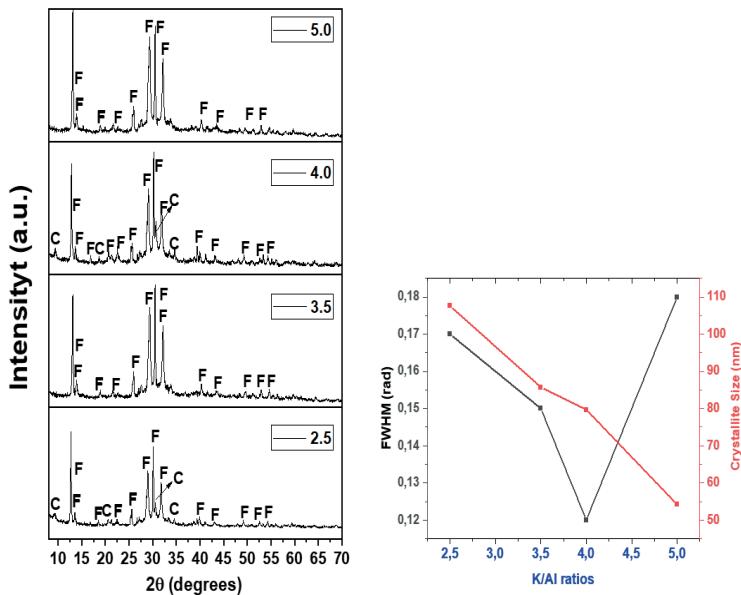


Figura 2: Padrões de XRD das zeólitas sintetizadas sob proporções K/Al de 2,5; 3,5; 4 e 5. E relação entre o tamanho do cristalito e FWHM. (Zeo F = zeólita F, C = chabazita)

A Fig. 3 apresenta os padrões de XRD dos produtos obtidos em diferentes temperaturas de síntese, sob tratamento hidrotérmico após 24 h de cristalização. O padrão de XRD do produto obtido a 75° C indicou claramente que a síntese da zeólita F não ocorreu, conforme revelado pela presença de fases amorfas, quartzo e anatase. Com a elevação da temperatura em torno de 100 ou 150 °C, a cristalização resultou em produtos com fase pura da zeólita F. Quando os experimentos nas mesmas condições foram realizados a 130 e 200 °C, também ficou claro que o material amorfó se dissolveu e recristalizou em

Kaliofilita como fase cristalina. É interessante mencionar que esses resultados corroboram com os obtidos por Novembre, Pace e Gimeno (2014) e Taylor et al. (2020), que usaram rochas de diatomita e resíduos de vidro como matérias-primas para sintetizar a zeólita F, respectivamente.

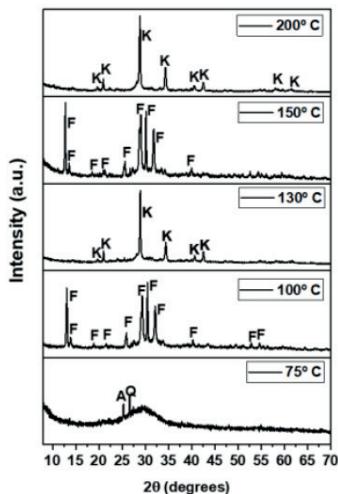


Fig. 3: Diagramas de difração de raios X dos produtos das etapas de síntese a 75, 100, 130, 150 e 200°C. (Zeo F = zeólita F, A = anatase, Q = quartzo, K = Kaliofilita).

O tempo de cristalização desempenha um papel crucial na síntese de vários materiais do tipo zeólita. Conforme mostrado na Fig. 4, análises de DRX dos produtos sintetizados em 1, 6, 12 e 24 horas a 110 °C foram utilizadas para monitorar o tempo mínimo ideal para obtenção da zeólita F. Para o produto obtido em 1, 6 e 12 horas, observou-se um material quase amorfó com picos discretos em 25,39 e 26,71° (2θ) correspondentes às fases anatase e quartzo. Após 24 horas de tempo de cristalização, o produto obtido foi caracterizado como zeólita F bem cristalizada, o que indicou ser um tempo adequado para obtenção do material zeolítico potássico e menor que o observado por NOVEMBRE et al. (2014), que relataram um tempo ideal de cristalização entre 30 e 50 h.

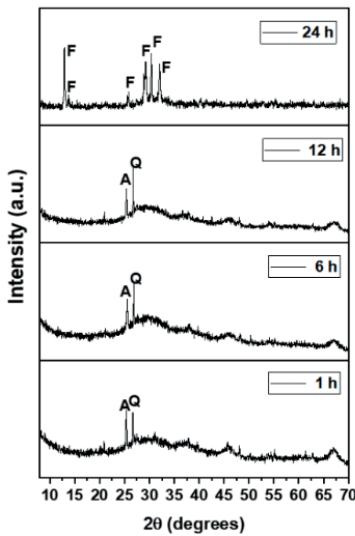


Fig. 4: Padrões de difração de raios X de amostras obtidas em diferentes tempos de síntese. (a) 1 h, (b) 6 h, (c) 12 h, (d) 24 h. (Zeo F = zeólita F, A = anatase, Q = quartzo).

As micrografias de MEV e MET da zeólita F sintetizada a $K/Al = 3,5$ e $110^\circ C$ por 24 h são exibidas na Fig. 5. A micrografia MEV (Fig. 5a) revelou a presença de partículas de formato irregular na amostra estudada com tamanho médio de $2,5 \mu m$. A análise EDS indicou a existência de átomos de K, Al, Si, O e estão de acordo com a composição química da zeólita F. Quando o material foi caracterizado morfologicamente por MET, uma aglomeração de partículas em bastões também foi evidente, variando em tamanho de 90 nm (Fig. 5b).

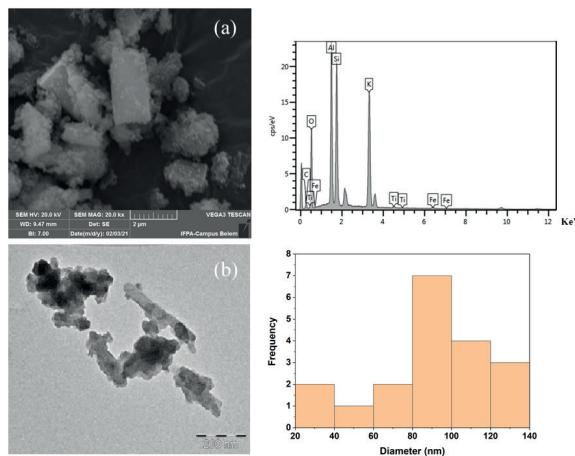


Fig. 5. Micrografias de MEV (a) e MET (b) de zeólita F sintetizada.

CONCLUSÕES

O material do tipo Zeólita F pode ser sintetizado a partir do rejeito de Caulim da Região Amazônica como material de baixo custo. Os parâmetros de síntese como tempo, temperatura de cristalização e razão KOH/metacaulim nos produtos finais cristalinos foram estudados. Os resultados mostraram que nano-bastões bem desenvolvidos de zeólita F puderam ser sintetizados após 24 h e 110 °C, enquanto as temperaturas mais altas (130 °C) resultam em produto do tipo Kaliofilita.

REFERÊNCIAS

- SILVA, MM; PENHA, FG; Pergher, SBC; Petkowicz, DI 2009. Transformação de Caulim em Zeólita Tipo P. Cerâmica Industrial, v. 14, pp. 28-33.
- ANJOS, CM; NEVES, GA 2011. Utilização do descarte de caulim para a produção de blocos solo-cal. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 6, n. 2, pp. 91-96.
- BAERLOCHER, CH; BARKER, RM 1974. A estrutura cristalina da zeólita sintética FZ Kristallogr. Cryst. Mater. v. 140, pp. 10–26.
- BARATA, MS; ANGELICA, RS; POELLMANN, H.; Aguiar, ML 2005. Utilização de resíduos oriundos da indústria de beneficiamento de caulinita como material pozolânico para argamassas e concretos de alto desempenho. Eur. J. Min. v. 17, n 1. pp. 21-26.
- BASALDELLA, EI et al. 1998. Sinteses de zeólitas a partir de arcillas: efeito da molienda por impacto sobre a estrutura e a reatividade da caolinita. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, v. 16. Cartagena de Índias, Anais...Cartagena de Índias, 1998, pp.
- CASTRO, PRS; MAIA, AAB; ANGELICA, RS 2019. Estudo da Estabilidade Térmica da Zeólita Faujasita Sintetizada a Partir de Resíduos de Caulim da Amazônia. Pesquisa em Materiais. v. 22, pp. 1-7.
- CONTRERAS, Y. et al. 2000. Síntese de zeólita ZSM-5 a partir de caulim venezolano. In: SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATALISE, v. 17. Porto. Atos. Porto, pp. 20-26.
- GONÇALVES, LB; MAIA, AAB 2018. Síntese de sodalita a partir de rejeito de caulim da Amazônia através de extrusão da mistura reacional seguida por processo hidrotermal. Boletim de Geociências da Amazônia. v. 2, pp. 1-7.
- HABASHI, F. 1997. Manual de Metalurgia Extrativa: Metais Primários, Metais Secundários, Metais Leves. Volume II, ed 1^a, editora Wiley-VCH, Heidelberg.
- KARLE, BG et al. 1996. Membranas de zeólita de caulim. Sociedade de Pesquisa de Materiais. v. 431, pp. 237-244.
- LIMA, GA; ARAÚJO, CSS; MIRANDA, AM.S...FIGUEIRA, BAM 2023. Síntese hidrotermal por fusão alcalina de zeólita na-p1 de rejeitos de caulim da amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno. Holos. v. 6, pp 1-19.

MAIA, AAB; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, RS; SOUZA, CAG; NEVES, RF 2007. Aproveitamento de resíduos de caulim da região Amazônica na síntese da zeólita A. *Cerâmica*. 53, pp. 319-324.

MENEZES, RR; ALMEIDA, RR; SANTANA, L.; FERREIRA, HS 2007. Utilização da eliminação do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicas. *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, pp.

MENEZES, RA; PAZ, SPA; ANGELICA, RS; NEVES, RF 2014. Parâmetros de cor e tonalidade de pigmentos zeolíticos ultramarinos sintetizados a partir de resíduos de caulim. *Pesquisa em Materiais*. v. 17, pp. 23-27.

MURRAY, HH 2000. Aplicações tradicionais e novas para caulim, esmectita e palygorskita: uma visão geral. *Applied Clay Science*. v. 17, pp. 207-221.

Português NOVEMBRE, D.; PACE, C.; GIMENO, D. 2014. Sínteses e caracterização de zeólitas tipo KF e W usando um precursor de diatomita. *Revista Mineralógica*. v. 78, pp. 1209–1225.

PAZ, SPA; ÂNGELICA, RS; NEVES, RF 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*. 33, pp. 579-583.

PINHEIRO DR GONÇALVES, LR; SENA, RLP; MARTELLI, MC; NEVES, RF; RIBEIRO NFP 2020. Resíduos Industriais de Caulim como Matéria Prima na Síntese da Peneira Molecular SAPO-34. *Pesquisa de Materiais*. v. 23, pp. 1-6.

REZENDE, MLS et al. 2006. Gerência de resíduos de caulim: estudo da previsão para produção e blocos de concreto. In: *Simpósio de Engenharia de Produção*, Bauru, SP. Anais. Bauru, 2006.

SANTOS, EC et al. 2018. Al-MCM-41 sintetizado a partir de caulim via rota hidrotérmica: caracterização estrutural e uso como adsorvente eficiente de azul de metileno. *J. Braz. Soc. v. 0*, pp. 1-9.

SCHWANKE, AJ; SILVEIRA, DR; PUTON, BMS; CANSIAN, RS; BERNARDO-GUSMÃO, K. 2022. Conversão sustentável de resíduos de mineração de caulim da Amazônia brasileira para zeólitas Linde Tipo A à base de zinco com atividade antibacteriana. *Journal of Cleaner Production*. v. 338, pp. 130659.

SOUSA, JBM; LIMA, AGB; NASCIMENTO, PHM; COSTA, SSS Aproveitamento de Resíduos de Caulim e Granito na Formulação de Massas Cerâmicas para Fabricação de Grés Porcelanato. In: *Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC*. Foz do Iguaçu – PR. 2016.

TAYLOR, JH; ELMES, VK; HURT, AP; COLEMAN, NJ 2020. Síntese de feldspatoídes e zeólita K-F a partir de vidro de recipiente de âmbar residual. *Química e Física de Materiais*. v. 246, pp. 122805.