

## **Cristalinidade de zeolita FAU obtida a partir de rejeito de caulim.**

**(Crystallinity of FAU zeolite obtained from kaolin reject.)**

K. S. Carvalho<sup>1</sup>; B. A. M. Figueira<sup>1</sup>, A. A. Vasconcelos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Oeste do Pará-UFOPA

R. Vera Paz - Salé, Santarém - PA, 68035-110

kevelly43@gmail.com

### **Resumo**

*Neste trabalho os objetivos foram obter zeólita e verificar sua cristalinidade partindo de rejeito caulim oriundo da região amazônica. Para síntese foram misturados rejeito de caulim e hidróxido de sódio (NaOH), dissolvidos em água deionizada, em sistema fechado e agitado a temperatura ambiente por 6 h. O substrato juntamente com a água, repousou por 5 dias a 85°C. O produto, após resfriado, foi então filtrado e lavado com água deionizada até pH 12 e então seco a 100°C em overnight. Os difratogramas foram gerados em difratômetro Philips® PW1140/90 e realizado um processo de registro. Após o processo foi obtida zeólita do tipo faujasita, através dos padrões de DRX das amostras obtidas com diferentes períodos de cristalização, no qual são altamente cristalinos sem a detecção de eventuais impurezas, na região 2 theta 14,7 e 25, demonstrando picos característicos do exemplar e com boa cristalinidade predominante no produto de síntese.*

*Palavra chave: zeolita 13X, DRX*

### **Abstract**

*In this work the objectives were to obtain zeolite and verify its crystallinity starting from tailings kaolin from the Amazon region. For synthesis, the kaolin waste was mixed with sodium hydroxide (NaOH), dissolved in deionized water, capped and stirred at room temperature for 6 h. The substrate together with the water, rested for 5 days at 85 ° C. The product, after cooling, was then filtered and washed with deionized water to pH 12 and then dried at 100 ° C overnight. The diffractograms were generated in a Philips® PW1140 / 90 diffractometer and a registration process was performed. After the process, zeolite of the faujasite type was obtained, through the XRD patterns of the samples obtained with different periods of crystallization, in which they are highly crystalline without detection of possible impurities, in region 2 = 14.7 and 25, showing characteristic peaks of exemplary and with good crystallinity predominant in the synthesis product.*

*Keyword: zeolite 13X, DRX*

## INTRODUÇÃO

Anteriormente, as zeolitas eram consideradas como estruturas que possuíam geometria tetraédrica das unidades de  $(\text{SiO}_4)$  e  $(\text{AlO}_4)$  contendo porosidades que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos[1]. Atualmente, a definição de zeolita está na concepção de tectossilicatos e relaciona-se com substâncias cristalinas sendo compostos catiônicos com rede tridimensional ligados entre si por átomos de oxigênio[2].

A utilização das zeólitas está associada em diversas áreas de aplicação industrial como: adsorventes, catalisadores, fabricação de detergentes, peneiras moleculares. Ademais possui atuação na purificação de gases e tratamento de água para consumo humano (retirada de cátions como o  $\text{NH}_4^+$ ).

Dessa forma, vem-se enfatizando a pesquisa por fontes naturais de novos precursores apropriados para a sua obtenção fazendo com que sejam minimizados os gastos com o processo, levando a um custo benefício que atenda as necessidades da indústria.

Os precursores naturais necessitam ter composição química definida em relação aos elementos Al, Si e Na, geralmente, podendo utilizar os argilominerais. Nessa perspectiva, o uso deste é capaz de minimizar os custos no processo, que tradicionalmente faz o uso de reagentes químicos.

Um precursor que vem se destacando a partir de um argilomineral é o caulim, composto principalmente por caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), o uso desta fonte torna-se interessante devido a existência de muitos depósitos de caulim no Brasil, sendo oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita visando sua aplicação em diversos setores industriais[3-4-5].

Para que a síntese de zeolita ocorra com sucesso faz-se necessário o controle dos parâmetros experimentais no processo, destacando a temperatura de fusão alcalina, razão álcali:precursor, temperatura e tempo de cristalização, e razão líquido:sólido.

Neste trabalho os objetivos foram obter zeólita e verificar sua cristalinidade partindo de rejeito caulim oriundo da região amazônica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostra

A amostra de rejeito de caulim utilizada foi coletada na região oeste do estado do Pará na região do baixo Amazonas.

### Processo de síntese

O processo síntese foi desenvolvida a partir de metodologias reproduzidas na literatura. Para o desenvolvimento foram utilizados água deionizada (Quimis®), Hidróxido de sódio em

esferas (Lab Synth®) e agitador magnético (Lab 1000®). Para calcinações usou-se mufla Jung®

#### Metodologia

Metodologia adaptada a partir de trabalho descrito na literatura [6]. Foram misturados rejeito: NaOH na proporção de 1:2 e dissolvidos em 46 mL de água deionizada em um Becker, tampado e colocado em agitação a temperatura ambiente por 6 h.

O substrato juntamente com a água, foi deixado em repouso por 5 dias a 85°C em estufa com circulação de ar forçada. O produto, após resfriado, foi então filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até pH 12. Após todas as etapas preparatórias foi seco a 100°C em overnight.

#### Análise de DRX

Os difratogramas foram gerados em difratômetro Philips® PW1140/90. O processo de registro foi feito usando alvo Cu-K $\alpha$  (40 kV, 25 mA) possuindo uma velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0.02°.

#### Análise por espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram coletados na região entre 1200 e 100 cm<sup>-1</sup> através de um microscópio confocal Raman acoplado a uma única grade. Foi usado espectrômetro LabRAM HR800 equipado com um filtro de entalhe e detector de câmera CCD. As medições foram realizadas em geometria backscattering com a linha de 633 nm e a 514 nm, laser de diodo (potência do laser de 8 mW), como excitação e uma resolução de <1 cm<sup>-1</sup>.

#### Análise MEV

Para fazer as análises morfológicas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Hitachi S-4300 que estava equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDX).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Composição química do rejeito

Na Tabela 1 é representada a composição química percentual do rejeito usado foi determinada por EDX.

**Tabela 1.** Composição percentual majoritária do rejeito.

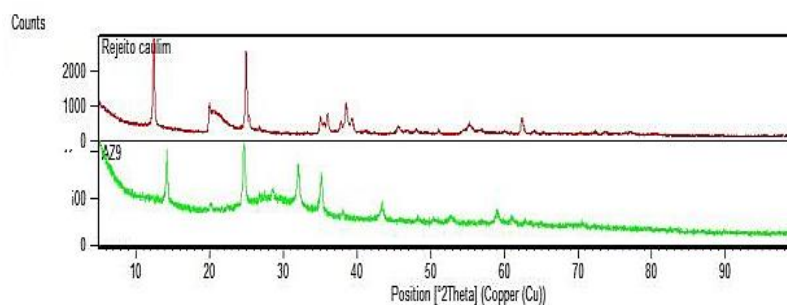
Composto	Porcentagem
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,17%
SiO <sub>2</sub>	45,86%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,89%

TiO <sub>2</sub>	3,30%
------------------	-------

\* Demais componentes: K<sub>2</sub>O = 0,266%; ZrO<sub>2</sub> = 0,203%; SO<sub>3</sub> = 0,169%; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,126%

## DRX

Os difratogramas obtidos para o rejeito e do produto da síntese (AZ9) são mostrados com os devidos códigos na Figura 1.



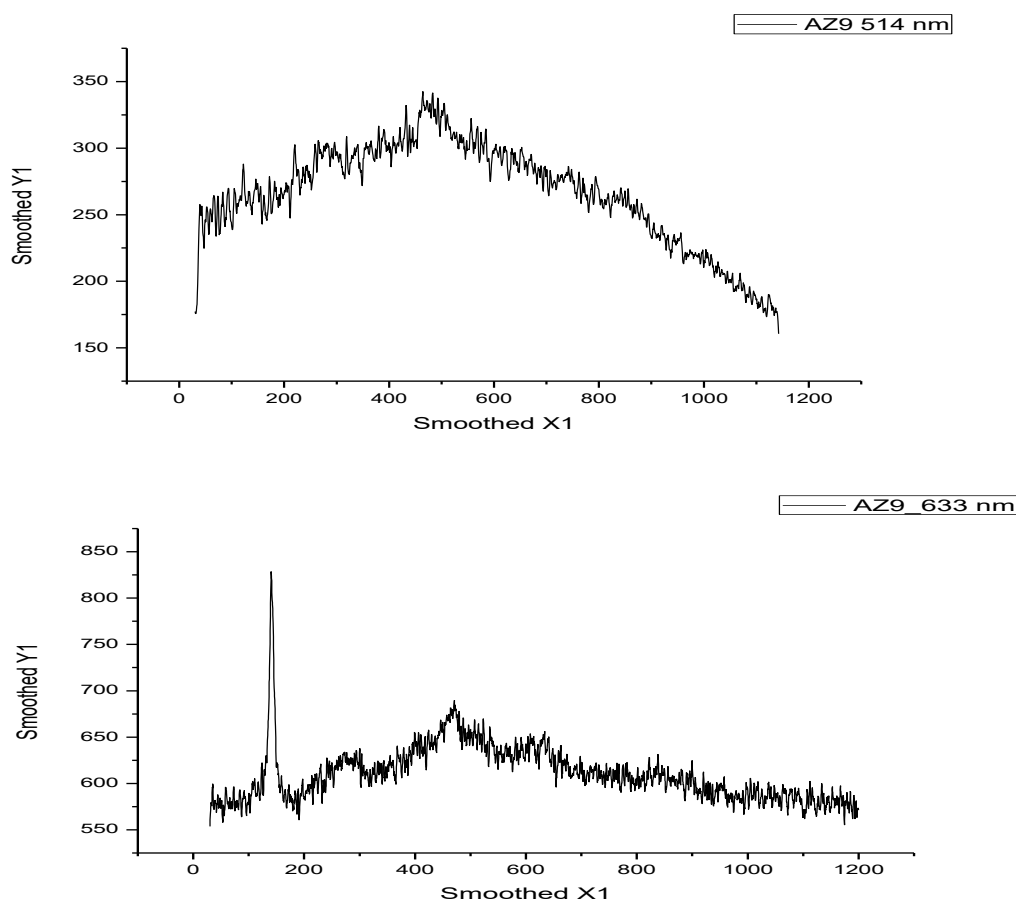
**Figura 1.** Difratogramas do rejeito e produtos de síntese.

Através do DRX do rejeito e do produto é possível observar a modificação dos picos característicos. Nesse contexto, verificou-se que o caulim é constituído essencialmente pelo mineral caulinita e a mudança dos picos infere mudança na fase da caulinita presente no rejeito. Esta mudança na cristalinidade de minerais pode incrementar sua reatividade. No rejeito são mostrados picos característicos da caulinita, situados nos valores de  $2\theta$  entre  $12^\circ$  e  $24^\circ$  de acordo com a literatura [7-8].

O produto AZ9 apresentou picos em regiões que caracterizam a zeolita 13X e com menor quantidade de impurezas e picos indevidos. Conquanto, existem outros picos que devem ser destacados no difratograma como o pico em  $9,7^\circ$ , picos menores entre  $10^\circ$  e  $20^\circ$ ; e picos menores entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$ . Um fator importante para a síntese de zeolita e a quantidade de NaOH, quanto mais próxima de 2 a razão NaOH: material, menos favorável a formação da zeolita 13X, tendo em vista que com a supersaturação do meio o sistema tende a formar uma fase mais estável [9].

## Raman

O espectro Raman obtido é mostrado na Figura 2 abaixo.



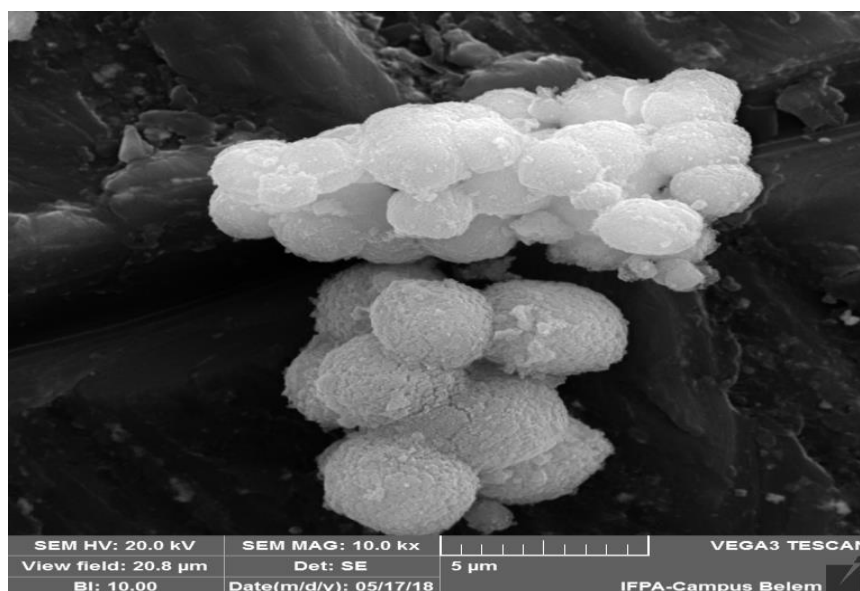
**Figura 2.** Espectros Raman do produto.

Na análise de espectroscopia Raman, destaca-se que existem poucas referências que discutem a formação de zeólita 13X. Na Figura 3 é possível observar bandas mais expressivas na região de 200  $\text{cm}^{-1}$  no espectro gerado pelo uso de laser a 633 nm, verificando-se também a presença de duas bandas de fraca intensidade a 300  $\text{cm}^{-1}$  e próximo a 440  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns autores relatam uma banda característica de uma estrutura zeolítica é aquela mostrada entre 300 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , nos espectros gerados verifica-se que esta banda apresenta intensidade moderada [10].

No espectro verifica-se que a intensidade máxima da banda média está no entorno de 500  $\text{cm}^{-1}$ , assim formou-se uma provável estrutura com 4 membros em cada anel estrutural. Na literatura, a quantidade de membros por anel na estrutura da zeólita podem aparecer as bandas próximas a 500  $\text{cm}^{-1}$  caso contenha 4 membros por anel ou entre 380 e 480  $\text{cm}^{-1}$  caso contenha 6 membros por anel. O que está de acordo com a estrutura de uma zeólita faujasita [11].

### Mev

A Figura 2 mostra a microscopia eletrônica realizada para análise morfológica do material.



**Figura 2.** MEV do produto obtido

Na Figura 2 é possível observar a concondância estrutural com outras encontradas na literatura em relação a síntese de zeólita 13X [12—13], apresentando uma forma definida mais próxima possível da geometria com diâmetro de 5 µm, de acordo com a média dos resultados já obtidos para este tipo de zeólita .

## CONCLUSÕES

A adaptação da metodologia que não fez o uso de fusão alcalina nem de outras substâncias para incrementar a quantidade de Si ou Al no precursor pode influenciar em um menor gasto energético e por ter gerado um difratograma e imagem de MEV mais adequados, então podendo ser rota a ser destacada para síntese para a zeolita 13X. Conquanto, para o aprimoramento das rotas de síntese visando obtenção de produto com melhor morfologia e cristalinidade novos estudos devem ser realizados.

## AGRADECIMENTOS

**A professora Patrícia Luz do UFPA, campus Belém, ao Departamento de Física da UFPA.**

## REFERÊNCIAS

- [1] MUMPTON, F. A.. Natural zeolites. In: Mumpton, F. A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. *Reviews in Mineralogy*, (1981), 4. p.1-17.
- [2] COOMBS, D. S.; *et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral*, (1997), 35:1571-1606.
- [3] P. S. Santos, S. P. Toledo, H. S. Santos, *Caulins Haloisíticos das regiões sudeste e sul do Brasil*, *Cerâm. Ind.* **14**, 1 (2009), 14-20.
- [4] M. M. Acorsi, F. G. Penha, S. B. C. Pergher, *Obtenção de zeólita P a partir de caulins para futuro emprego como dessecante*, XVI Encontro de Química da Região Sul (2008).
- [5] V. C. G. Viana, J. C. Moreira, J. H. S. Girão, *Avaliação dos fatores tempo e temperatura para a síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir de metacaulinita*, 2º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Salvador, BA (2009).
- [6] Park, J. E.; Youn, H., K.; Yang, S. T.; Ahn, W. S., *Catalysis Today*. **2012**, 190, 15–22.
- [7] Nascimento, L. A. S.; Angélica, R. S.; Costa, C. E. F.; Zamian, J. R.; Rocha, G. N., *Applied Clay Science*. (2011), 51, 267–273.
- [8] A.A.B. Maia, R.S. Angélica, C.A.G. Souza, R.F. Neves, The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A, *Cerâmica* 53 (2007), 319–324
- [9] Molina, A.; Poole, C., *Minerals Engineering*. **2004**, 17, 167–173.
- [10] Dutta, P. K.; Shieh, D. C.; Puri, M., *Zeolites*. **1988**, 8, 306-309.
- [11] Chen, C.; Kim, S. S.; Sho, W. S.; Ahn, W. S., *Applied Surface Science*. **2015**, 332, 167–171.
- [12] Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N., *Journal of Porous Materials*. **1999**, 6, 283–297.
- [13] Fischer, F.; Lutz, W.; Buhl, J. C.; Laevemann, E., *Microporous and Mesoporous Materials*. **2018**, 262, 258–268.