

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA Y A PARTIR DO CAULIM AMAZÔNICO

T. A. Santos*, R.M.P.B. Oliveira

Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá. Faculdade de Engenharia de Materiais.

Folha 17, Quadra 04, Lote Especial, Nova Marabá, 68505-080, Marabá, PA, Brasil.

[*tulio1santos@gmail.com](mailto:tulio1santos@gmail.com)

RESUMO

Zeólita tipo Y é um aluminosilicato pertencente à família da faujasita, e tem sido amplamente estudada devido a sua grande abertura de poro que permite a passagem seletiva de compostos maiores. Neste trabalho, peneiras moleculares tipo zeólitas Y foram sintetizadas pelo método hidrotérmico utilizando caulim. Inicialmente as amostras foram preparadas utilizando precursores sintéticos através do método IZA. Em seguida, as zeólitas foram formadas através de sínteses hidrotérmicas utilizando o caulim calcinado (700°C por 3 horas), realizadas em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente de teflon, a uma temperatura de 95°C variando de 10 a 30 horas com patamar de 2 horas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados indicaram que a fase zeólita Y foi obtida a partir de 10 horas nas condições estudadas.

Palavras-chave: Caulim; Síntese hidrotérmica; Zeólitas.

INTRODUÇÃO

Zeólitas, segundo a definição clássica, são aluminosilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados entre si por átomos de oxigênio ⁽¹⁾, no entanto atualmente, este conceito pode ser expandido a fim de incluir um grande número de materiais que possuem estruturas semelhantes e que apresentem em sua composição outros cátions além do Si e Al, tais como: B, Ge, Fe, P, Co, Zn, etc. A estrutura das zeólitas apresenta rede tridimensional aberta,

ordenada em canais de dimensões moleculares formando microporos, podem apresentar ainda em sua organização estrutural um excesso de cargas negativas em virtude da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} , estas características proporcionam as zeólitas inúmeras aplicações podendo ser utilizada em processos de adsorção, troca iônica e catálise ^(2, 3).

Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões de seu êxito em catálise são sua alta área específica, capacidade de adsorção, seus centros ácidos, o tamanho de seus canais e cavidades e sua seletividade de forma. Estas características fazem com que as zeólitas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes ⁽⁴⁾.

As zeólitas A e Y têm sido largamente utilizadas como adsorventes em processos de separação e purificação. Ambas apresentam uma razão Si/Al baixa que lhes confere uma grande capacidade de troca iônica, resultando em elevado número de cátions de compensação presentes na estrutura zeolítica ⁽⁵⁾.

A zeólita Y é um aluminosilicato pertencente a família das Faujasitas, e tem sido amplamente estudada devido a sua grande abertura de poro que permite a passagem seletiva de compostos maiores. Devido a isso matérias-primas naturais, tais como diatomito, caulinita e outros argilominerais, vêm sendo empregadas na síntese de zeólitas, tais como: A, X, ZSM-5, MOR, MCM-22, entre outras ⁽⁶⁾.

A utilização do caulim como matéria-prima na síntese de zeólitas tem-se mostrado bastante viável ^(7,8), isso porque tal material é composto essencialmente por caulinita, argilomineral mais empregado como fonte de Si e Al em síntese de zeólita, e de material com estrutura relacionada ^(9,10).

A caulinita é o principal constituinte do caulim, quimicamente é um silicato de alumínio hidratado, que normalmente se encontra associada a outros minerais sob a forma de impurezas, de modo geral, quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio. É formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, isto é, cada camada é constituída de uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ligadas entre si por oxigênios comuns, dando uma estrutura fortemente polar. A fórmula estrutural da cela unitária da caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual: SiO_2 - 46,54%, Al_2O_3 - 39,50% e H_2O - 13,96% ^(11,12).

Portanto, este trabalho apresenta um estudo que tem como objetivo investigar a viabilidade de obtenção de zeólitas do tipo FAU, empregando o método de síntese

IZA (*International Zeolite Association*), e o método de síntese de argilas utilizando o caulim como fonte alternativa de silício e alumínio. O caulim utilizado nesta pesquisa foi fornecido pela empresa Imerys rio capim caulim, localizada na cidade de Ipixuna no nordeste do Pará, região Amazônica que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro, diferente do que acontece em outras regiões do país onde ocorre a predominância de caulim primário ⁽¹³⁾.

Neste sentido, o presente trabalho teve o objetivo de realizar as sínteses das zeólitas Y a partir de argilas caulínicas através do método padrão IZA, e caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados neste trabalho para a síntese padrão IZA das zeólitas do tipo A foram o hidróxido de sódio, P.A. (Isofar, 99% NaOH); Aluminato de sódio ($\text{NaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), (Riedel de Hain, 50% a 56% de Al_2O_3 , 40% a 44% de NaO_2); e Silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), (Vetec, 20% a 30% de SiO_2 , 20% a 30% de Na_2O).

Como fonte de Si e Al na síntese da zeólita faujasita a partir de argilas foi utilizado o caulim fornecido por uma indústria de beneficiamento chamada Imerys. Como os elementos de interesse fazem parte da estrutura cristalina da caulinita, fez-se necessário um pré-tratamento térmico (calcinação a 700°C por 3 h) para que toda caulinita se transformasse em metacaulinita. Esta argila foi empregada na síntese após calcinação, e foi caracterizada para determinação de sua composição química através da Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX), (Tabela 1), (utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW), caracterização mineralógica, por difração de raios X (DRX), (Figura 1 e 2), (As análises foram realizadas em Difrátômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-7000, com radiação monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) em um intervalo de variação angular 2θ entre 10° e 90°, velocidade de varredura 2° min⁻¹ e passo 0,02°). As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração ICDD, caracterização térmica, por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) do caulim, (Figura 3), (Shimadzu modelo DTG-60H com capacidade para análise diferencial e

termogravimétrica simultaneamente (TGA-DTA), balança tipo *Top Plan* de guia diferencial paralela, faixa de temperatura: 25°C à 1.200°C, com 15 mm a 20 miligramas de amostra, em atmosfera de nitrogênio), e caracterização morfológica, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), (Figura 4), (TM 3000, Hitachi) em 15 KV (Voltagem de aceleração constante), de modo que os pós foram previamente fixados sobre uma fita de carbono.

A Tabela 1 apresenta a análise química comparando a caulinita utilizada neste trabalho⁽¹⁴⁾, e com a caulinita teórica⁽¹¹⁾.

Tabela 1. Composição química da caulinita⁽¹⁴⁾.

Constituintes (%)	Caulinita Imerys	Caulinita Teórica ⁽¹¹⁾
SiO ₂	46,66	46,54
Al ₂ O ₃	38,54	39,50
Fe ₂ O ₃	0,55	-
TiO ₂	0,15	-
P ₂ O ₅	0,10	-
P.F	14,00	13,96

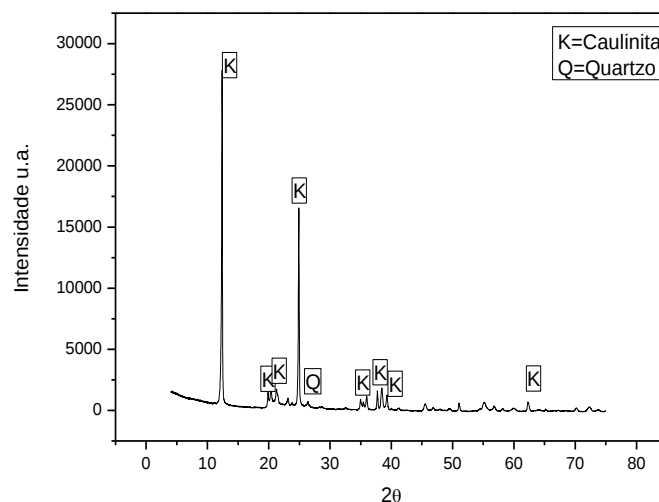


Figura 1. Análise por DRX do caulim⁽¹⁴⁾.

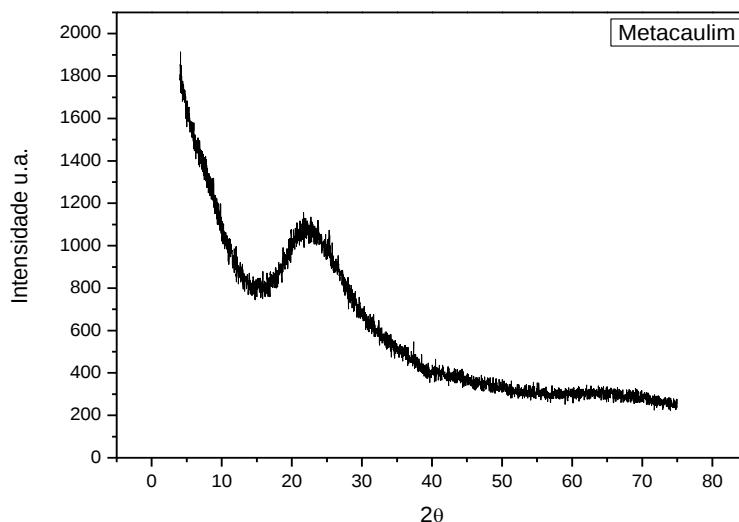


Figura 2. Análise por DRX do metacaulim ⁽¹⁴⁾.

A Figura 3 apresenta as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTA) do caulim.

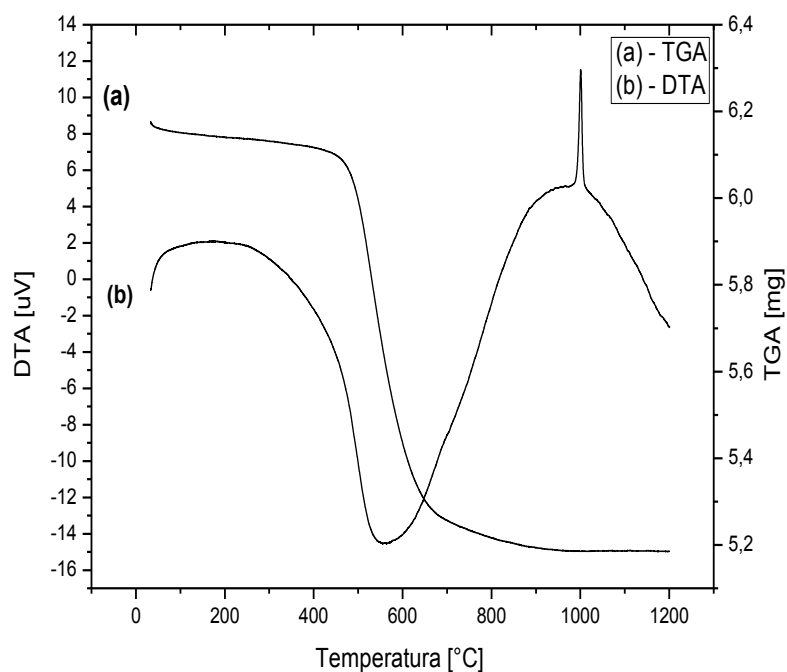


Figura 3. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTA) do caulim utilizado na síntese ⁽¹⁴⁾.

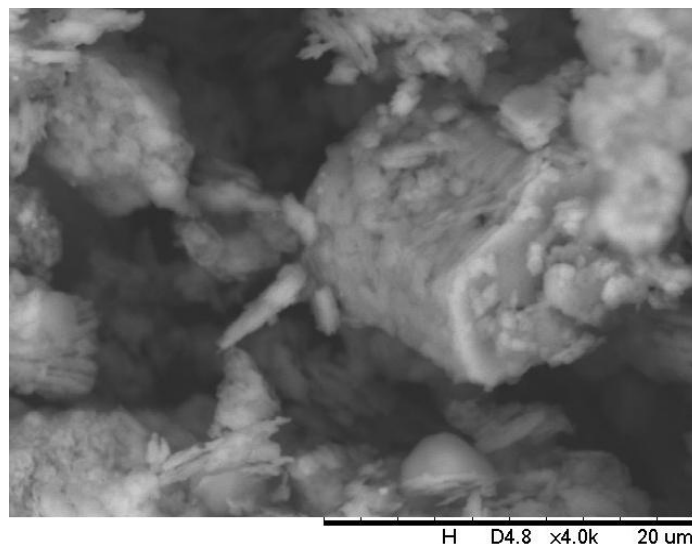


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da caulinita ⁽¹⁴⁾.

A síntese hidrotérmica da zeólita faujasita foi realizada seguindo o procedimento IZA ⁽¹⁵⁾. A composição e fórmula molecular da zeólita faujasita é: $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ($w \sim 260$). Em uma síntese típica, inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: (1) 100 ml de água deionizada + 100 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido. Na solução de hidróxido de sódio foi adicionado aluminato: (2) [(1) + 97,5g aluminato de sódio], em frasco de polipropileno, agitando-se a 100 °C até à dissolução, e resfriando a 25 °C. Após o resfriamento da solução (2) foi adicionado água deionizada: (3) [(2) + 202,5 ml de água], e misturada. A partir disto, foi retirada uma fração da solução (3): (4) [100 g de solução (3) + 612 ml de água + 59,12 g de hidróxido de sódio], assim misturando até à completa dissolução. Em outro frasco de polipropileno foi preparado a solução de silicato de sódio: (5) [219,7 g de silicato de sódio + 612 ml de água + 59,12 g de hidróxido de sódio], misturando até a completa dissolução. Após a homogeneização de ambas as soluções, foram despejadas rapidamente a solução de silicato de sódio na solução de aluminato de sódio: (6) [(4) + (5)], e o sistema foi mantido sob agitação a mão por 30 minutos.

Na síntese hidrotérmica empregando argilas cauliníticas, o procedimento utilizado foi o padrão IZA ⁽¹⁵⁾. Entretanto, no lugar do silicato de sódio e aluminato de sódio utilizou-se nas sínteses hidrotérmicas o caulim calcinado (metacaulim).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir são das sínteses hidrotérmicas das zeólitas segundo o procedimento IZA empregando os precursores sintéticos com tempos de cristalização de 10 e 13 horas, e utilizando a argila caulinitica, com tempos de cristalização de 10, 13, 16, 18, 21, 24, 28 e 30 horas, utilizando somente o sistema estático. E também serão apresentados os resultados morfológicos das amostras.

Obtenção da Zeólita Faujasita (FAU)

De acordo com os difratogramas de raios-X (Figuras 5 e 6), observam-se picos bem definidos e finos indicando que as zeólitas obtidas através da síntese padrão IZA, e utilizando a metacaulinita, caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza.

Após identificação das amostras, observou-se a presença de picos característicos da zeólita tipo Y, a qual pertence ao grupo das faujasitas. Essa formação da fase Y e não de X, a qual também pertence ao grupo das faujasitas, se deve ao motivo que a zeólita Y tem menos alumínio de rede que a zeólita X ⁽¹⁶⁾. E considerando a composição química da caulinita mostrada na Tabela 1, pode-se afirmar que a fase da zeólita Y tem maior tendência em se formar que a fase X.

As Figuras 5 e 6 representam a comparação da síntese padrão IZA e a síntese a partir de metacaulinita em tempos 10 e 13 horas de cristalização, respectivamente.

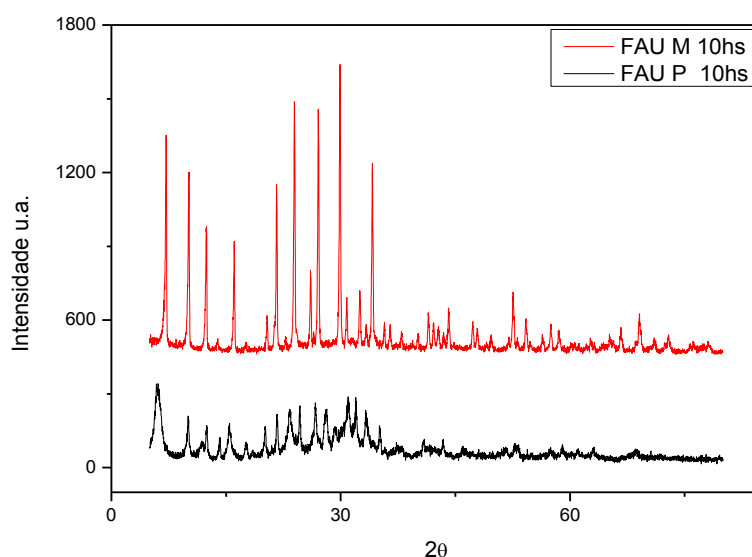


Figura 5. Difratogramas de raios X da zeólita faujasita comparando a síntese padrão (P) e a partir de metacaulim (M), ambos em 10 horas.

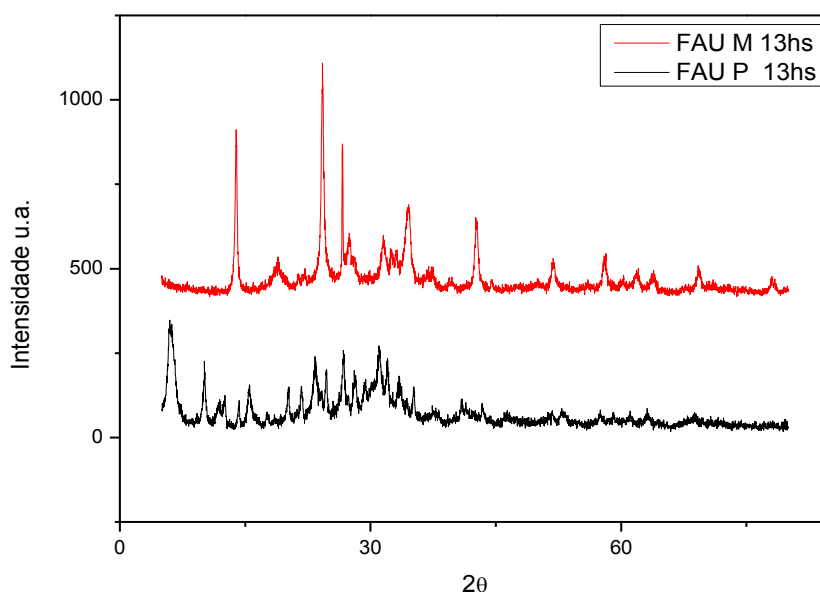


Figura 6. Difratomogramas de raios X da zeólita faujasita comparando a síntese padrão (P) e a partir de metacaulim (M), ambos em 13 horas.

Influência do tempo de cristalização

A Figura 7 representa os difratogramas de raios-X da zeólita FAU a partir de metacaulinita em diversos tempos (10, 18, 21, 24, 28 e 30 horas) de cristalização. Além de todos os difratogramas representados possuírem picos bem definidos e alta cristalinidade, observa-se ainda que independentemente do tempo de cristalização, a fase FAU tem intensidades muito próximas.

Com o objetivo de observar como o tempo de reação influencia no processo de formação da zeólita do tipo faujasita, foram sintetizadas as amostras mantendo-se a temperatura em 95 °C. Verifica-se na figura 7 que a partir do tempo de reação para 10 horas, há a formação da fase característica de zeólita do tipo FAU, sendo ela predominante na amostra, com picos bastante acentuados caracterizando desta forma indícios de boa cristalinidade.

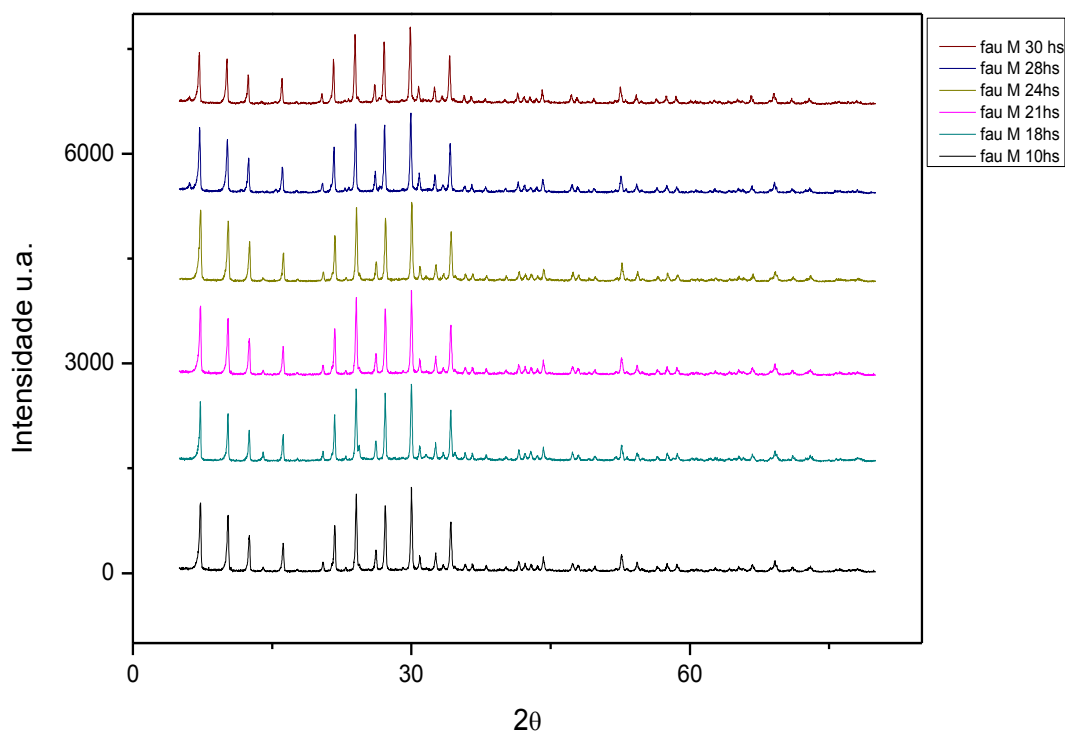


Figura 7. Difratogramas de raios X da zeólita faujasita a partir de metacaulim (M) em diferentes tempos.

Morfologia da zeólita FAU

A Figura 8 representa a morfologia da zeólita FAU sintetizada através do método IZA a partir do metacaulim, obtida através do Microscópio Eletrônico de varredura, com aumento de 1000 e 2000 vezes em 15 kV. A morfologia da amostra da zeólita do tipo faujasita é identificada por formas octaédricas (bipiramidal), nota-se na micrografia que o cristal apresenta-se bem definido, indicando assim boa cristalinidade para a fase sintetizada. Cristais com outras formas (cúbicos, esféricos, etc.), podem ser encontradas devido a possibilidade da presença de outras fases zeolíticas ⁽¹⁷⁾.

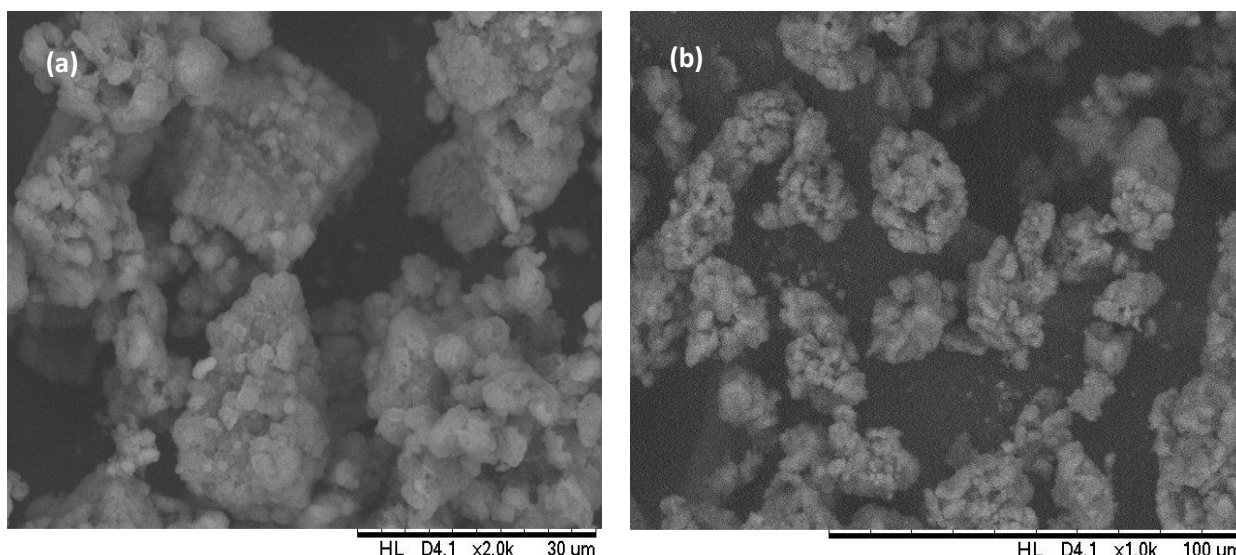


Figura 8. Micrografia dos cristais da zeólita FAU sintetizada com metacaulinita. (a) 2000x e (b) 1000x.

CONCLUSÕES

A formação de fases zeolíticas a partir do caulim é experimentalmente possível. A análise desses resultados mostra que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, temperatura e o tempo de cristalização são fundamentais para a formação da fase zeolítica proposta. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para síntese de zeólita tipo faujasita, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, julga-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental, a saber: remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes minero-metalúrgicos; purificação de gases e efluentes industriais (adsorção de CO_2); uso em detergentes de lavanderia, em regiões de água dura, e outras aplicações.

A caracterização por análises de Difração de raios X (DRX) identificou as fases cristalinas presentes nas zeólitas sintetizadas utilizando o método padrão IZA e a partir do caulim calcinado, assim pode-se concluir que com o crescimento do tempo de cristalização das sínteses, há a formação de fase faujasita (FAU). Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se que a morfologia dos cristais da zeólita FAU está nas formas octaédricas (bipiramidal).

REFERÊNCIAS

- [1] BRECK, D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [2] DYER, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- [3] GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ G. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. 2ª Ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 2000.
- [4] XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. Chemistry of zeolite and related porous materials. Wiley – Interscience: Weinheim, 2007.
- [5] GIANNETTO, G. Zeolitas. Caracas: Editora Innovación Tecnológica, 1990.
- [6] PETKOWICZ, D.I.; FERNANDES, N.R.C.; SALES, E.A.; PERGHER, S.B.C. Síntese de Zeólitas X, A, Sodalita, P e Analcima a partir de um caulim natural. In: Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 2005.
- [7] MAIA, A.A.B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R.S.; SOUZA, C.A.G.; NEVES, R. F. Cerâmica Industrial, v.53, p. 319, 2007.
- [8] MAIA, A.A.B.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F. Cerâmica Industrial, v. 54, p. 345, 2008.
- [9] BRECK, D.W.; Zeolitic Molecular Sieves, Wiley: New York, 1974.
- [10] ALKAN, M.; HOPA, Ç.; YILMAZ, Z.; GULER, H. Microporous Mesoporous Mater, v. 86, p.176, 2005.
- [11] MURRAY, H.; BUNDY, W.; HARVEY, C. Kaolin Genesis and Utilization. The Clay Minerals Society, 1993.
- [12] GARDOLINSKI, J.E.; MARTINS, H.P.F.; WYPYCH, F. Quim. Nova, v. 26, p. 30, 2003.
- [13] NASTRI, S.; QUIORATO, G.A.; MELCHIADES, F.G.; BISCARO, E.; FERRARI, A.; BOSCHI, A.O. Cerâmica Industrial, Janeiro/Fevereiro, 2011.
- [14] SANTOS, T.A; BIESENKI, L; PERGHER, S.B.C.; OLIVEIRA, R.M.P.B. Síntese de zeólita A utilizando o caulim do nordeste do Pará, Anais do 67º Congresso Internacional da ABM, Rio de Janeiro, Brasil, 1958-1968, 2012.
- [15] <http://www.iza-online.org>, acesso em setembro de 2012.

- [16] ALMEIDA, K.A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de Zeólitas faujasitas contendo cátions amônio. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1077-1081, 2010.
- [17] KOVO, A.S.; HERNANDEZ, O.; HOLMES, S.M.; MATER, J. *Chem.* **19**, 6207-6212, 2009.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Y-TYPE ZEOLITE FROM AMAZON KAOLIN

ABSTRACT

Y-type zeolite is a aluminosilicate belonging to the faujasite family, and has been widely studied due to their large pore opening that allows selective passage of larger compounds. In this work, molecular sieves of type Y zeolites were synthesized by hydrothermal method using kaolin. Initial samples were prepared using synthetic precursors method IZA. Then the zeolite was formed by hydrothermal synthesis using kaolin calcined (700 °C for 3 hours) in an autoclave of stainless steel coated internally with Teflon at 95 °C, ranging from 10 to 30 hours of level 2 hours . The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the Y-zeolite phase was obtained from 10 h under the conditions studied.

Keywords: Kaolin; Hydrothermal Synthesis; Zeolites.