

SÍNTESE DE MATERIAL MICROPOROSO UTILIZANDO MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS COMO FONTE DE SÍLICA E ALUMINA

E. A. Santos^{(1)*}, T. L. Silva⁽¹⁾, R. F. Neves⁽²⁾, E. A. Hildebrando⁽²⁾

Folha 17, Quadra 04, Lote Especial - Marabá/PA, CEP: 68505-080; UNIFESSPA
*as.edileide@hotmail.com – Bolsista PIBIC/UFPA

⁽¹⁾ Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA) – Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT) - Instituto de Geociências e Engenharias (IGE)

⁽²⁾ Universidade Federal do Pará (UFPA)

RESUMO

Zeólitas sintéticas possuem propriedades importantes do ponto de vista tecnológico. Desta forma, o presente trabalho visa à utilização de matérias-primas naturais, tais como, rejeito de caulim e cinza de pó de serra no intuito de produzir esses materiais microporosos. Os materiais de partida foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX); as fases formadas como produtos de zeolitização foram identificadas por DRX e ATD/TG. A síntese hidrotermal ocorreu com a mistura das matérias-primas em bateladas calculadas em formas estequiométricas com NaOH (3M) na temperatura de 90 °C sob pressão autógena e no tempo de 6, 20, 24 e 48 horas . Os resultados apresentaram a formação de fases zeolíticas do tipo A e sodalita nos produtos obtidos, demonstrando ser as referidas matérias-primas uma alternativa eficiente e de baixo custo para a produção de zeólitas.

Palavra chave: zeólita, cinza, caulim, síntese hidrotermal.

INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados que possuem estrutura cristalina de geometria precisa de poros de tamanho característico formado pela combinação de tetraedros de sílica (SiO₄)⁴⁻ e alumina (AlO₄)⁵⁻ unidos entre si através de átomos de oxigênio [1]. As zeólitas sintéticas apresentam diversas vantagens em relação às

zeólitas naturais destacando-se a uniformidade na composição e a elevada pureza, conseqüentemente apresentando melhor estabilidade térmica e poros com uma estrutura mais rígida que lhe permite uma excelente eficiência como peneiras moleculares. Estima-se que a produção mundial desse material sintético esteja em torno de 1,5 milhões t/ano, sendo que dois terços se destina a manufatura de detergentes, e o terço restante aos processos de catálise [2].

O produto zeolítico mais comum preparado a partir de caulim é a zeólita A (relação Si/Al igual a 1). Mais outros tipos de zeólitas podem ser produzidas com o aumento da relação Si/Al, como a mordenita e faujasitas (FAU) [3], para isso ocorrer é necessário acrescentar materiais que sirvam como fonte adicional de sílica [4]; no caso, o presente trabalho tem como interesse a cinza gerada durante a queima do pó de serra. Sendo que esta cinza, além de ser uma possível fonte de silício, tem como interesse um forte apelo ambiental, haja vista, que esse resíduo é gerado em grandes quantidades poluindo o meio ambiente.

Com o presente estudo pretende-se a aplicação do rejeito de caulim e da cinza do pó de serra, levando-se assim a minimizar os impactos que estão relacionados à disposição destes materiais, criando-se uma maneira sustentável e ambientalmente amigável de utilização de matérias-primas naturais, gerando desta forma novos materiais com um valor comercial para ser utilizado industrialmente.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada nesta pesquisa encontra-se baseada no trabalho de [5], cujas principais etapas são descritas a seguir:

Para a síntese do material zeolítico foi utilizado como reagente analítico o Hidróxido de Sódio (NaOH), e como matérias-primas o rejeito de caulim e a cinza retirada de fornos de olarias do Município de Marabá – PA . O rejeito de caulim foi ativado (calcinado a 700 °C por 2 horas). O processo de síntese ocorreu com a preparação inicial de uma solução de hidróxido de sódio (3 molar) em seguida adicionou-se a mesma as matérias-primas em bateladas calculada de forma estequiométrica para uma melhor composição de mistura reacional e formação do gel. Nessa mistura foram acrescentados 2,176 g de rejeito de caulim calcinado e 3,0 g de cinza.

Após a preparação dos géis os mesmo passaram por um tratamento hidrotérmicos a 90 °C no tempo de 6, 20, 24 e 48 horas. Posteriormente o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH 7,0 e em seguida, foi realizado a etapa de secagem em na estufa a 100 °C durante 24 horas. Os produtos formados foram denominados pela seguinte nomenclatura: CM1, CM2, CM3 e CM4; a qual corresponde respectivamente o tempo de síntese anteriormente citado.

A composição dos materiais de partida foi verificada através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potencia 2,4 KW e amostra no modo de pastilha fundida. As matérias-primas e os produtos resultantes da síntese foram caracterizados quanto à determinação de fases por difração de raios X (DRX) realizadas em difratômetro modelo X'Pert PRO MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW 3040/60 e anodos de cobre. Para a caracterização das amostras foi utilizado também a análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) realizadas em equipamento Shimadzu modelo DTG 60H.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 a seguir apresenta as composições químicas na forma de óxidos das matérias-primas.

Tabela 1 - Composição química do rejeito de caulim e da cinza de pó de serra.

% óxidos	Rejeito de Caulim	Cinza
SiO₂	46,71	40,39
Al₂O₃	37,99	6,47
Fe₂O₃	0,53	1,72
P₂O₃	--	0,69
TiO₂	0,27	0,37
CaO	0,02	24,22
MgO	---	6,90
Na₂O	0,23	0,75
K₂O	0,07	4,17
SO₃	--	0,12
MnO₂	--	0,47
PF	13,98	13,73

Observa-se que os componentes principais do rejeito de caulim são a alumina (37,99%) e a sílica (46,71%) e que o mesmo possui uma quantidade pequena de minerais acessórios, tais como, ferro e titânio. A Tab. 1 também mostra que a cinza possui uma composição química com alta quantidade de SiO_2 e CaO e apresenta logo em seguida o Al_2O_3 e outros elementos em quantidades menores.

Na Fig. 1 observamos os difratogramas do rejeito de caulim (A) e o calcinado (B). No primeiro (A), a principal fase mineral presente é a caulinita; minerais secundários tais como quartzo e anatásio também são observados. Já no rejeito de caulim calcinado, os picos da caulinita desaparecem. Isso ocorre devido a calcinação destruir o ordenamento estrutural desse mineral, tornando o mesmo uma fase amorfa [6]. Com isso a calcinação a 700 °C por 2 horas se mostrou eficiente. Nesse mesmo difratograma observa-se um pico de quartzo, o qual revela que o tratamento térmico não foi suficiente para destruir a estrutura do mesmo.

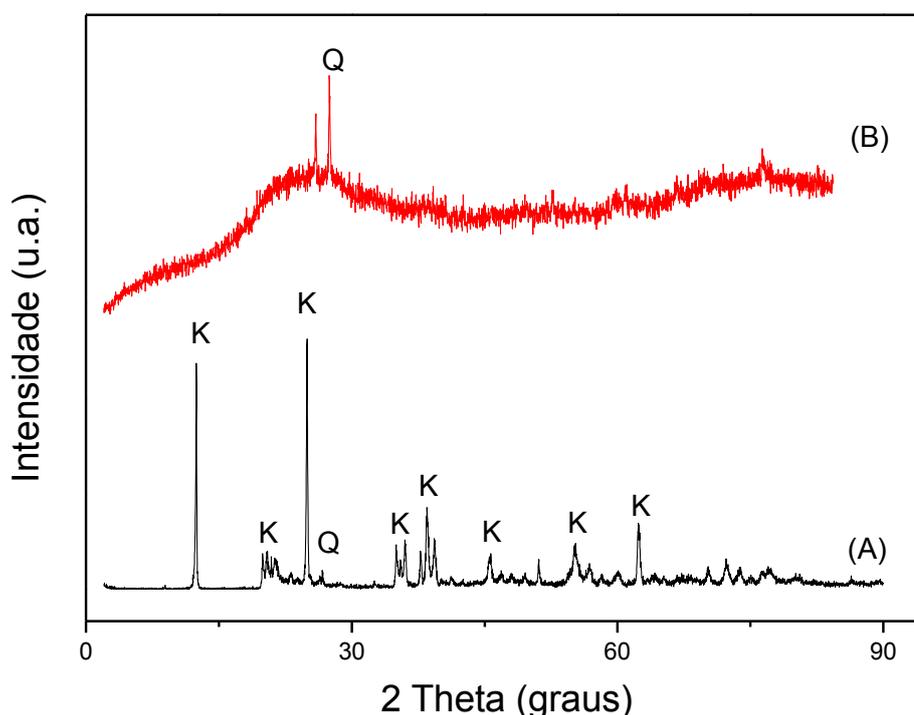


Figura 1 - Difratograma de raios X: (A) rejeito de caulim; (B) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas. K = caulinita, Q = quartzo.

A Fig. 2 apresenta os resultados da análise por DRX da cinza de pó de serra. Observando-se os picos do difratograma verifica-se que a principal fase cristalina

nessa matéria-prima é a calcita e o quartzo. Corroborando assim com a análise química mostrada na Tabela 1, anteriormente citada, onde os principais constituintes a cinza é o SiO_2 e o CaO .

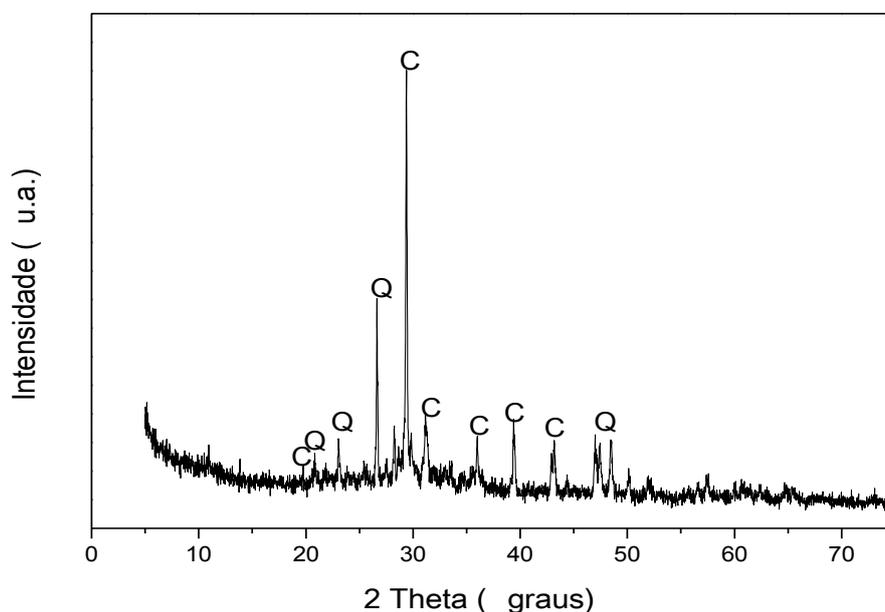


Figura 2 - Difratograma de raios X da cinza de pó de serra. C = calcita, Q = quartzo.

Na Fig. 3 têm-se o difratograma das formulações obtidas CM1, CM2, CM3 e CM4. O difratograma do material CM1 revela que ocorreu a formação de zeólita A, as quais são ordenadas pelos picos listados na ficha PDF 39-0222. Esse difratograma também retrata que a fase calcita permaneceu durante o processo, a mesma é oriunda da cinza de pó de serra, como é observado na Fig. 2. Já no CM2, alguns picos de calcita desapareceram devido o início da decomposição da mesma.

Em relação ao difratograma do material CM3 observa-se uma diminuição dos picos associados a calcita e ficou evidente o aumento dos picos da zeólita A, favorecida pela dissolução do quartzo, gerando assim um alto teor de silício disponível para a sua formação. No difratograma do material CM4, observa-se que a calcita foi completamente decomposta e evidencia-se o surgimento de uma nova fase zeolítica, a sodalita.

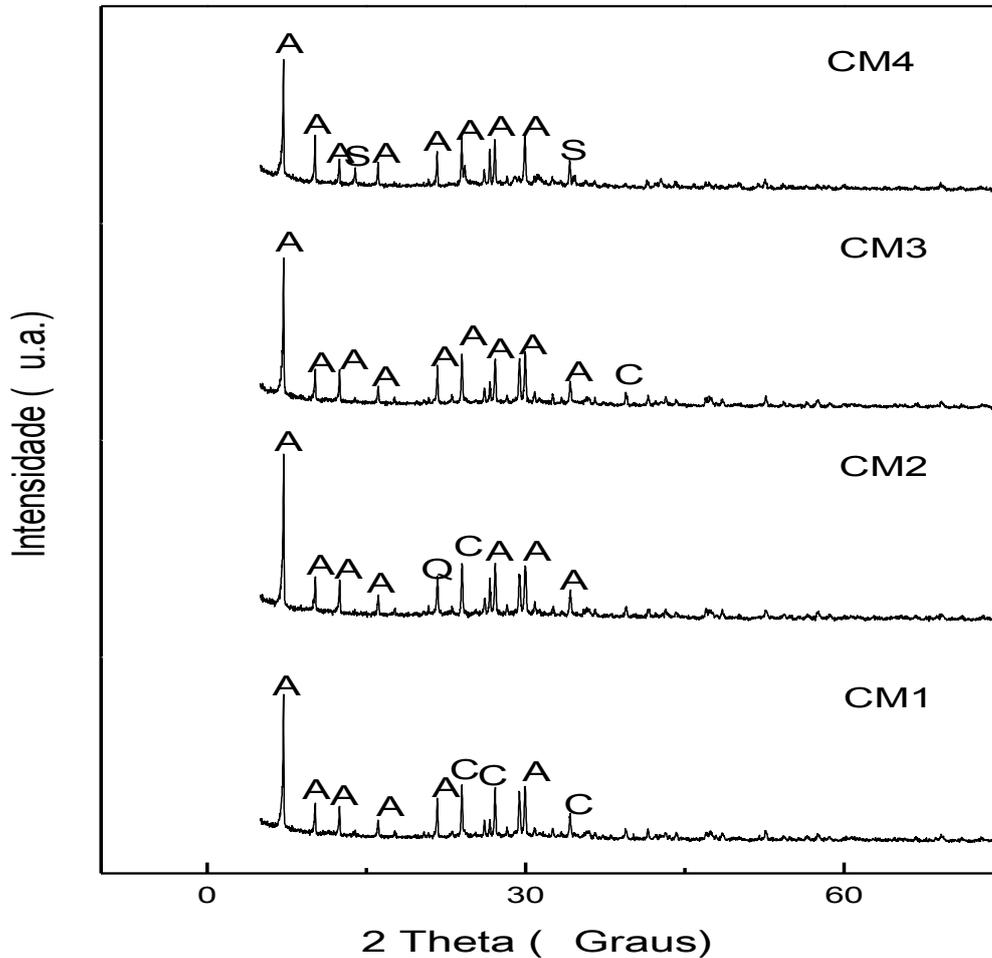


Figura 3 - Difratoograma dos produtos de síntese. A = zeólita A; C = calcita ; Q = quartzo; S = zeólita sodalita.

A Fig. 4 apresenta os resultados da ATD e ATG para os materiais resultantes da síntese. Na Fig. 4a-d a ATG revela uma perda de massa na faixa de 20-23% para todas as amostras sintetizadas. Já a partir da curva ATD, pode-se notar, para as amostras CM1, CM2, CM3 e CM4, um comportamento bastante semelhante da curva. Observam-se dois picos endotérmicos, o primeiro que é referente a perda de água superficial que ocorre na temperatura de aproximadamente 98 °C e o segundo à 550 °C referente a perda de água de natureza zeolítica; um pico exotérmico também identificado próximo a 750 °C esta associado a destruição da estrutura da zeólita.

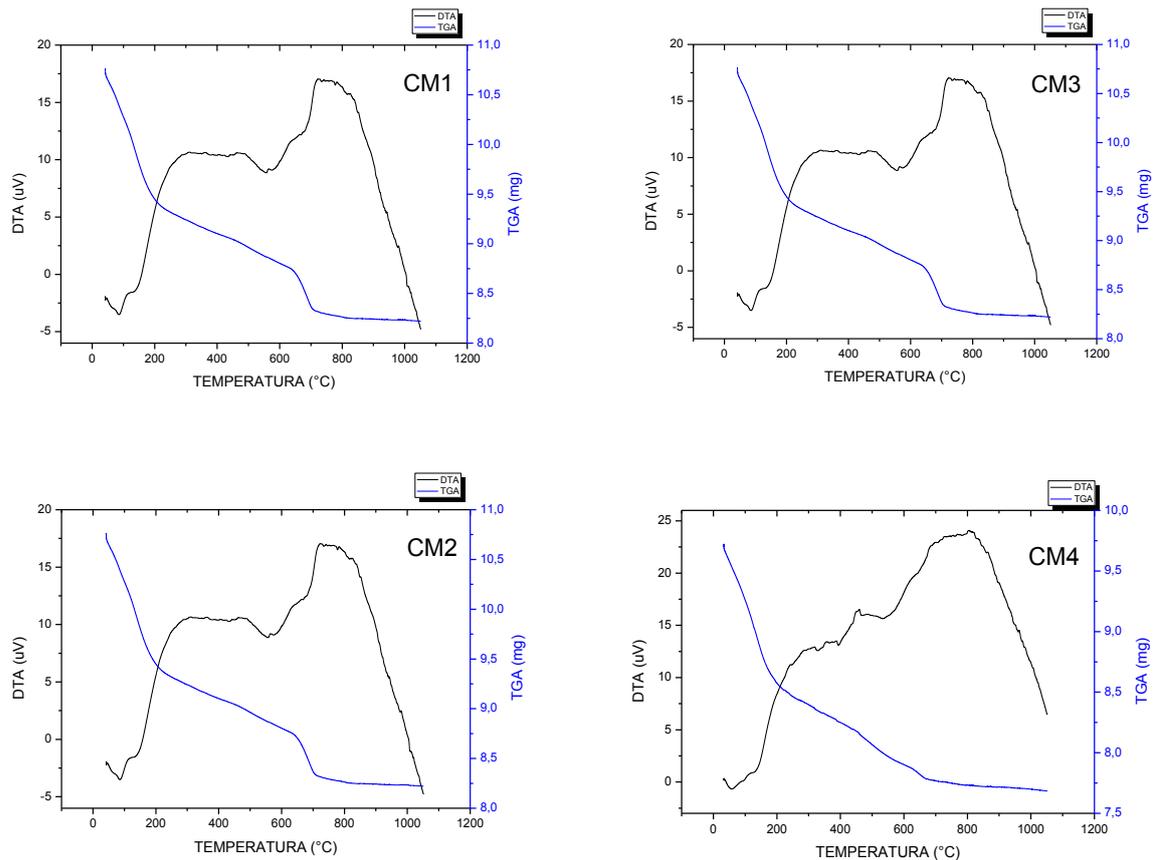


Figura 4 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e gravimétrica (TG) dos produtos de síntese.

CONCLUSÃO

A cinza revelou-se uma fonte de silício bastante interessante para a utilização como matéria-prima na síntese de material zeolítico. A partir das formulações provenientes da cinza e do rejeito caulim calcinado foi possível à formação da zeólita A, e em um tempo de 48 horas foi possível a formação da zeólita sodalita. Logo, as conclusões, desta pesquisa levam a acreditar que as referidas matérias-primas são uma alternativa eficiente e de baixo custo para a produção de materiais microporosos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Programa de Iniciação Científica da Universidade Federal do Pará – PIBIC/UFGA Produtor.

REFERÊNCIAS

1. BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
2. LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 1995.
3. GIANNETO, P. **Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Síntese de Zeólitas. [s.l.]; Editorial Innovación Tecnológica, 1989.
4. CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3rd ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.
5. HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica (São Paulo. Impresso)**, v. 58, p. 453-458, 2012.
6. HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Synthesis of Zeolitic Materials Using as a Source of SiO₂ and Al₂O₃ Calcined Kaolin Waste. **Materials Science Forum (Online)**, v. 727-728, p. 1349-1354, 2012.

SYNTHESIS OF MATERIAL MICROPOROUS USING RAW MATERIALS ALTERNATIVE AS A SOURCE OF SILICA AND ALUMINA

ABSTARCT

Synthetic zeolites have important properties of a technological viewpoint. Thus, this work aims at the use of natural raw materials such as kaolin waste and wood ash in order to produce these microporous materials. The starting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF); the phases formed as synthesis products were identified by XRD and gravimetric and differential thermal analysis (DTA/TG). Hydrothermal synthesis took place by mixing the raw materials in stoichiometrically calculated batches with NaOH (3M) at 90 °C and time of 6, 20, 24 and 48 hours. The results show the formation of phases of type zeolite A and sodalite, demonstrating the raw materials be an efficient and low cost alternative to producing microporous materials.

Key-words: zeolite, ash, kaolin, hydrothermal synthesis.