

Investigação das Variáveis de Reação na Síntese de Zeólita a partir de Feldspato Potássico

Clenilson da Silva Sousa Junior

Bolsista de Iniciação Científica, Química Industrial, UFF

Francisco Eduardo Lapido Loureiro

Orientador, Geólogo, D. Sc.

Marisa Nascimento

Co-orientadora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A utilização de aluminossilicatos na síntese de zeólitas já é de conhecimento acadêmico. O processo baseia-se no ataque alcalino do material, sob pressão, em autoclaves, para formação de fases zeolíticas. Em trabalhos na literatura foi mostrada a possibilidade de formação de fases zeolíticas durante experimentos de lixiviação alcalina de feldspatos para a extração de potássio. No presente trabalho utilizou-se a “rocha potássica” de Poços de Caldas, constituída predominantemente por feldspato potássico. O material já é conhecido pela habilidade de se transformar em fases zeolíticas sob ataque alcalino, porém, acredita-se que a sua total transformação fica limitada pela baixa relação Al/Si original, tempo escasso de reação e outros parâmetros reacionais. Os resultados mostraram que as variáveis têm influência na formação de novas fases zeolíticas tais como hidroxicantrinita, analcima cúbica, hidroxisodalita. Os estudos foram acompanhados por análise de absorção atômica dos licores finais, difratometria de raios-X dos resíduos sólidos. Testes de adsorção foram realizados com o material formado, bem como o material original, no sentido de avaliar a capacidade de troca iônica dos produtos. Para tal, foram levantados modelos de isotermas de adsorção para o íon cobre. Os resultados mostram um aumento da capacidade de troca iônica após o tratamento hidrotérmico alcalino.

1. Introdução

A origem da palavra zeólita deriva do grego *zeo* e *lithos*, que significa “pedra que ferve”. Essa denominação se deu ao verificar que, sob aquecimento, um mineral poroso (hoje conhecido como estilbita) parecia ebulir, com elevada liberação de vapor de água (Luna, 2001).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos, cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício e alumínio unidos nos vértices por átomos de oxigênio, contendo canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Essa estrutura possui uma deficiência de carga elétrica, pois como o tetraedro de silício tem carga 4^- e o de alumínio, 5^- (já que o silício, o alumínio e o oxigênio têm cargas 4^+ , 3^+ e 2^- , respectivamente), é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga. Em geral, os átomos dos grupos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, positivos, fazem o balanceamento dessa carga. Tais cátions, normalmente K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} , são chamados cátions de compensação e conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions.

À medida que as suas propriedades foram sendo descobertas, pesquisas começaram a ser desenvolvidas no sentido de se avaliar as possíveis aplicações comerciais em larga escala das zeólitas. Foi, então, que surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, que têm a vantagem de serem monominerálicas e possuem apenas um tipo de cátion de troca com capacidade de troca iônica. Além disso, apresentam poucas impurezas, tamanhos de cristal e dimensões de poros pré-estabelecidos e um grande valor agregado, apresentando usos em diversas áreas, destacando-se seu uso em adsorventes para purificação de gases, troca iônica em detergentes, aplicações na indústria petroquímica e na síntese de produtos orgânicos em geral. As principais propriedades decorrentes das estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores.

A síntese de zeólitas a partir de minerais argilosos por meio de tratamento hidrotérmico tem sido investigada por diversos pesquisadores. Há muitos relatos de trabalhos que utilizaram caulim para a síntese de zeólitas. Imbert et al.(1994) utilizaram um caulim venezuelano para a síntese de zeólitas do tipo A por aquecimento convencional. Nesse caso, o caulim previamente calcinado (para a transformação em metacaulim) era levado à digestão, com solução de NaOH, por até 24 horas, seguido de cristalização a uma temperatura máxima de 98°C. Os resultados obtidos mostraram zeólitas mais cristalinas que as amostras comerciais. Já Mohammadi et al. (2002) utilizaram uma autoclave para sintetizar uma membrana zeolítica a partir de caulim sobre um eletrodo a 90°C por 3 horas. Os resultados mostraram que a formação de uma zeólita do tipo A se mostrou muito eficaz em testes de separação água-etanol.

Destacam-se também os trabalhos de Chu (1990), que aplicou as radiações de microondas para a síntese de zeólitas do tipo A e ZSM-5. Han (1999) preparou zeólitas A sob a forma de membranas utilizando aquecimento por microondas. O material foi sintetizado sobre substratos de Al_2O_3 e o tempo de reação foi reduzido para somente 15 a 20 minutos utilizando esta técnica.

Nascimento (2004) observou que em alguns testes de lixiviação alcalina de feldspatos para a extração de potássio havia a formação das fases zeolíticas analcima cúbica, hidroxicantrinita e hidroxisodalita. Foi observado que a liberação do potássio para o licor estava diretamente relacionada à formação dessas espécies. Além disso, a formação de tais espécies zeolíticas é dependente de temperaturas acima de 180°C.

No entanto, acredita-se que a total transformação desse material em espécies zeolíticas fica limitada pela baixa relação Al/Si original, tempo escasso de reação e outros níveis de parâmetros reacionais. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a influência das variáveis de síntese tais como temperatura, relação Al/Si, concentração de agente alcalino, agitação e tempo de reação no processo de formação de zeólitas a partir de feldspato potássico.

2. Objetivo

Realização de teste de lixiviação alcalina em autoclave para solucionar questões dos excessos dos íons sódio e silício na extração de potássio, bem como incluir a relação Al/Si como variável pela adição de alumínio em pó. Caracterização e das fases zeolíticas e similares às zeolíticas formadas a partir de feldspatos potássicos e ensaios de adsorção com íons cobre.

3. Materiais e Métodos

No presente trabalho, utilizou-se a “rocha potássica”, proveniente dos estereis da Mina Osamo Utsumi, localizada em Poços de Caldas (MG), pertencente às Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Esse material é constituído predominantemente por feldspato potássico, do tipo microclínio. A rocha apresenta grande interesse por seu elevado teor de potássio, em torno de 12,6% de K_2O , como mostra a tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% massa) da amostra de rocha potássica utilizada.

K_2O	Na_2O	U_3O_8	ThO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	P_2O_5	MgO	CaO	ZrO_2	TiO_2	MnO	MoO_3
12,6	2,69	0,011	0,010	24,6	3,72	54,0	0,303	0,081	0,106	0,168	0,800	0,158	0,026

De acordo com os resultados de Nascimento (2004) definiu-se que as variáveis temperatura (250°C), concentração de solução de NaOH (2 M), volume da solução (200 mL), tempo de reação (2 h) e agitação seriam mantidas constantes, e apenas a razão Al/Si seria variada, adicionando-se alumínio em pó na solução alcalina. A tabela 2 mostra as razões Al/Si estudadas, juntamente com a massa de alumínio adicionada. Em cada teste foram utilizados 20 g de feldspato potássico.

Tabela 2 – Razão Al/Si em cada teste, juntamente com a massa de alumínio.

Teste	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Al/Si	0,3	0,6	0,9	1,2	1,8	2,1
Massa de Al (g)	0	3,376	6,754	10,132	16,888	20,266

Os ensaios foram realizados em uma autoclave PARR modelo 4562 acoplada a um controlador modelo 4842. Terminados os ensaios, filtrou-se o material em filtro quantitativo com porosidade 6,5 μm , com auxílio de bomba de vácuo, e o mesmo foi lavado até que o pH do filtrado fosse próximo de 9. A secagem foi feita em estufa a 80°C por um período de 12 a 24 horas.

Para efeitos de resultados, foram feitos ensaios de Raio-X (Cu-K α $\lambda=1,54184$ Å) da seguinte forma: 1) com amostra sem adição de Alumínio; 2) com amostra com relação Al/Si de 0,3; e 3) com amostra com relação Al/Si de 1,2.

Foi realizado o levantamento das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (equações 1 e 2 respectivamente) com soluções de Sulfato de Cobre. Para tal, foram utilizadas amostras de rocha potássica, material com uma relação Al/Si igual a 0,3 e material com uma relação Al/Si igual a 1,2 (lavados com água destilada à vácuo até que o pH de entrada seja mais ou menos o mesmo de saída e secos em estufa por 24 horas). Preparou-se soluções de sulfato de Cobre com as seguintes concentrações: 3; 1,5; 0,75 e 0,1 g/L (uma para cada material) totalizando 12 soluções. Em 12 erlenmeyers foram colocados 0,5 g de cada material. Foram adicionados a todas as soluções e agitou-se por 1 h no aparelho. Após o término do tempo, filtrou-se todas as soluções com papel de filtro 6,5 μ m, com auxílio de bomba a vácuo. A secagem foi feita em estufa a 80°C por um período de 12 a 24 horas.

$$W = \frac{K' bC}{1 + K'C} \quad \text{Isoterma de Langmuir} \quad (1)$$

$$W = bC^m \quad \text{Isoterma de Freundlich} \quad (2)$$

Na equação de Langmuir, W representa a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C é a concentração do metal no equilíbrio, K' é a constante relacionada à energia de adsorção máxima e b é a constante relacionada à capacidade de adsorção máxima. Já na equação de Freundlich, W e C têm o mesmo significado daqueles atribuídos à isoterma de Langmuir, m é a constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente e b é a constante relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente.

4. Resultados

A relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a precisão da concentração de equilíbrio a uma temperatura constante se denomina isoterma de adsorção. Os resultados referentes à variável da relação Al/Si na qual foram realizados teste de adsorção com soluções de sulfato de cobre são mostrados na Tabela 3, estes foram utilizados para a construção das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 3 – Cobre adsorvido pelo material.

Teste	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4	AZ5	AZ6	AZ7	AZ8	AZ9	AZ10	AZ11	AZ12
Cu (mg/L)	503	173	128	10,4	213	28,5	0,46	0,15	87,8	2,5	0,23	0,07

Esses resultados são expressos da seguinte forma: AZ1 a AZ4 representa a adsorção feita com a Rocha Potássica, AZ5 a AZ8 utilizando o material com baixa relação Al/Si (0,3) e AZ9 a AZ12 utilizando o material com alta relação Al/Si (1,2). A ordem equivale as concentrações iniciais de Cu de 3, 1,5, 0,75 e 0,1 respectivamente para cada material testado.

As constantes determinadas nestas isotermas nos fornece interpretações do comportamento da adsorção, proporcionando informações importantes, principalmente sobre o mecanismo de adsorção.

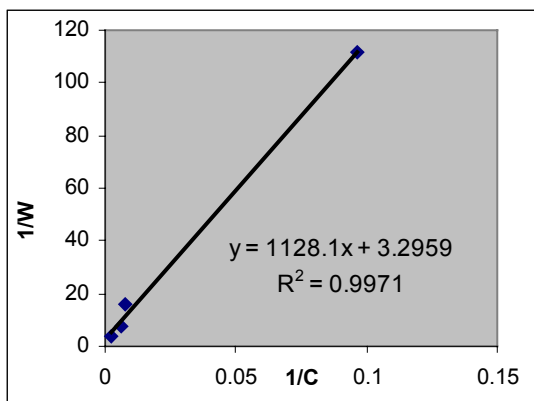


Figura 1 – Isoterma de Langmuir para Rocha Potássica.

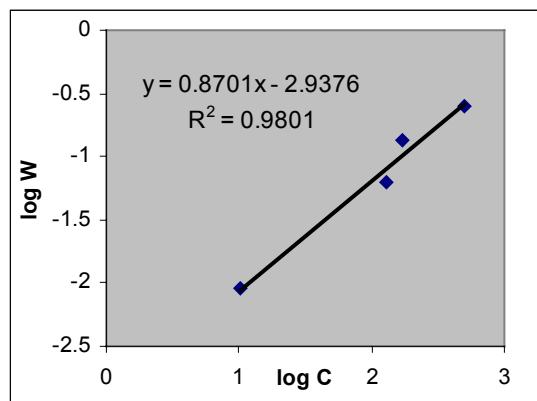


Figura 2 – Isoterma de Freundlich para Rocha Postássica.

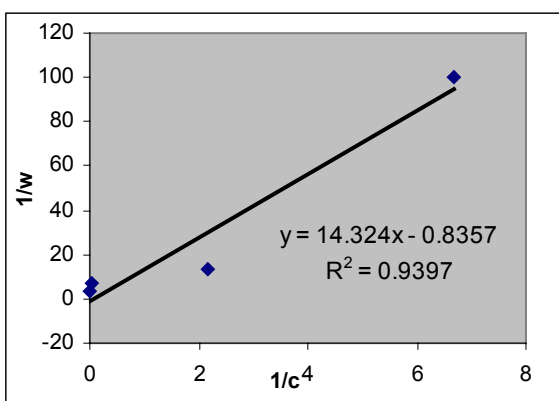


Figura 3 – Isoterma de Langmuir para Material com relação Al/Si igual a 0,3.

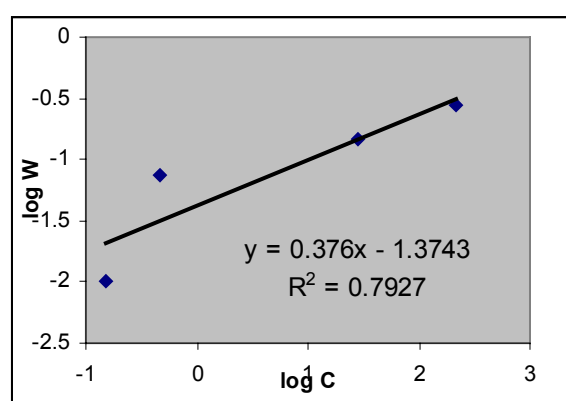


Figura 4 – Isoterma de Freundlich para Material com relação Al/Si igual a 0,3.

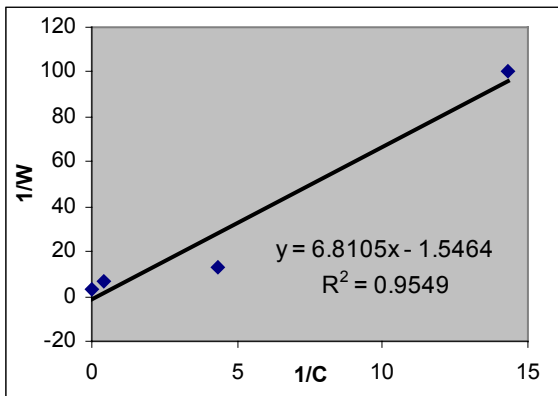


Figura 5 – Isoterma de Langmuir para Material com relação Al/Si igual a 1,2.

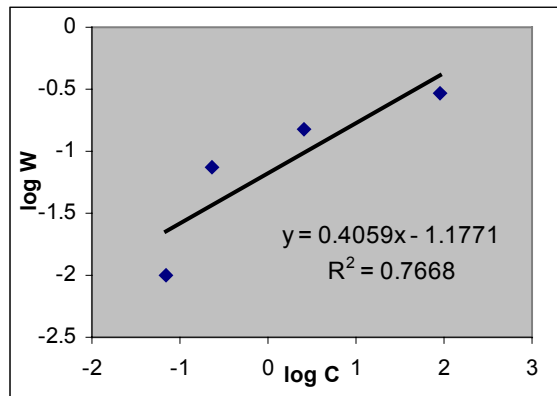


Figura 6 – Isoterma de Freundlich para Material com relação Al/Si igual a 1,2.

As isotermas de Langmuir e Freundlich apresentadas mostram que o material zeolítico formado apresenta uma boa capacidade de troca e o que vimos pelo experimento é que a adsorção é crescente com o aumento da relação Al/Si. Provavelmente isso acontece devido a inserção de um número maior de átomos de alumínio da rede cristalina do material formado de forma a necessitar de um número maior de cátions de compensação, e consequentemente aumentando a sua capacidade de troca. Sabe-se que teoricamente que essas isotermas são utilizadas originalmente para ensaios de adsorção e não de capacidade de troca iônica, porém, como visto na literatura, esses modelos se enquadram para descrever também fenômenos de troca. Isso pode ser confirmado pelos valores apresentados dos coeficientes de correlação para todos os casos (figuras 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

Foram realizados ensaios de Raio-X com as mesmas amostras utilizadas no teste de adsorção (Rocha Potássica, material com relação Al/Si 0,3 e material com relação Al/Si 1,2), e os resultados mostram que os difratogramas de lixiviação alcalina apresentam a formação da fase zeolítica hidroxiancricrita para a relação Al/Si igual a 0,3. Essa amostra se apresenta com melhor definição em termos de quando comparada a amostra com alta relação Al/Si. No difratograma da amostra com relação Al/Si igual a 1,2, houve também a formação de Boehmita - $\text{AlO}(\text{OH})$ – além da hidroxiancricrita, talvez, devido ao excesso de Al adicionado. Além disso, o difratograma também apresentou a formação de silicato Al-Na (sodalitas).

5. Conclusões

É possível a formação de fases zeolíticas a partir de tratamento hidrotérmico alcalino da rocha potássica de Poços de Caldas.

Um aumento da relação Al/Si no meio reacional pela adição de alumínio em pó não favoreceu a formação de fases zeolíticas com relações maiores de Al/Si e sim a formação de outras fases zeolíticas similares a hidroxiancricrita. O excesso de Alumínio permaneceu no resíduo sólido como boemita nas condições de

síntese propostas nesse trabalho. Porém, a adição de alumínio proporcionou um aumento substancial da troca iônica do material formado quando testado em soluções de sulfato de cobre.

Os modelos de isoterma testados se adequaram bem a proposta de trabalho gerando valores bons de coeficientes de correlação. Porém os valores de coeficientes de correlação referentes a isotema de Langmuir são os que apresentaram melhor adequação aos pontos experimentais. Os valores das constantes de cada isoterma levantada indicam que a capacidade de troca iônica dos materiais aumenta com o aumento da relação Al/Si.

6. Agradecimentos

À Dra. Marisa Nascimento, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela amizade, confiança e paciência durante o período em que este foi realizado. Ao Dr. Francisco Loureiro-Lapido, por ter acreditado em mim para a realização deste trabalho. Às amigas Carla Coelho, Camila Finamore e Telma Fagundes pelo companheirismo e ajuda no laboratório. E a todos os funcionários de CETEM por terem realizado as análises químicas e de Raio-X.

7. Referências Bibliográficas

CHU, P., DWVER, F. G., CLARK, V. J., Crystallization of zeolites using microwave radiation, Eur. Pat., 358 827, 1990.

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U., "Modificação de zeólitas para uso em catálise", Química Nova, v.24, n.6, pp 885-892, 2001.

MOHAMMADI, T., PAK, A., "Making zeolite A from kaolin by electrophoresis", Microporous and Mesoporous Materials, v.56, pp. 81-88, 2002.

NASCIMENTO, M., "Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico", Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ), 2004.

NASCIMENTO, M., LAPIDO-POUREIRO, F.E.; "Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas." Série Estudos e Documentos, nº 61, CETEM, 2004.