

SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO A A PARTIR DE CAULIM CALCINADO

Rodrigues, E. C. ⁽¹⁾; Moraes, C. G. ⁽²⁾; Macêdo, E. N. ⁽²⁾; Neves, R. F. ⁽¹⁾;
Souza, J. A. S. ⁽¹⁾

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
(Proderna-UFPA)

¹Programa de Pós-Graduação do Instituto de Engenharia Química (PPEQ-UFPA)
Endereço: Trav. Major Frederico da Gama Costa, nº: 124; Bairro: Centro;
Abaetetuba – Pará. (CEP: 68440-000)
E-mail: mersone7@yahoo.com.br

RESUMO

A produção mineral vem causando grande preocupação no cenário ambiental e industrial em virtude dos efeitos causados ao meio ambiente. As indústrias de beneficiamento do caulim para papel são importantes economicamente para o Estado do Pará, porém produzem enormes quantidades de rejeitos, os quais dependem de grandes áreas para serem estocados. Este material rico em silico-aluminatos pode ser reciclado e utilizado com matéria-prima para outras indústrias. O objetivo do trabalho é sintetizar Zeólita A em diferentes temperaturas de calcinação e síntese. Os materiais de partida e de síntese da zeólita A foram identificados e caracterizados através de análise de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O processo de síntese da zeólita A, utilizando como fonte de sílica e alumínio o metacaulim, que foi calcinado em temperaturas de 700°C e 800°C por 2 horas de patamar de queima em um forno tipo mufla. Observou-se, em relação à calcinação do caulim, como fase principal, o metacaulim. Isto é, apenas a retirada da água da sua estrutura, assim optou-se pela menor temperatura, menor gasto de energia. O processo de síntese da zeólita A, produziu bons resultados, para formação de zeólitas tipo A, que foram caracterizadas com purezas elevadas.

Palavras-chave: caulim, zeólita A.

ABSTRACT

The mineral production has caused great concern in environmental and industrial scenario due to the effects caused to the environment. The industries of processing kaolin for paper are important economically for the state of Para, but produce huge quantities of tailings, which depend on large areas to be stocked. This material is rich in silico-aluminates can be recycled and used as raw material for other industries. The objective is to synthesize zeolite A at different temperatures of calcination and synthesis. The starting materials and synthesis of zeolite A have been identified and characterized through analysis of X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (MEV). The synthesis process of zeolite A, using as source of silica and the aluminum metakaolin, which was calcined at temperatures of 700 ° C and 800 ° C for 2 hours of landing in a burning furnace type muffle. Observed in relation to the calcination of kaolin as the main phase, the metakaolin. This is just a removal of water from its structure, so we opted for the lower temperature, less energy consumption. The synthesis process of zeolite A, produced good results for the formation of zeolites type A, which were characterized with high purities.

Key-Words: kaolin, zeolite A.

INTRODUÇÃO

A procura por tecnologias que ajudem a diminuir o consumo de nossos recursos naturais levaram pesquisadores, a desenvolverem diversos materiais que possuem propriedades capazes de ajudar no controle da poluição. Uma das alternativas é utilizar o rejeito de beneficiamento de caulim da produção de papel na síntese de zeólitas [14].

O Brasil está entre os seis maiores produtores de caulim com aproximadamente 2,8 milhões de toneladas em 2008, ou cerca de 6% da produção mundial, de 44,7 milhões de toneladas, aproximadamente. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais. Segundo o Anuário Mineral Brasileiro [5] as reservas brasileiras medidas e indicadas alcançam 7,2 milhões de toneladas. As empresas de beneficiamento de caulim, exclusivamente na indústria de papel estão localizadas na região norte, no estado do Pará que são a Imerys Rio Capim Caulim S/A (39%), Caulim da Amazônia S/A (CADAM/Vale) (31%), Pará Pigmentos S/A (PPSA/Vale) (24%) e outras com 6% [11].

O nome caulim é atribuído ao minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como o quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita [2, 6- 12,13].

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes [3, 7].

As aplicações tecnológicas de zeólitas estimularam o desenvolvimento destes materiais. Os primeiros processos de fabricação de zeólitas em larga escala, foram aqueles partindo de hidrogéis como matérias-primas [14]. Nos processos de síntese de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas resultou nos processos provenientes da utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado.

A Zeólita A possui uma morfologia cúbica e geralmente é sintetizada na forma sódica. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A. Quando formada a partir de caulinita, seu processo de síntese apresenta duas etapas. A primeira etapa consiste no tratamento térmico dado ao rejeito de caulim, através de calcinação, na segunda

etapa o metacaulim (caulim calcinado) reage com hidróxido de sódio em condições hidrotérmicas [8,9].

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais de Partida.

Como fontes de silício e alumínio foi utilizado metacaulim (obtido através da calcinação da caulinita), devido à relação desses dois elementos nesse material (metacaulim) ser igual a da zeólita A. Como fonte de sódio optou-se pelo Hidróxido de Sódio em solução aquosa. A caulinita utilizada constituiu-se de um rejeito da centrífuga do processo de beneficiamento de caulim, de uma indústria de mineração e beneficiamento, instalada no Município de Barcarena, no estado do Pará. O hidróxido de sódio utilizado foi fornecido pela Casa da Química Indústria e Comercio Ltda. Para tal foi preparada uma concentração de 5 N.

Calcinação.

Para obter o metacaulim, a caulinita do rejeito de caulim foi tratada termicamente nas temperaturas de 700°C e 800°C por 2 h em um forno tipo mufla.

A mistura reacional utilizada na síntese apresentou a seguinte composição molar: $1,26 \text{ Na}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2SiO}_2 \text{ nH}_2\text{O}$.

Síntese da Zeólita A.

Em uma autoclave de volume igual a 1/3 litro, mostrada na Figura 1, adicionou 1,75 g de metacaulim, 4,2 mL de solução de NaOH 5 M, mais 20 mL de água destilada, mistura essa que fornece as proporções molares da fórmula acima. A mistura foi introduzida na autoclave e vedada hermeticamente, sendo submetido a aquecimento em um forno tipo estufa nas temperaturas de 90°C, 95°C, 100°C, 105°C e 110°C por um período de 24 horas. Posteriormente foi resfriada sob água corrente até atingir a temperatura ambiente.

Após resfriamento, a Zeólita A foi submetida à filtração. A mesma foi submetida à lavagem com aproximadamente 800 mL de água destilada para que o pH torne -se neutro.

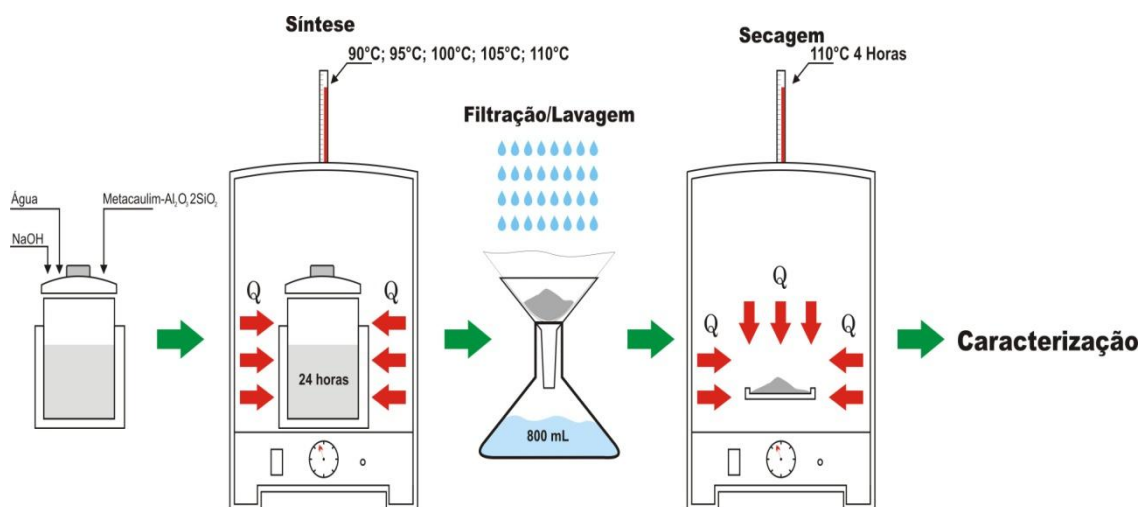


Figura 1 Fluxograma do processo de produção de zeólita A.

Técnicas de Caracterização.

O material de partida e o produto de síntese foram caracterizados através de Difração de Raios- X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Difração de Raios-X.

Na identificação mineralógica dos materiais de partida, do metacaulim e do produto de síntese nas diferentes temperaturas, foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60) da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de Raios-X cerâmico, de ânodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni. O detector utilizado foi o *X'Celerator*, do tipo *RTMS (Real Time Multiple Scanning)*, atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de $2,122^\circ$. Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passos: 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ e anti espalhamento de 1° ; Máscara de 10 mm, movimento da amostra: *Spinning*, com 1 rotação/s.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências, UFPA. A aquisição dos dados foi realizada com software *X Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com software *X Pert High Score* versão 2.1b, também da *PAnalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para estudar a microestrutura, tamanho dos grãos, foram realizadas as análises por Microscopia eletrônica de varredura. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss (modelo LEO 1430) para a amostra do Caulim *Tube Press* da Imerys Rio Capim Caulim S/A e do metacaulim.

As amostras sintetizadas da zeólita A nas diferentes temperaturas foram analisadas no Laboratório do Museu Paraense Emílio Goeldi. Essas amostras foram metalizadas com ouro, utilizando-se um metalizador EMITECH K550. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30", resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro, através de fita adesiva de carbono.

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20 kV, e registradas em alta resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados de Difração de Raios-X do Caulim e do Caulim Calcinado.

O difratograma da amostra do rejeito de caulim é apresentado na Figura 2. Pode se verificar que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, com a presença dos seus dois picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å, conforme a ficha PDF 29-1488. Esse material, também, apresenta picos de anatásio (PDF 21-1272) com seu

pico principal em 3,52 Å e quartzo (PDF 05-0490) com seus picos principais: 3,34 Å e 4,26 Å de menores intensidades comparados aos principais da caulinita.

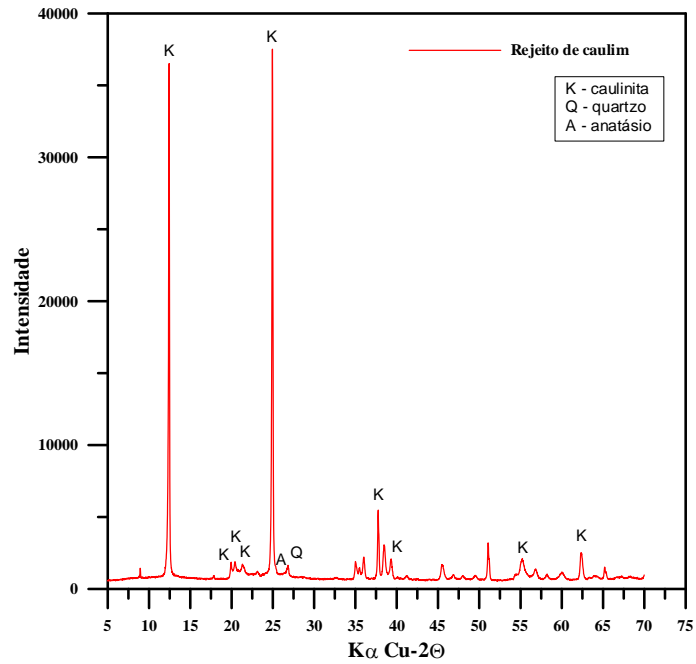


Figura 2 Difratoograma de Raios-X do rejeito de caulim.

Na temperatura de 700°C e 800°C, a transformação da caulinita em metacaulinita, ocasionada pelo completo rompimento da sua estrutura. Os picos de quartzo e anatásio ainda são detectados para os tempos utilizados de calcinação.

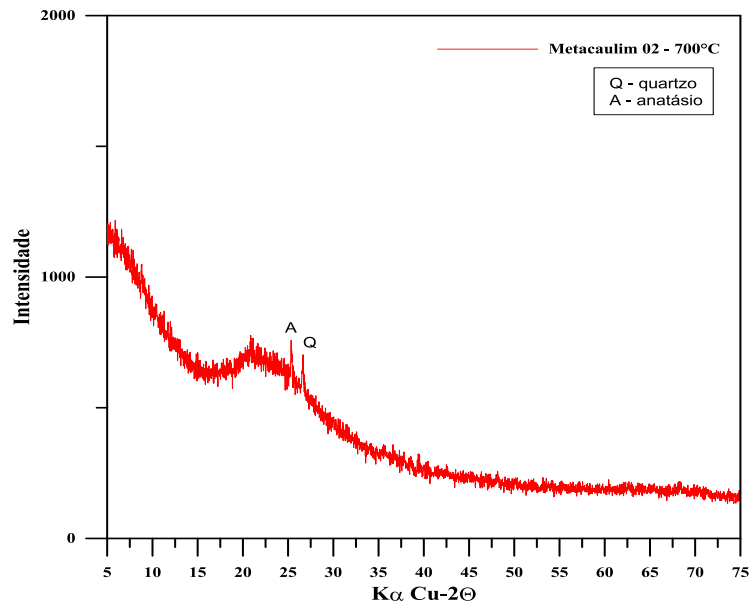


Figura 3 Difratoograma de Raios -X do rejeito de caulim calcinado a 700°C.

Difratograma de Raios-X da Zeólita A.

A Figura 4 apresenta o difratograma de Raios-X da zeólita A sintetizada a 110°C, a qual mostra através de seus picos principais, segundo as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 39-0222, a zeólita tipo A. Porém, ainda é possível observar a presença de anatásio e quartzo nos picos secundários.

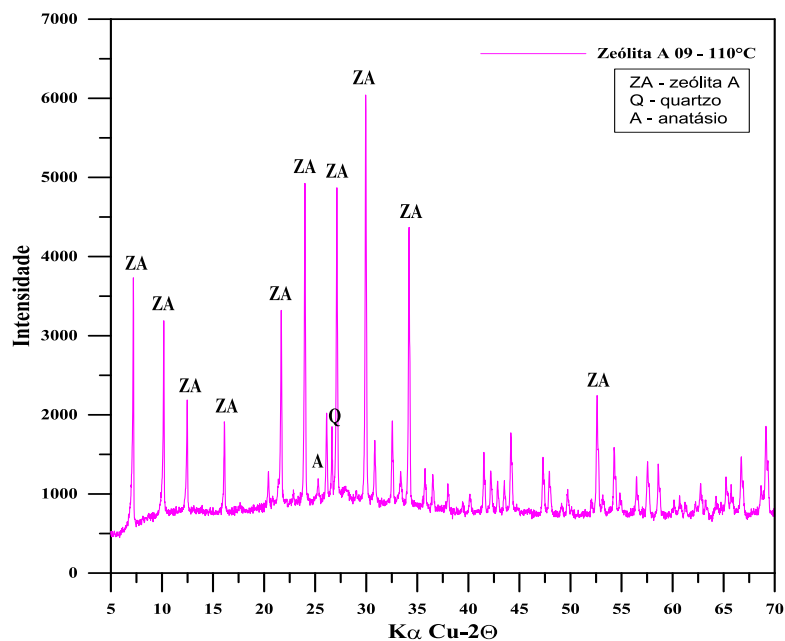


Figura 4 Difratograma de Raios-X da zeólita A sintetizada a 110°C.

O material zeolítico sintetizado apresenta um elevado grau de ordem estrutural, com padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem delineados. Portanto, para essa condição de temperatura 110°C e tempo 24 horas, a formação da zeólita A ocorrerá de uma forma bem significativa quando se utilizar metacaulim como fonte de Si e Al.

Morfologia da Zeólita A (MEV).

As micrografias eletrônicas de varreduras da zeólita A sintetizada a 90°C é apresentada nas Figuras 5 a, b, c, d. A Figura 5 a mostra uma parte da amostra onde os cristais em formação a partir de uma estrutura caulinitica, ou seja, é a etapa de nucleação e crescimento de cristais de zeólita A, no início do processo de formação. A Figura 5 b apresenta uma grande quantidade de cristais aglomerados e

ainda pequenas porções de caulinita que não reagiu durante o tempo de síntese. Já as Figuras 5 c, d, mostram cristais bem formados e evidencia a estrutura cúbica definida para o caso das zeólitas tipo A.

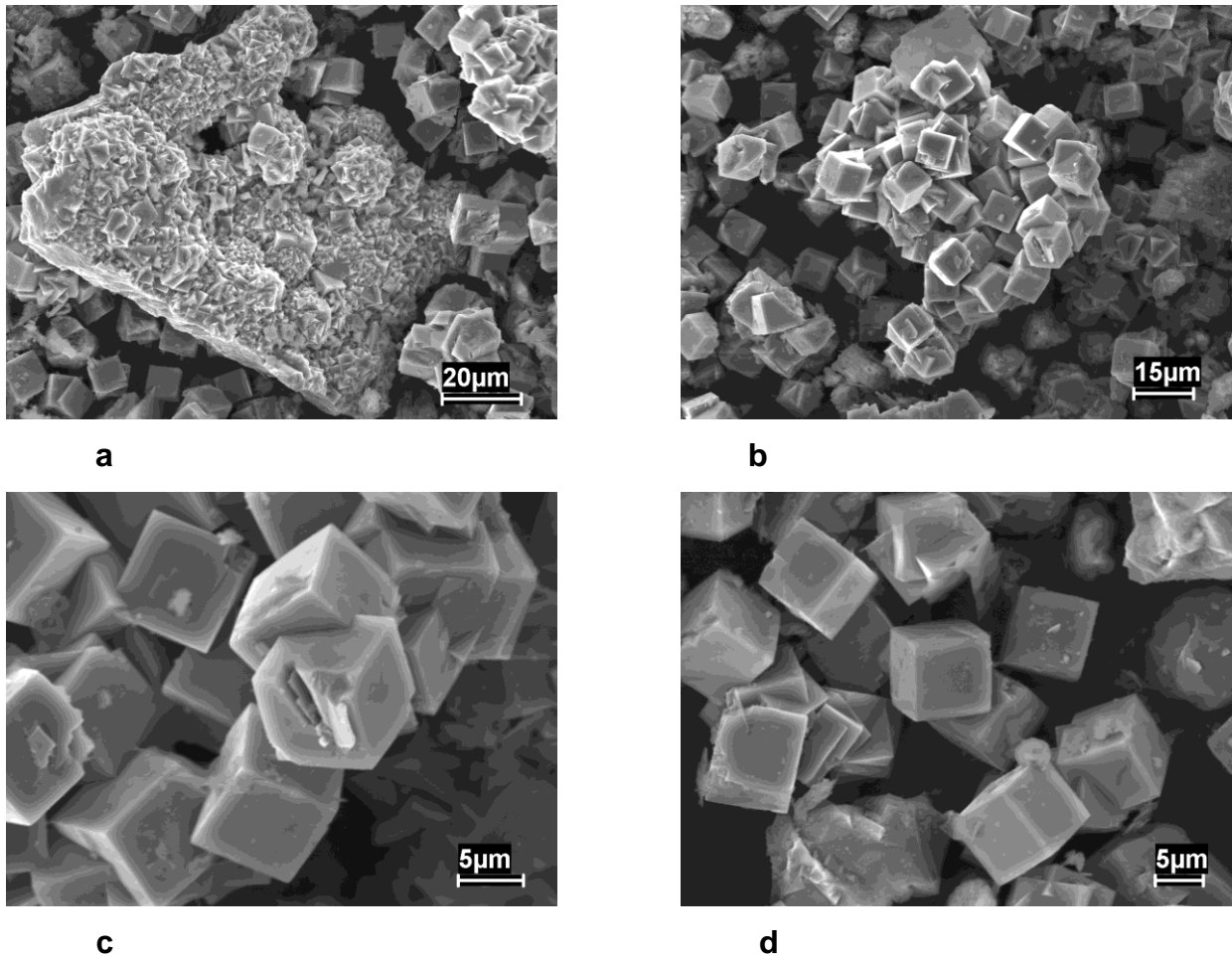


Figura 5 Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita A sintetizada a 90°C.

Fica evidente ainda através das micrografias acima, que a temperatura de 90°C apresenta ainda quantidade considerável de caulinita que não reagiu, durante a síntese hidrotermal. Porém, é necessário salientar que para a síntese realizada na temperatura de 110°C, também é possível identificar partículas de caulinita que também não reagiram, porém em menor quantidade, o que mostra o efeito da temperatura e conseqüentemente da pressão nas reações de síntese responsáveis pela transformação de fases da metacaulinita em zeólitas.

CONCLUSÕES

1 – A utilização de resíduo de beneficiamento do caulim *Tube Press* (obtido através do processo de delaminação) se mostrou possível sintetizar através do processo hidrotérmico a zeólita A como a principal fase cristalina presente no material.

2 – A calcinação do caulim *Tube Press* (retirada da água de sua estrutura e a eliminação de impurezas presentes), tanto na temperatura de 700°C como 800°C, produz como fase principal, a metacaulinita.

3 – A temperatura utilizada nos demais ensaios de síntese foi a menor temperatura, para não haver gasto de energia.

4 – Nas análises de difração de raios-X realizadas para todas as amostras sintetizadas, em diferentes temperaturas de síntese neste trabalho, não mostram variações sensíveis de difração para os planos principais da zeólita tipo A. A intensidade dos picos se manteve com pouca variação. O que sugere maior ou menor grau de ordem estrutural exercido pelo processo de síntese e também pode estar associado a pequenas variações de temperatura e falta de agitação.

5 - A morfologia observada para as zeólitas produzidas também se mostrou sempre coerente com a estrutura cúbica, onde as células cristalinas cúbicas são sempre evidentes para todos os casos observados.

REFERÊNCIAS

[1] ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144.

[2] BARATA, M. S. **Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade Técnica e Econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim.** 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

[3] BRECK, D. B.; **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use.** A Wiley - Interscience publication, 1973.

[4] BRINDLEY, G. W and NAKAHIRA, M, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems," *J.Am Ceram.Soc*, **42** [7] 311-14 (1959); "II Metakaolin" *ibid*, pp. 314-18; "III, The High-Temperature Phases," *ibid*, pp.319-24.

[5] DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral) 2008. <http://www.dnpm.gov.br/>. Acessado em 15/05/2009.

[6] KELLER, W. D. 1981. The sedimentology of flint clay. *Journal of Sedimentary Petrology*. 51 (1): 233-244.

[7] LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 36 p. 1995.

[8] MAIA, A. A. B. SALDANHA, E; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A.; NEVES, R. F. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. Cerâmica, v. 53, p. 319-324, 2007.

[9] MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação com adsorvente**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

[10] MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) apresentada ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

[11] MORAES, C. G. **Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

[12] MURRAY, H. H. 1986. Clay. In: ULMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.ed. Barcelona, VCH. p.109-136.

[13] MURRAY, H. H., KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (ed.). **Kaolin Genesis and Utilizations**. Colorado: The Clay Minerals Society, 1993.

[14] RODRIGUES, E. C. **Reciclagem de Resíduo da Indústria de Beneficiamento de Caulim para a Produção de Zeólitas Utilizadas Moleculares**. Trabalho de Conclusão de Curso (Faculdade de Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, 2010.