

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ZEÓLITA ANALCIMA: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO RECICLO DA SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Moraes, C.G. ⁽¹⁾, Rodrigues, E. C. ⁽¹⁾, Flores, S. M. P ⁽³⁾.

Angélica, R. S. ⁽²⁾, Neves. R. F. ⁽¹⁾.

Programa de Pós-Graduação do Instituto de Engenharia Química,

¹Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFPA).

²Instituto de Geociências (IG-UFPA)

³Instituto de Estudos Superiores da Amazônia (IESAM)

Rua Augusto Corrêa N° 1 CEP 66075-110 Belém – Pa, Brasil

rfn@ufpa.br

RESUMO

A maioria dos processos para obtenção de zeólitas, como o da analcima, são desenvolvidos em meio alcalino e utilizam normalmente um excesso de hidróxido de sódio no meio reacional e este fato constitui-se em um problema econômico e ambiental, este trabalho descreve o processo de síntese da zeólita analcima através de um reciclo do excesso de hidróxido de sódio utilizando como material de partida caulim calcinado, diatomito como fonte adicional de sílica e solução aquosa de hidróxido de sódio. O processo foi desenvolvido em cinco ciclos consecutivos realizados em autoclave a temperatura de 210 °C por 24 horas no qual a solução de hidróxido de sódio em excesso no final do processo foi totalmente recuperada através de reciclo. O produto obtido no final de cada ciclo foi a zeólita analcima caracterizada por FRX, DRX, ATD/TG, MEV com o processo apresentando um rendimento de 84% e o reaproveitamento do hidróxido de sódio foi tecnicamente viável.

Palavras-Chave: Zeólita, Analcima, Caulim, Síntese

INTRODUÇÃO.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de Caulim, produzindo aproximadamente 2,8 milhões de toneladas em 2008, ou cerca de 6% da produção mundial, de 44,7 milhões de toneladas. Segundo o Anuário Mineral Brasileiro DNPM ⁽¹⁾ as reservas brasileiras medidas e indicadas alcançam 7,2 milhões de toneladas, e as empresas de beneficiamento de caulim, que atuam quase que exclusivamente na produção de caulim para cobertura de papel estão localizadas no Estado do Pará que são a Imerys Rio Capim Caulim S/A, Caulim da Amazônia S/A (CADAM/Vale), Pará Pigmentos S/A (PPSA/Vale).

O caulim é uma argila, constituída essencialmente pelo argilomineral caulinita, com granulométrica fina, normalmente com baixo teor de ferro e coloração branca. É um material formado por silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, que corresponde à 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O sob a forma de hidroxila e outros elementos em menor quantidade como ferro, titânio, manganês, magnésio, potássio e sódio ⁽²⁾.

No caso do beneficiamento de caulim, dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento (cerca de 10%); já no segundo tipo a quantidade resultante é maior correspondendo a aproximadamente 26% da produção bruta, sendo esse rejeito originado nas etapas de separação por centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, o qual é armazenado em grandes lagoas de sedimentação. Esse resíduo é constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita, com granulometria e alvura inadequada para utilização em cobertura de papel, caracterizando-se dessa maneira em um material com grande potencial para ser empregado como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações ^(3,4,5).

Atualmente suas principais aplicações industriais são como material de enchimento (*"filler"*) no preparo de papel; como agente de cobertura (*"coating"*) para papel *couché* e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentífricos etc ⁽²⁾.

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), com estruturas do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$), nos quais os tetraedros de silício e alumínio são unidos entre si pelos vértices através do átomo de oxigênio ^(6,7).

Outra característica importante das zeólitas é que se constituem em materiais cristalinos que apresentam distribuição de poros e canais bem definidas e uniformes, diferenciando-se dos materiais adsorventes comuns como as aluminas, carvão ativo e a sílica gel que são amorfos a difração de raios X e apresentam poros com diâmetros variáveis. Como mencionado uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros o possibilita sua utilização como um adsorvente ou catalisador que pode apresentar alta seletividade ^(7, 8).

A zeólita Analcima é formada por canais irregulares de anéis de 8 membros distorcidos. O nome Analcima deriva da palavra grega significando “fraco” por possuir fraca propriedade elétrica quando aquecida ou friccionada. Sua composição química é $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. A estrutura contém canais abertos permitindo assim o fluxo livre de moléculas de água e íons, podendo ser usada como peneira molecular.

O meio reacional que utilizado neste trabalho foi o da utilização de metacaulim proveniente do rejeito do caulim com a adição de diatomito como fonte adicional de sílica de modo que a relação $Si/Al = 7,2$ em mistura com solução aquosa de hidróxido de sódio para reação em processo hidrotérmico estático a $210^\circ C$ desenvolvido previamente por Saldanha ⁽⁹⁾.

O processo desenvolvido anteriormente utilizava um excesso de hidróxido de sódio o qual no final do tempo de reação e resfriamento era separado do meio reagente por filtração a qual era descartada do processo de síntese tornando um problema econômico e ambiental, o que ocorre normalmente na produção de zeólitas.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um processo para produção da zeólita analcima a partir do processo desenvolvido por Saldanha ⁽⁹⁾ com a recuperação máxima possível da solução de NaOH descartada na metodologia anterior através de um processo de reciclo.

MATERIAIS E MÉTODOS.

Materiais de Partida

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado caulim *Tube Press*, originado no processo de beneficiamento do caulim, produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará. O produto *Tube Press* foi submetido a um processo de calcinação, em cadinhos de porcelana, realizado em um forno tipo mufla a uma temperatura de 700° C por 2 horas no patamar de queima para a completa desidroxilação do material. A analcina possui uma relação Si/Al maior que 1, sendo assim necessária uma fonte complementar de sílica. Para isso foi utilizado o diatomito “Terra Infusórios ou Terra Diatomácea” da marca Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A. A fonte de metal alcalino usado na síntese é o hidróxido de sódio foi uma solução de NaOH a 5 molar.

Processo de Síntese

O processo de síntese ocorreu através de duas etapas, sendo na primeira o caulim calcinado em mufla a 700°C por 2 horas, para ocorrer a desidroxilação do caulim, transformando em metacaulim. A segunda foi processada em um autoclave, adicionando-se o metacaulim, o diatomito, a solução de NaOH 5 molar e água de modo que a mistura reacional apresentasse uma relação Si/Al = 7,2, e 0,02 mol de NaOH em relação a massa da mistura caulim+diatomito. O processo foi realizado em uma autoclave de aço inox em uma mufla aquecida a 210°C por um período de 24 horas. Após o período de reação e resfriamento da autoclave, a mistura reagente foi filtrada para separação da zeólita obtida a qual foi submetida a lavagem com água destilada até o pH = 7. A solução límpida de NaOH utilizada em excesso no processo e separado na etapa de filtração foi então reutilizada em um ciclo do processo de modo a complementar a nova solução de hidróxido de sódio utilizado em um novo ciclo de processo de acordo com o fluxograma da Figura 1. O processo desenvolvido foi realizado em triplicata contou a realização de cinco ciclos consecutivos.

A nomenclatura utilizadas para as zeólitas obtidas nos 5 ciclos do processo será ANA-01 para o material obtido no primeiro ciclo, ANA-02, ANA-03, ANA-04 e ANA-05 para os ciclos consecutivos.

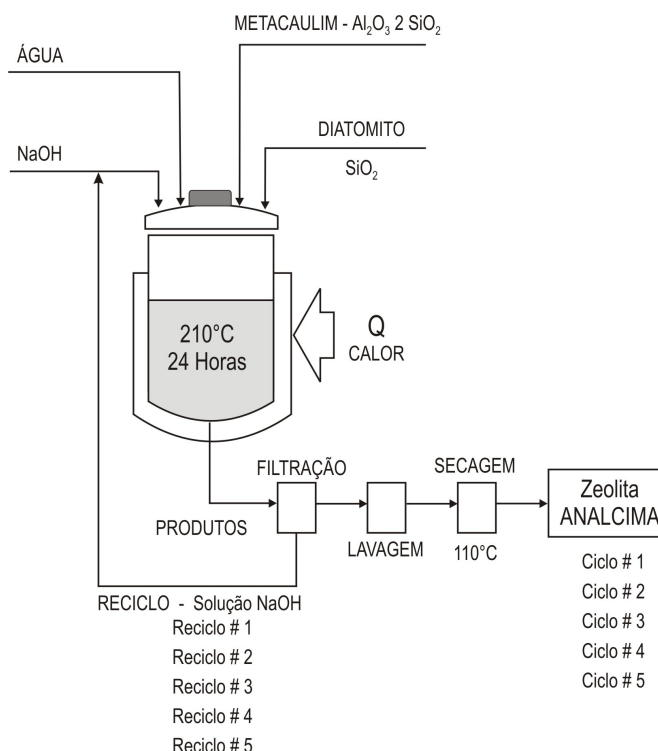


Figura 1 Fluxograma esquemático do processo de produção da zeolita analcima desenvolvido neste trabalho com recuperação de solução de hidróxido de sódio.

Análise Térmica

A análise foi realizada em um equipamento modelo PL Thermal Sciences. Foi usado cadinho de alumina com cerca de 10mg de amostra. A varredura iniciando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, e velocidade de aquecimentos gradual de 20 °C/mim.

Difração de Raios –X

As análises de DRX foram realizadas em 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 anodo 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 é o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de 2,122°. Foram utilizadas as seguintes condições: varredura de 5° a 75° 2θ, voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo: 0,02° 2θ e tempo/passo: 5s, fenda divergente de 1/2° e anti-espalhamento de 1°, Máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*,

versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

Fluorescência de Raios-X

Foram realizadas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios-X em disco de vidro para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro seqüencial **Axios Minerals**, tubo de raios-X cerâmico ânodo de Rh de 2,4kW, PANalytical. A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+* da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%, pertencem ao Laboratório de Raios-X do Instituto Geociências da Universidade Federal do Pará. Na preparação do disco de vidro foi utilizado 1 grama de amostra para 8 gramas do fundente Tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), na pastilha prensada foi utilizado 3 gramas de amostra para 0,600 gramas de parafina.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas em um microscópio LEO, modelo 1450VP. A metalização, no EMITECH K550, é feita a partir da interação entre um alvo de ouro 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 20kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises química do caulim Tube Press, da composição teórica da caulinita, do diatomito Celite 545 utilizado e da zeólita analcima sintetizada neste trabalho são apresentados na Tabela 1. Para o caulim Tube Press, pode ser verificado que resultados dos teores de SiO_2 de 46,71%, Al_2O_3 igual a 37,99% e perda ao fogo (13,98%) estão muito próximo do teórico apresentado pela caulinita indicando que esse material é essencialmente constituído pelo argilomineral caulinita acompanhado por apenas 1,31% de impurezas, ou seja trata-se de uma excelente fonte de sílica e alumina qualquer processo de síntese de zeólitas.

Os resultados da composição química da amostra Celite 545 mostra que este material apresenta-se também apresenta boa pureza para o processo a que se destina, sendo composto por 90,177% de SiO_2 , acompanhado por 3,318% de Al_2O_3 e 4,132% Na_2O como contaminantes principais, o que não afeta em sua utilização na síntese de zeólitas.

Analisando a composição química media das zeólitas analcima sintetizada nos diferentes ciclos pode ser verificado que os resultados são próximos dos valores teóricos da estrutura da analcima, levamos em consideração as impurezas introduzidas com o diatomito e com o caulim. Os resultados analíticos são referentes aos materiais totalmente secos e calcinados.

Tabela 1: Análise química do caulim Tube Press e do diatomito Celite 545 e da zeólita analcima sintetizada.

Óxidos %	Caulim Tube Press	Diatomito Celite 545	Caulinita Teórico	Zeolita Analcima	Analcima Teórico
SiO_2	46,714	90,177	46,71	64,53	59,40
Al_2O_3	37,995	3,318	39,9	22,64	25,25
Fe_2O_3	0,530	1,126	-	1,171	-
TiO_2	0,273	0,191	-	0,139	-
CaO	0,024	0,333	-	0,147	-
MgO	-	0,243	-	-	-
Na_2O	0,227	4,132	-	14,56	15,35
K_2O	0,069	0,202	-	0,064	-
BaO	0,115	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-
ZrO_2	0,013	-	-	-	-
P_2O_5	0,020	0,031	-	0,038	-
PF	13,98	0,200	13,98	-	-

PF = perda ao fogo

Os resultados das análises de DRX do caulim Tube Press, do metacaulim, e do diatomito Celite 545 são apresentados na Figura 2 e das zeólitas analcima obtidas em cada ciclo na Figura 3.1 e 3.2. O difratograma do caulim mostra que o mesmo constitui-se essencialmente do argilomineral caulinita com a presença do pico de quartzo de muito baixa intensidade.

Já o difratograma do diatomito Celite 545, que teoricamente seria não cristalino, apresentou picos característicos de cristobalita, que pode ter sido formada durante a calcinação no seu processo de produção. O metacaulim produzido a 700°C por 2 horas apresentou-se totalmente amorfo ao DRX.

As análises de todos os difratogramas dos produtos sintetizado nos cinco ciclos foram semelhantes, isto é, a analcima foi identificada como fase cristalina predominante em todos os ciclos, estando presentes picos de quartzo de baixa intensidade.

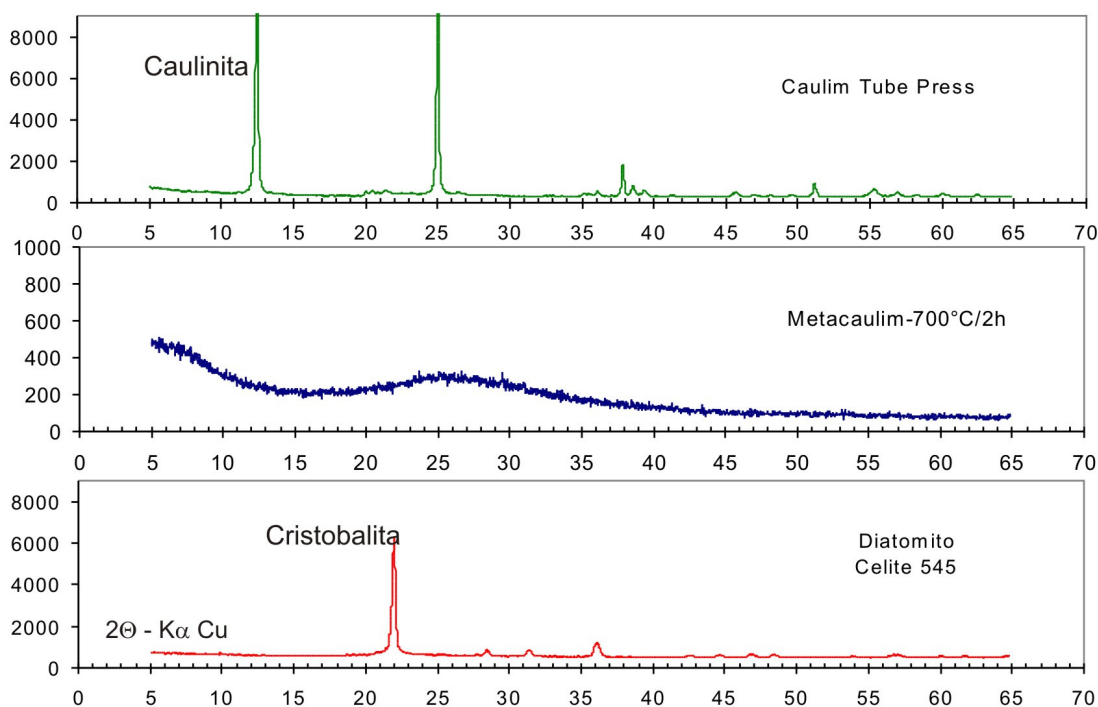


Figura 2: Difratogramas de raios X do caulim Tube Press, do metacaulim e do diatomito Celite 545.

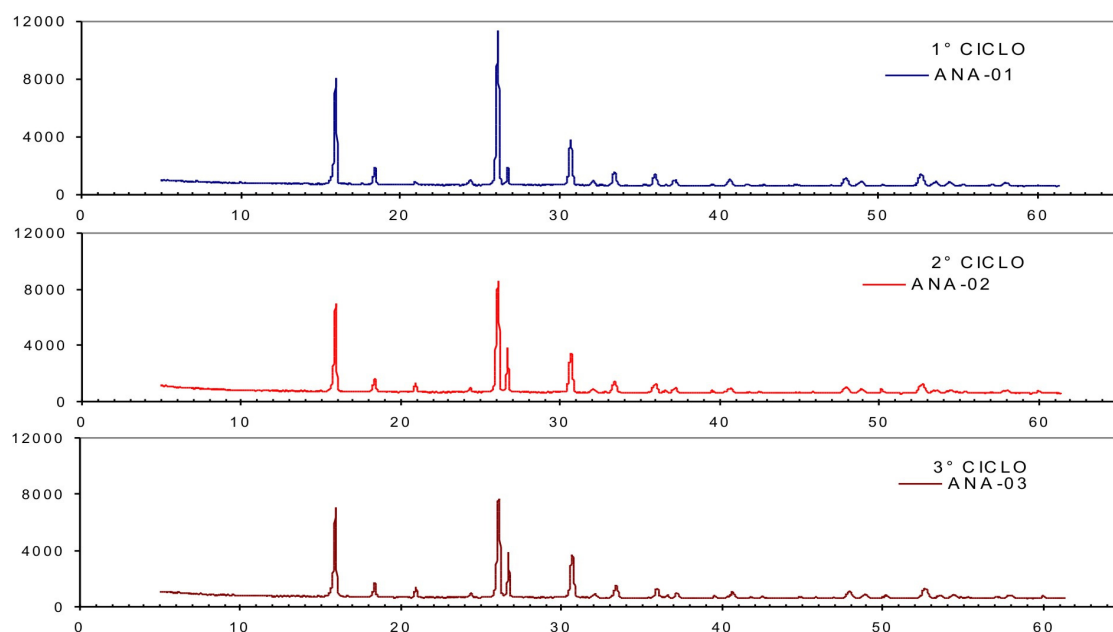


Figura 3.1 Difratogramas de raios X das zeólitas analcimas sintetizadas nos cinco ciclos do processo

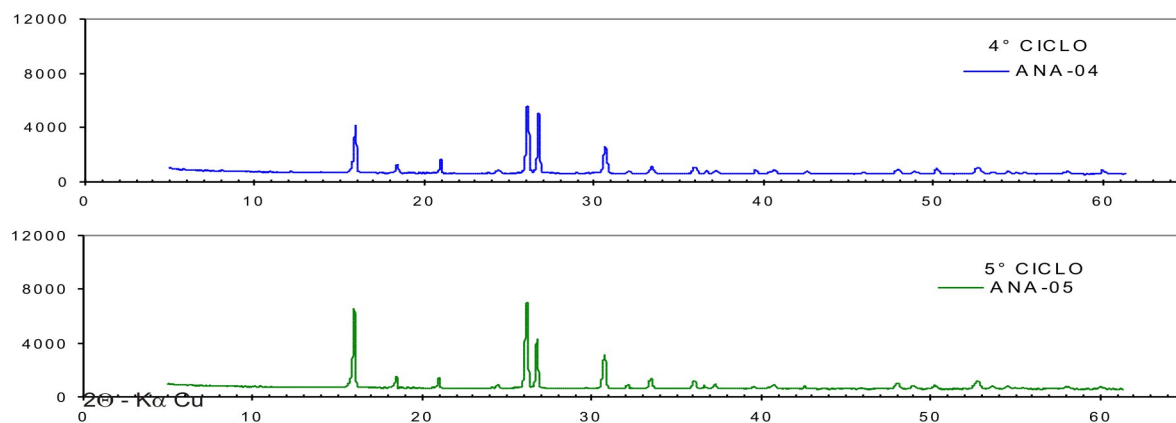


Figura 3.2 Difratomogramas de raios X das zeólitas analcimas sintetizadas nos cinco ciclos do processo

As imagens da microscopia eletrônica das zeólitas sintetizadas no trabalho são mostradas na Figura 4, de um modo geral, a morfologia que os cristais de analcima apresentaram em todos os ciclos são de forma trapezoédricas entalhada, esférica e na forma cúbicos bem formados, característicos da zeolita analcima. Foram observados também cristais de quartzo confirmado os resultados de DRX.

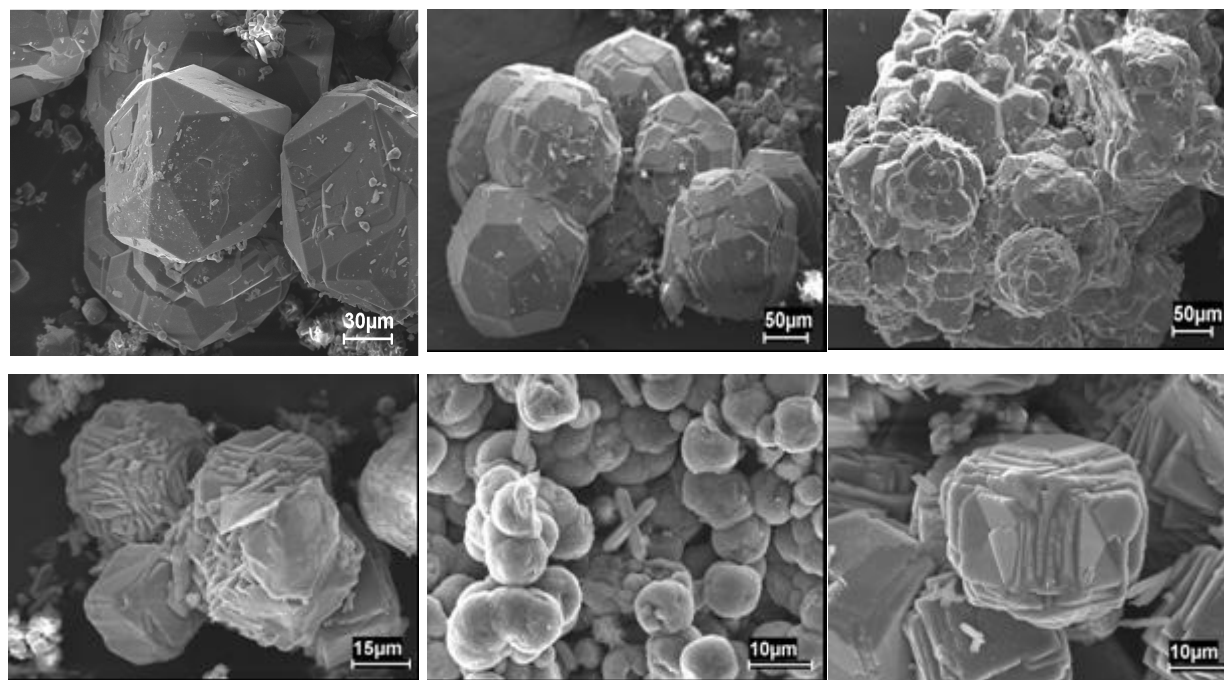


Figura 4 Microscopia eletrônica de varredura das zeólitas analcima sintetizadas nos diferentes ciclos do processo.

A análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim Tube Press e das analcima sintetizada nos diferentes ciclos são apresentada na Figura 5 e 6

respectivamente. A curva termodiferencial do caulim apresenta um pico endotérmico com seu máximo a 530°C, referente ao rompimento da estrutura cristalina pela reação de desidroxilação e um pico exotérmico em torno de 1000°C referente à cristalização de mullita ou a um espinélio alumínio-silício ^(2, 10, 11, 12, 13) característico da caulinita. No que se refere à curva termogravimétrica observa-se apenas uma perda de massa a 530°C de aproximadamente 11% referente a perda de hidroxilas sob a forma de vapor referente à desidroxilação.

A análise do ATD da zeólita analcima apresenta uma banda endotérmica de baixa intensidade 210°C, um pico endotérmico de alta intensidade em torno de 360°C e uma outra banda de média intensidade a 650°C. Após esta ultima banda observa-se que uma transformação endotérmica do material continua a ocorrer até a temperatura de 1000°C. Através da curva termogravimétrica foi observada uma perda contínua de massa de 8% que ocorre na faixa de 100°C até 360°C. Essa extensa faixa de temperatura para a perda de água é característica dos materiais que apresentam poros e canais de baixas dimensões como as zeólitas ⁽²⁾.

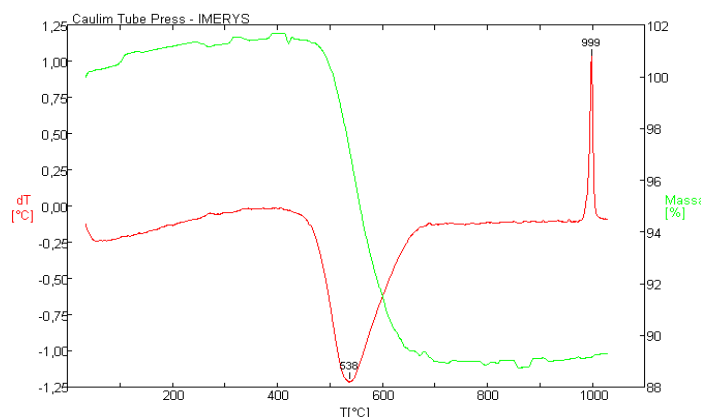


Figura 5 Curvas da análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim Tube Press.

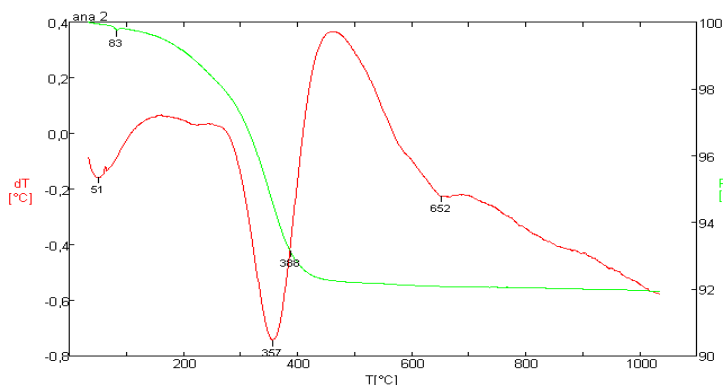


Figura 5 Curvas da análise térmica diferencial e termogravimétrica e da zeólita analcima.

CONCLUSÕES

1. Através da utilização do caulim Tube Press foi possível produzir a zeólita analcima como fase cristalina predominante em todos os cinco ciclos do processo, como pode ser constatado nos difratogramas de raios X de todas amostras sintetizadas.
2. A reutilização da solução de NaOH em excesso necessária normalmente nas sínteses de zeólitas mostrou-se plenamente viável, visto que, em todos os ciclos obteve-se como fase cristalina predominante a analcima, acompanhada de quartzo em baixas concentrações.
3. A recuperação do hidróxido de sódio utilizado em excesso e recuperado através de reciclo possibilitou a economia de 31% no consumo de hidróxido de sódio que seria desperdiçado normalmente.
4. A aplicação do reciclo da solução de hidróxido de sódio no processo de síntese de analcima não exerceu modificações significativas ou marcantes no que se refere à morfologia dos cristais de produzidos nos diferentes ciclos, sendo obtidos cristais de formas trapezoédrica entalhada, cúbica e em todos os cinco ciclos do processo.
5. A viabilidade da reutilização do hidróxido de sódio através do processo de reciclo, também vem minimizar o problema sério de impacto ambiental devido ao seu descarte, fator esse não descrito na literatura e não mencionado como possibilidade da reutilização.

REFERÊNCIAS

- 1-DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral) 2008. <http://www.dnpm.gov.br/>. Acessado em 15/05/2009.
- 2 - SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.
- 3 - 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.
- 4 - FLORES, S. M. P. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de Alumina para Cerâmica e Sílica de baixa granulometria**. 2000. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará. Belém, 2000.
- 5 - 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.

6 - BARRER, R. M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.** Academic Press, 1978.

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

8 - LUZ, A. L. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. **Série Tecnologia Mineral.** Rio de Janeiro, RJ, n. 68, 1994.

9 - SALDANHA, E. **Síntese e caracterização da Zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

10 - 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.

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

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

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