

Produção de Zeólita A, a partir de Caulim do Rio Capim: Estudo do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio

Moraes, C.G. ⁽¹⁾, Rodrigues, E. C. ⁽²⁾, Rocha Junior, C. A. F. ⁽²⁾, Macêdo, E. N. ⁽¹⁾,
Neves.R.F. ⁽²⁾

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
(Proderna-UFPA)

²Programa de Pós-Graduação do Instituto de Engenharia Química (PPEQ-UFPA)
Rua Paulo Cícero N° 155 CEP 66065-575, Bairro: Guamá, Belém – PA, Brasil.
crisqi02@gmail.com

RESUMO

A indústria de beneficiamento do caulim é um importante segmento econômico do Estado do Pará, entretanto produz enormes quantidades de rejeitos compostos essencialmente de caulinita. Os processos de produção de zeólitas normalmente utilizam hidróxido de sódio em excesso que são descartados. Assim o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de processo para produção de zeólita A que possibilite a reutilização da solução de hidróxido de sódio utilizada em excesso através de seu reciclo. Apresentam-se os resultados de análise de DRX, MEV das zeólitas produzidas em cinco ciclos consecutivos realizados a temperatura de 110 °C/24h, como fonte de sódio foi utilizado uma solução de hidróxido de sódio a 5M, utilizando-se uma relação molar de Si/Al = 1 e Na/Al = 1,26.

Palavras-Chaves: Zeólita A, Metacaulim, Rejeito de Caulim, Síntese.

INTRODUÇÃO.

O Brasil é o sexto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2,4 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total. No Brasil, as maiores empresas produtoras são: Imerys Rio Capim Caulim SA (IRCC) (39%), Caulim da Amazônia SA (CADAM/Vale) (31%), Pará Pigmentos SA (PPSA/IRCC) (24%) e outras (6%) [1].

Ressalta-se que o Brasil produz o minério já beneficiado para uso na indústria de papel.

As reservas mundiais de caulim são abundantes e de ampla distribuição geográfica. Apenas 4 países detêm 95% de um total estimado de aproximadamente 15 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%). As reservas brasileiras de caulim são de 24,5 bilhões de toneladas, das quais 9,4 bilhões são medidas. São reservas de altíssima alvura e pureza, e qualidade internacional para uso na indústria de papéis especiais. Os Estados do Pará, Amazonas e Amapá são as Unidades da Federação com maior destaque, participando, respectivamente, com 56%, 41% e 2% do total. Esses depósitos de caulim são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais, principalmente em revestimentos de papel.

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 silicato de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, que corresponde a 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].

Atualmente suas principais aplicações industriais são como agente de cobertura (“*coating*”) para papel *couché*, material de enchimento (“*filler*”) no preparo de papel e na composição das pastas cerâmicas. Sua utilização também é observada na síntese de zeólitas, bem como na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios etc [2].

Zeólita é todo material com estrutura cristalina constituída por arranjos de tetraédricos interligados formados por quatro átomos de oxigênio, envolvendo um cátion, que pode-se Si, Al, Co, Fe entre outros. Esses arranjos de tetraedros formam um arcabouço diversificado dando origem a poros e canais bem definidos, normalmente ocupados por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral trocáveis [3].

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 que possibilita sua utilização como um adsorvente ou catalisador que pode apresentar alta seletividade [8-10].

Segundo a classificação da IUPAC a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como $M_{12/m} [(AlO)_{12} (SiO)_{12}] n H_2O$, onde M representa o cátion trocável de carga m e n varia de 20 a 30. A fórmula acima também é abreviada como MA, por isso a zeólita A sintetizada na forma sódica é também conhecida por zeólita NaA [4].

A zeólita A é utilizada freqüentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocadora de íon e peneira molecular [5], como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergente. [4] e na remoção de água na secagem de gás de refrigeração ou de gás natural [6].

A zeólita A é especialmente atrativa em suas aplicações devido possuir poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de cerca de 3, 4 e 5 Å, dependendo respectivamente da forma do íon trocável: K, Na e Ca [7].

O meio reacional que utilizou-se neste trabalho foi o do metacaulim proveniente do rejeito do caulim, com a razão molar da mistura reacional Na_2O/Al_2O_3 de 1,26 e solução aquosa de hidróxido de sódio para reação em processo hidrotérmico estático a 110°C desenvolvido previamente por Maia [4].

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. Isto constitui-se em 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 A, a partir do processo desenvolvido por Maia [4] e outros processos de síntese da mesma zeólita 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 fonte de metal alcalino usado na síntese é o hidróxido de sódio sob a forma de 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, a solução de NaOH 5 molar e água de modo que a mistura reacional apresentasse uma relação $Si/Al = 1,26$.

O processo foi realizado em uma autoclave de aço inox em uma estufa aquecida a 110°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 à lavagem com água destilada até o $pH = 7$. A solução límpida de NaOH utilizada em excesso no processo separado na etapa de filtração foi então reutilizada em um novo ciclo do processo de modo a complementar a nova solução de hidróxido de

sódio original de acordo com o fluxograma da Figura 1. O processo desenvolvido foi realizado em triplicata contando com a realização de cinco ciclos consecutivos.

A nomenclatura utilizadas para as zeólitas obtidas nos 5 ciclos do processo foi Zeo A-1 para o material obtido no primeiro ciclo, Zeo A-2, Zeo A-3, Zeo A-4 e Zeo A-5 para os ciclos consecutivos.

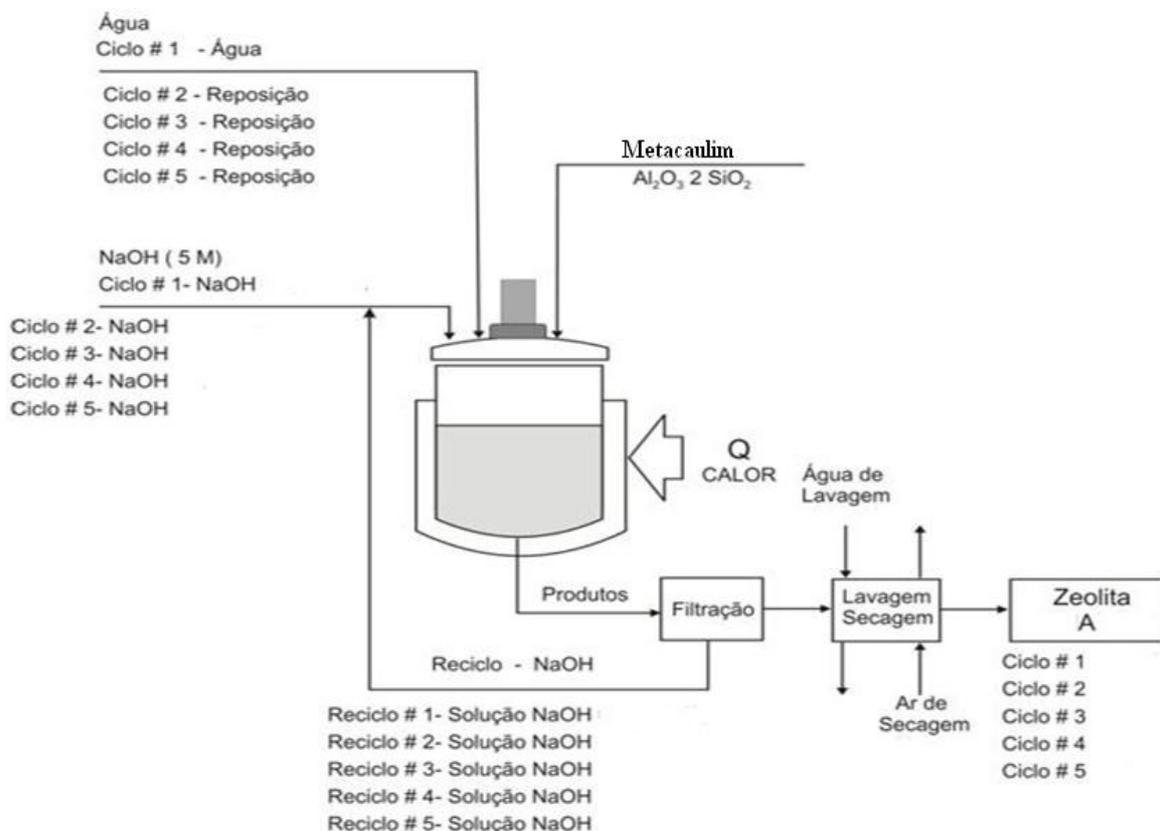


Figura 1: Fluxograma esquemático do processo de produção da zeólita A desenvolvido neste trabalho com recuperação de solução de hidróxido de sódio.

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 $2,122^\circ$. Foram utilizadas as seguintes condições: varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 5s, fenda divergente de $1/2^\circ$ 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.

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 Dados de Difração de Raios–X do caulim, do caulim calcinado são apresentados no difratograma da Figura 2 e 3 respectivamente. Pode ser verificado que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita. Esse material também apresenta picos de anatásio e quartzo com seus picos principais de menores intensidades comparados aos picos da caulinita.

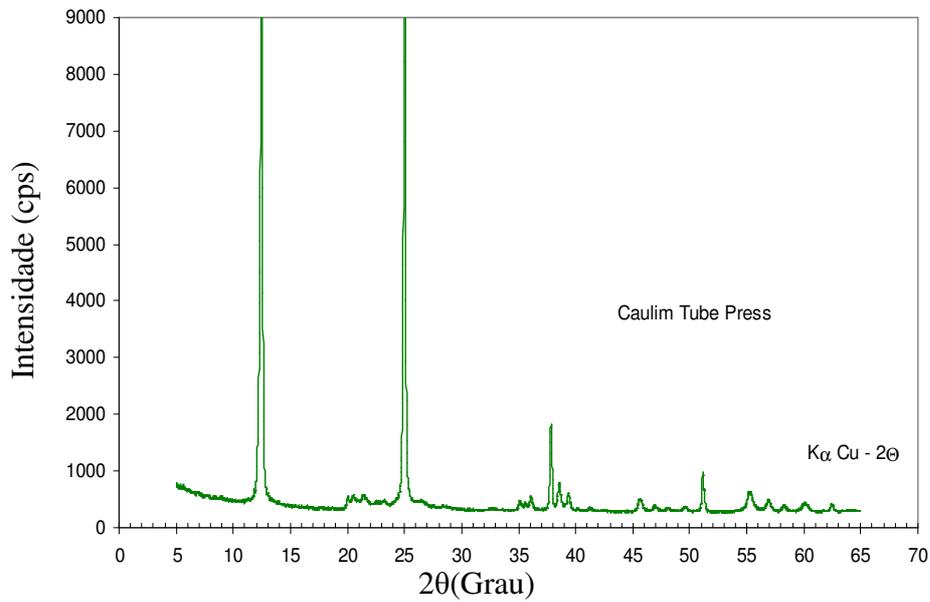


Figura 2 - Difratoograma de Raios -X do caulim *Tube Press*.

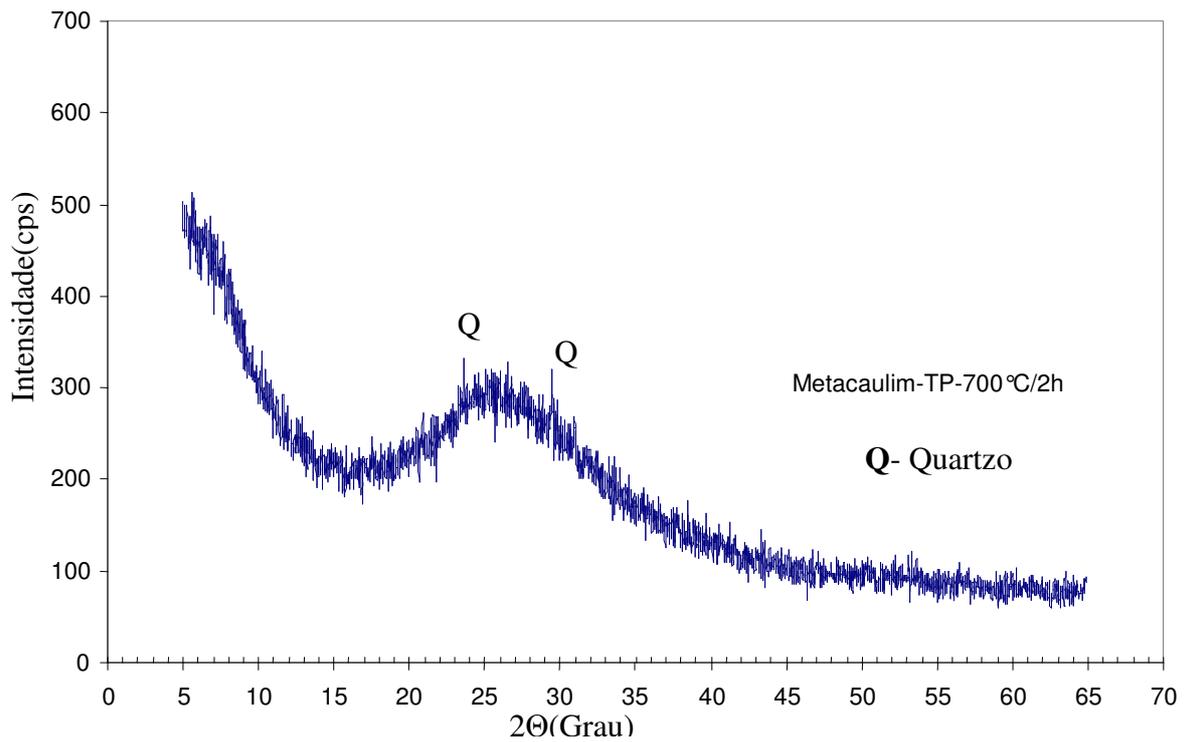


Figura 3 - Difratoograma de Raios -X do metacaulim 700°C/2h.

Na temperatura de 700°C ocorre a transformação da caulinita em metacaulinita ocasionada pelo completo rompimento da sua estrutura. Os picos de quartzo e anatásio ainda são detectados para o tempo e temperatura utilizada de calcinação.

Os dados de Difração de Raios-X das Zeólita A sintetizadas são mostradas no difratogramas da Figura 4. Nos mesmos podemos verificar a presença dos picos de alta intensidade característicos da Zeólita A, acompanhados por picos de muito baixa intensidade de anatásio e quartzo.

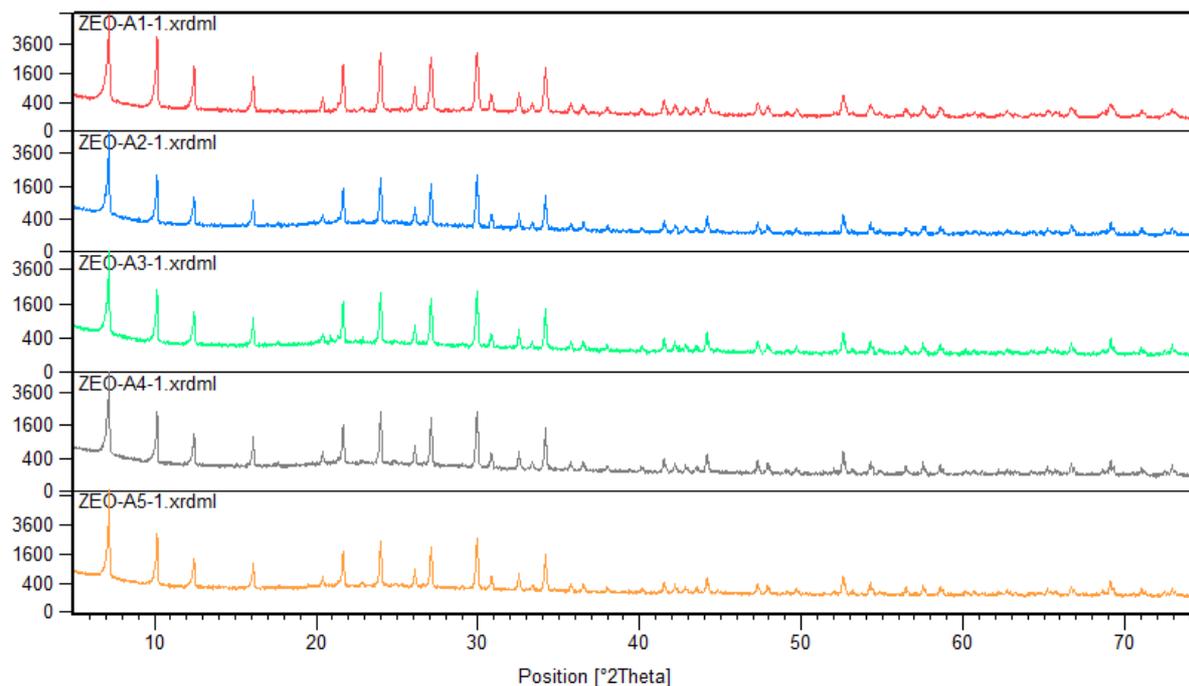


Figura 4 - Difratograma de Raios -X das zeólitas obtidas nos 5 ciclos.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 5 apresenta-se as micrografias eletrônicas de varredura do caulim de partida e das zeólitas obtidas nos cinco ciclos onde verifica-se a presença de cristais de morfologia cúbica características de zeolita A, predominante em todos ciclos.

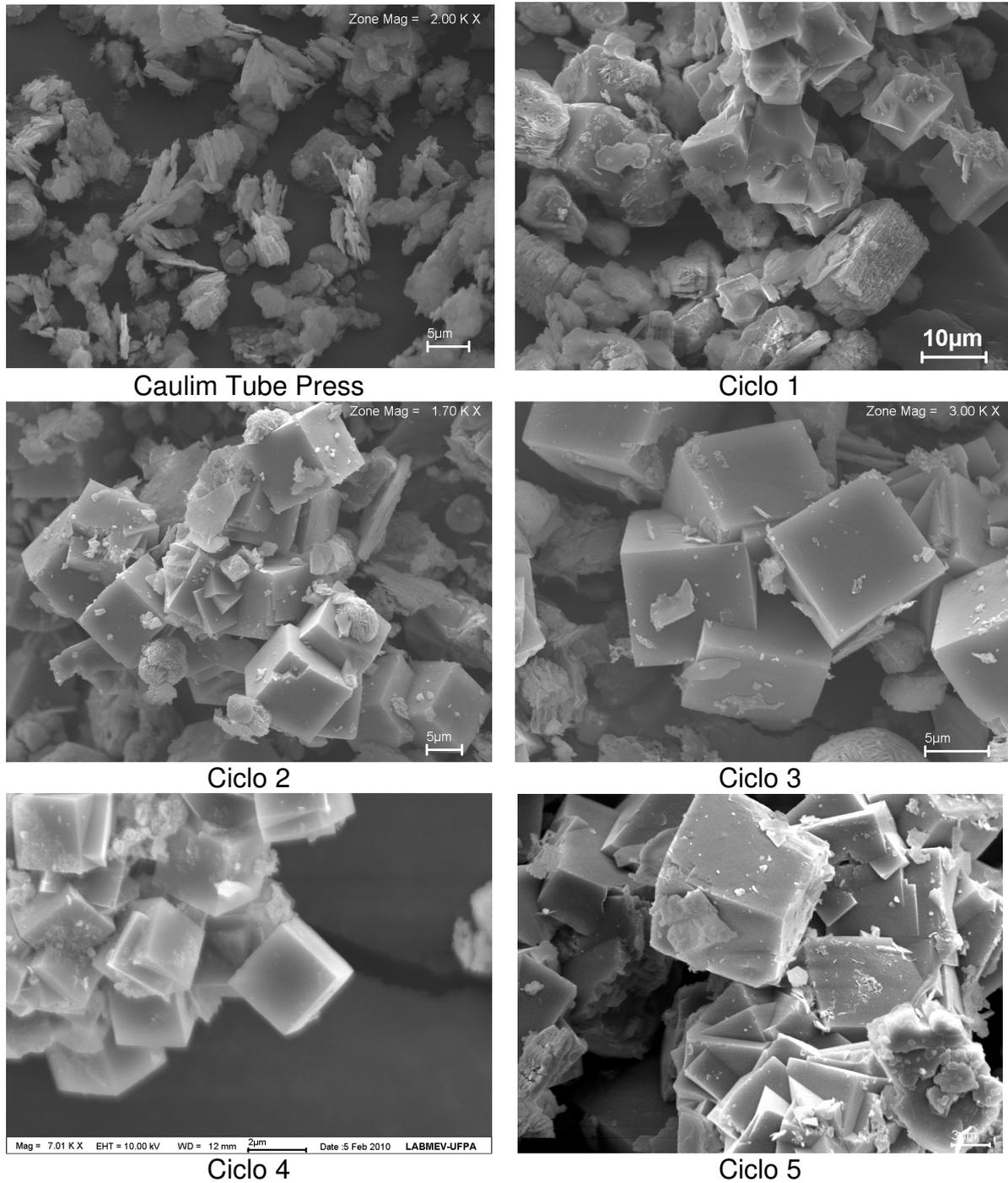


Figura 5 – Micrografias eletrônicas de transmissão do caulim de partida e das zeólitas obtidas nos diferentes ciclos de produção

A partir do 1º Ciclo do processo de zeolitização do caulim, utilizou-se a solução remanescente deste processo, a fim de diminuir o custo econômico com o reagente

hidróxido de sódio, bem como minimizar o impacto ambiental gerado com o descarte do mesmo.

Como podemos observar na Tabela 1, houve a necessidade da adição de alíquotas de NaOH (0,376g ; 0,483g; 0,356g, 0,379g e 0,360g), para que no meio reacional, fosse mantido a quantidade de 0,840g de NaOH, uma vez que esta quantidade é necessária para obtenção da zeólita A.

Pela análise estatística realizada nos resultados mostrados na Tabela 1, referente às massas de zeólitas obtidas em cada ciclo, conclui-se que os ensaios mostram boa reprodutibilidade, apresentado um erro padrão de 0,1002, Desvio padrão de 0,2241 e variância de 0,0502 .

Tabela 1 – Resultados de NaOH adicionado e reciclado em cada ciclo do processo, bem como a quantidade de zeólita formada.

NaOH _{Real}	NaOH _{Adicionado} (g)	NaOH _{Reciclado} (g)	NaOH _{Total} (g)	Zeólita (g)
1º Ciclo	0,840g	-	0,84g	2,459 g
2º Ciclo	0,472g	0,376g	0,84g	1,887 g
3º Ciclo	0,356g	0,483g	0,84g	1,947 g
4º Ciclo	0,379g	0,460g	0,84g	2,054 g
5º Ciclo	0,360g	0,480g	0,84g	2,135 g

CONCLUSÃO

1. Através da utilização do caulim *Tube Press* foi possível produzir a zeólita A 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 zeólita A, acompanhada de quartzo e anastásio em baixas concentrações.

3. A aplicação do reciclo da solução de hidróxido de sódio no processo de síntese de zeólita A não exerceu modificações significativas ou marcantes no que se refere à

morfologia dos cristais de produzidos nos diferentes ciclos, sendo obtidos cristais de formas cúbicas e em todos os cinco ciclos do processo.

4. 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] Instituto Brasileiro de Mineração | 2010 | www.ibram.org.br.

[2] SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

[3] REZENDE, N.G.A.M. & MONTE, M.B.M. 2005. Zeolitas Naturais. Rio de Janeiro, CETEM/COPM, 33: 699-720.

[4] 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.

[5] MARUI, Y; MTSUOKA, M. On the Size of Critical Nuclei and Growth Units of Zeólita A during Phase Transformation from Aluminosilicate Solutions. *Journal of Engineering of Japan*, v. 37, n. 5 p. 685-689, 2004.

[6] KIRK, OTHMER. *Encyclopedia de Chemical Technology*. 3 ed, 1978.

[7] RABO, J.A. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington: American Chemical Society, 1974.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 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.

Production of Zeolite A come from Rio Capim Kaolin: Study on Recycle of Sodium Hydroxide Solution

ABSTRACT

The kaolin processing industry is an important economic sector in the State of Para, but produces huge amounts of wastes composed essentially of kaolinite. The production processes of zeolites typically use sodium hydroxide in excess, are discarded. So the objective is the development process for production of zeolite A which allows the reuse of the solution of sodium hydroxide used in excess through your recycling. Presents the results of XRD, SEM of the zeolites produced in five consecutive cycles performed at a temperature of 110°C/24h as a source of sodium hydroxide solution of sodium 5 M, using a molar ratio of Si/Al = 1 and Na/Al = 1,26.

Key-words: Zeolite A, Metakaolin, kaolin waste, Synthesis.