

SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DO REJEITO GIBBSÍTICO/CAULINÍTICO DO BENEFICIAMENTO DE BAUXITA DE PARAGOMINAS-PA

L. G. Nascimento¹; S. P. A. Paz^{1,2}; R. S. Angélica¹; H. Kahn²

¹Universidade Federal do Pará - UFPA

²Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP

Rua Carlos Gomes do Nascimento Qd. 08 Lt 05 A, 68501-527, Belo Horizonte,
Marabá-PA, e-mail: leticia_gnascimento@hotmail.com

RESUMO

A região amazônica é detentora das maiores reservas de caulim e bauxita do Brasil, estando à maior parte localizada no estado do Pará. No processo de beneficiamento desses minérios são geradas grandes quantidades de rejeitos minerais, que por serem de difícil sedimentação dificultam a recuperação florestal da área. Síntese de zeólitas a partir do rejeito de caulim amazônico vem se mostrando uma boa solução sustentável e, buscando a mesma resposta com o rejeito gibbsítico/caulinítico da lavagem de bauxita, esse foi submetido a reações com NaOH (5 M) + sílica amorfa, de modo aproveitar o alumínio da gibbsita, além do silício e alumínio da caulinita, uma vez que, tal material é composto por ~ 48% de gibbsita, 32% de caulinita e 20% outros (quantificação por DRX-Rietveld). A partir do rejeito calcinado e sílica amorfa adicional do tipo Aerosil® e Sílica Ativa® foi possível produzir um material zeolítico rico em faujasita.

Palavras-Chave: bauxita, rejeito, gibbsita, caulinita, zeólita.

INTRODUÇÃO

Gibbsita $[Al(OH)_3]$ é uma das fases minerais de oxi-hidróxido de alumínio mais comum nas bauxitas brasileiras. É o mineral-minério de alumínio mais desejado para o processo de extração metalúrgica via processo Bayer, pois apresenta propriedades físico-químicas de mais fácil lixiviação, ao contrário dos minerais boehmita $[\gamma-AlOOH]$ e diásporo $[\alpha-AlOOH]$. Sua estrutura é monoclinica e consiste de lamelas compostas de cátions de alumínio octaédrico, arranjados entre duas camadas de grupos OH de maneira que cada grupo esteja ligado a dois alumínios, resultando em camadas eletricamente neutras que se mantêm unidas por meio de ligações fracas de hidrogênio ⁽¹⁾.

Caulinita $[Al_2Si_2O_2(OH)_4]$ é um aluminossilicato comum em solos e lateritas-bauxitas, a exemplo da gibbsita, pois ambos são minerais secundários resultantes do intemperismo em regiões tropicais de rochas aluminossilicatadas. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, sendo cada camada formada por uma folha de tetraedros SiO_4 e uma folha de octaedros $Al_2(OH)_6$, ligadas entre si através de oxigênios comuns ⁽²⁾.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos, comuns na natureza, e cuja primeira síntese (zeólita levinita) foi feita em 1862 por St Clair Deville ⁽³⁾. O estudo de zeólitas tem grande interesse dos pesquisadores que buscam inovações tecnológicas na obtenção e aplicação desses materiais microporosos de ampla utilidade industrial. As pertencentes às famílias LTA (zeólita A), FAU (zeólitas X e Y) e SOD (zeólita sodalita) são conhecidas como aquelas com baixa razão Si/Al (~ 1), formadas a partir da união da mesma subunidade estrutural - octaedro truncado de tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ - conhecida como β -cavidade ou “gaiola” sodalita ⁽⁴⁻⁶⁾.

Durante o beneficiamento mineral de bauxitas metalúrgicas, principalmente as etapas iniciais de desagregação/lavagem, é necessário separar ao máximo o mineral de ganga caulinita, indesejado na produção de alumina metalúrgica via processo Bayer, pois aumenta consideravelmente o consumo de NaOH, em função da formação de zeólitas, nesse caso totalmente indesejáveis.

As bauxitas gibbsíticas de Paragominas, nordeste do Pará, apresentam alto conteúdo caulínico, e por isso muitas de suas variedades são classificadas como bauxitas com alta sílica reativa (BASR), que faz alusão a caulinita ⁽⁷⁾. A relação

textural, intercrescimento gibbsita/caulinita, apresentada por essas bauxitas, tem tornado difícil sua separação empregando os processos convencionais de lavagem e, devido a isso, muita gibbsita tem sido perdida no beneficiamento, resultando em um rejeito rico nos minerais gibbsita e caulinita.

A caulinita, com razão Si/Al ~ 1 tem sido convenientemente utilizada como fonte de silício e alumínio na produção mais econômica de zeólitas de baixa razão Si/Al ⁽⁴⁾. Vários estudos de síntese de zeólitas a partir do rejeito do beneficiamento do caulim da Amazônia têm sido realizados, o que tem se mostrado bastante viável^(6,8). Com uma proposta semelhante, no sentido do aproveitamento de um rejeito mineral abundante na Amazônia como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas, este trabalho tem como objetivo o estudo de condições ótimas de síntese hidrotermal de zeólitas a partir de um rejeito gibbsítico/caulinítico de Paragominas-PA, buscando aproveitar não só a caulinita mais também a gibbsita. A obtenção dessas zeólitas visa a sua possível utilização na despoluição e/ou controle ambiental (tratamento de efluentes industriais e domésticos) e até mesmo na agricultura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado um rejeito gibbsítico/caulinítico (RGC) proveniente da Mineração Paragominas SA - Norsk Hydro, mineradora que beneficia bauxitas da região de Paragominas, no nordeste do estado do Pará.

Como fonte de silício adicional foi utilizada a microssílica dispersa *Aerosil*[®] 380 e o subproduto *Sílica Ativa*[®] da produção de silício metálico, fornecido pela empresa Dow Corning Metais do Pará, localizada no município de Breu Branco no sudeste do estado do Pará.

A fonte de sódio usado foi um hidróxido de sódio P.A., da marca Vetec Casa Fina Ind. Com. Ltda.

Amostragem e Preparação do Material de Partida

Uma quantidade de 10 kg de rejeito foi homogeneizada pelo método de revolvimento da amostra sobre um papel rolado manualmente, seguido de

montagem de pilha alongada, de onde foi amostrada uma quantidade de 1 Kg para os ensaios de síntese. A amostra foi pulverizada em almofariz e classificada abaixo de 65 mesh em peneiramento manual.

Processo de Síntese

Todos os ensaios foram realizados em autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de teflon e capacidade máxima de 50 ml, a temperatura 100 °C sob pressão autógena, 33 mL de solução NaOH (5 M) por 20 h. Avaliou-se: (1) condição do rejeito, tal qual - RGC (seco a 105 °C por 24 h) e calcinado - RGCC (700 °C por 2 h); (2) quantidade de sílica adicional baseada na quantidade de gibbsita quantificada por DRX-Rietveld, 1,75 e 3,5 g para 3,7 g de rejeito; e (3) tipo de sílica adicional, Aerosil® e Sílica Ativa®. Os produtos de síntese foram lavados com água destilada até o pH ~ 7, filtrados e secos em estufa a 105 °C por 24 h.

Análises

Difração de raios-X (DRX): as medidas foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodos de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$). As condições instrumentais utilizadas foram varredura de 5° a 100° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,02° em 2θ e 60 s o tempo/passo; fenda divergente de 1/8° e anti- espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s. A quantificação mineralógica por Rietveld foi realizada com o software FULLPROF, usando o padrão LaB₆ NIST/SRM 660b para determinar a resolução instrumental e quartzo como padrão interno (80/20 proporção amostra/quartzo). O tempo total da coleta foi de 27 min para um tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/4° e anti- espalhamento de 1/2° com máscara de 15 mm e demais condições como descritas anteriormente.

Fluorescência de raios-X (FRX): o espectrômetro utilizado foi PANalytical Axios-Minerals, com tubo de raios X de ródio e amostra de pastilha fundida (1 g de amostra para 8 g de metaborato de lítio), com o programa IQ+, PANalytical.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rejeito Gibbsítico/Caulinítico, Aerosil® e Sílica Ativa®

Na Fig. 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X do rejeito gibbsítico/caulinítico tal qual (RGC) e calcinado (RGCC). No material RGC, gibbsita e caulinita são os minerais principais com valor médio ($n = 3$) de 47,92 % \pm 0,23 de gibbsita e 32,27 % \pm 0,85 de caulinita, outros minerais presentes como hematita, anatásio e goethita, além de possíveis fases não detectadas e/ou material amorfo, somam 19,81 % \pm 0,99. Já no RGCC, os padrões difratométricos de gibbsita e caulinita desapareceram, mostrando que a condição de temperatura e tempo de calcinação adotada foi satisfatória para destruir o ordenamento estrutural desses minerais, transformando-os em uma fase amorfa. Essa nova condição do material de partida pode levar à formação de zeólita(s) diferente(s) da(s) obtida(s) com o material tal qual. Os padrões difratométricos dos minerais anatásio e hematita permaneceram no RGCC, mostrando que tal condição de calcinação não destrói a estrutura cristalina dos mesmos.

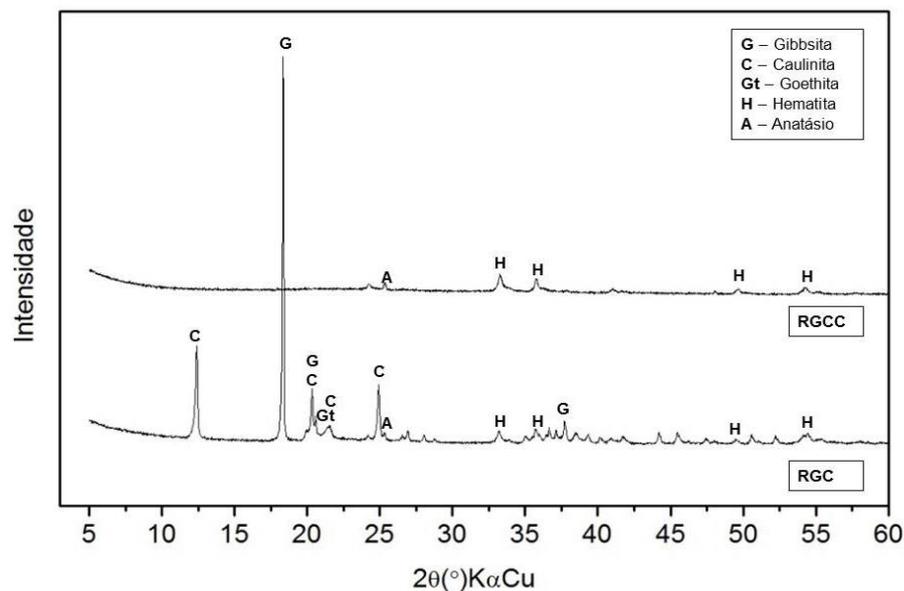


Figura 1. Difratogramas de raios-X do rejeito gibbsítico/caulinítico tal qual (RGC) e calcinado (RGCC)

Na Fig. 2 têm-se os difratogramas de raios-X da microssílica Aerosil® e da Sílica Ativa®. Ambos são materiais de sílica amorfa, cada qual com suas peculiaridades, em função do próprio processo de produção, que levam a efeitos diferentes do espalhamento de raios-X. Enquanto o material Aerosil® apresenta um "difratograma" com total ausência de ordenamento estrutural e impurezas cristalinas, o material Sílica Ativa® apresenta uma região (15 - 35°) que indica certo grau de ordenamento dos tetraedros de SiO₂, além da presença dos minerais quartzo, cristobalita e hematita.

A composição química (% massa) do rejeito é: 18,51 % SiO₂, 45,16 % Al₂O₃, 12,44 % Fe₂O₃, 1,71 % TiO₂, 0,13 % outros elementos e 22,05 % perda ao fogo. Os constituintes SiO₂ e Al₂O₃ somam ~ 64 % e são os elementos de interesse para as sínteses de zeólitas, e estão relacionados aos minerais gibbsita e caulinita. O teor de Fe₂O₃ está relacionado à presença dos minerais hematita e goethita, além da possibilidade de parte deste estar em uma fase amorfa. O teor de TiO₂ está relacionado ao mineral anatásio. O valor da perda ao fogo compreende as OH⁻ dos minerais gibbsita, caulinita e goethita.

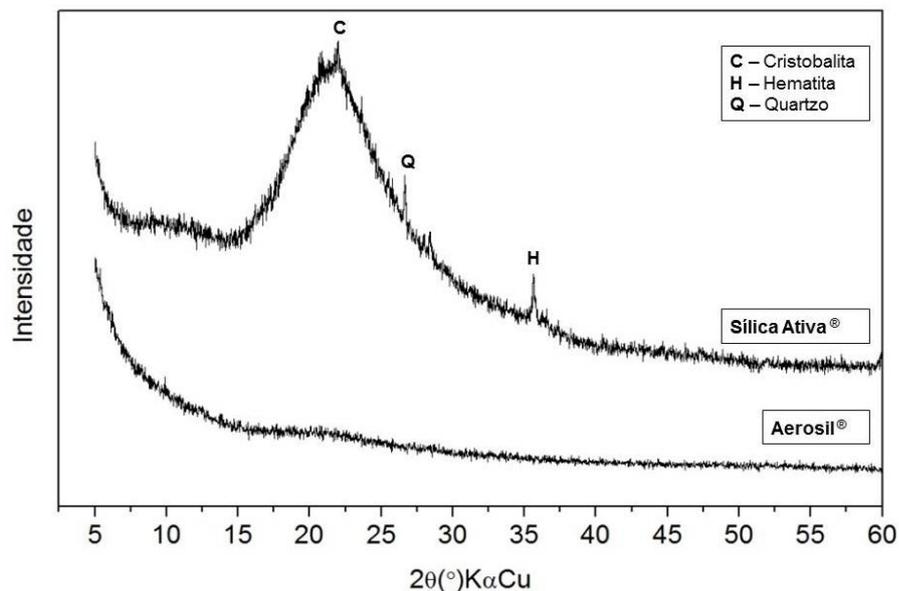


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos materiais Aerosil® e Sílica Ativa®

Produtos de Síntese

Os padrões difratométricos dos produtos zeolíticos obtidos a partir do rejeito tal qual e calcinado, sem acréscimo de sílica, estão na Fig. 3. Enquanto que partindo do RGC, somente zeólita sodalita foi formada, partindo do RGCC obteve-se uma mistura de zeólitas A e sodalita.

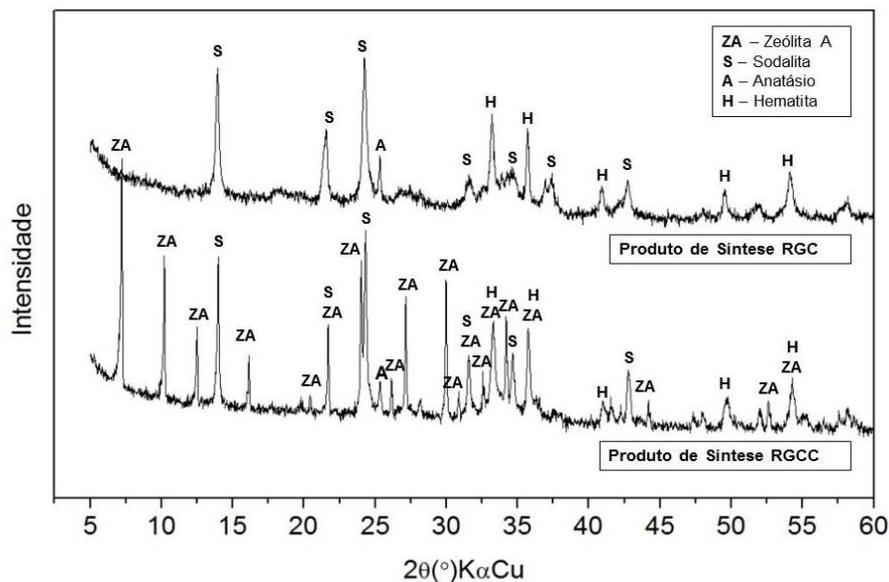


Figura 3. Difratogramas de raios-X dos produtos de síntese RGC e RGCC sem acréscimo de sílica

Quando se acrescenta sílica amorfa, o alumínio proveniente da gibbsita também é aproveitado, e a nova composição e disposição dos elementos reagentes em tal meio reacional favorecem a formação, dominante, de faujasita, para ambas as fontes de sílica (Figs. 4 e 5). A única diferença detectada com relação ao tipo de sílica adicional foi à presença de zeólita A no produto derivado do Aerosil[®], com maior quantidade na estequiometria com 1,75 g, e ausente no produto derivado da Sílica Ativa[®].

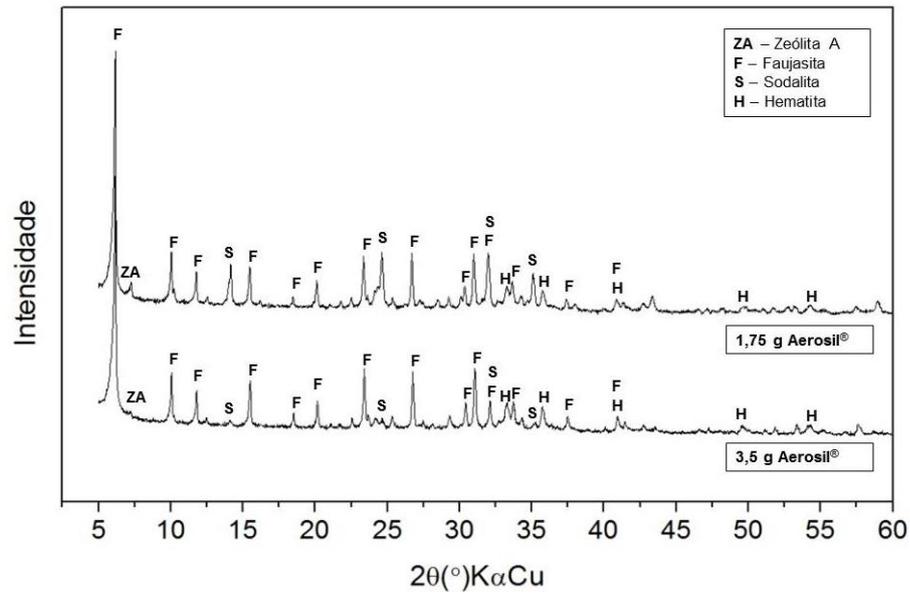


Figura 4. Difratogramas de raios-X dos produtos de síntese do RGCC com acréscimo de 1,75 e 3,5 g de Aerosil®

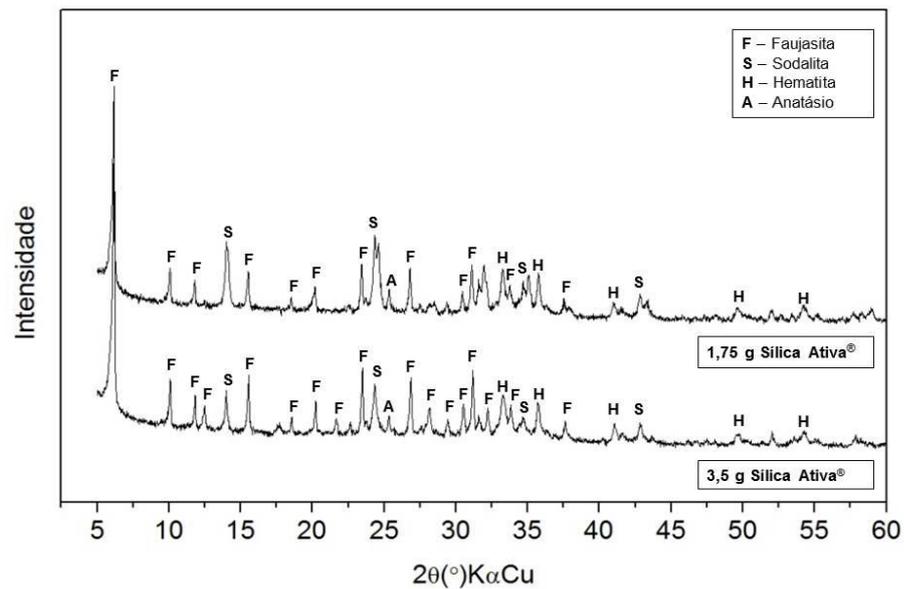


Figura 5. Difratogramas de raios-X dos produtos de síntese do RGCC com acréscimo de 1,75 e 3,5 g Sílica Ativa®

O excesso de 100 % de sílica amorfa sobre a quantidade requerida (1,75 g) provoca uma diminuição na quantidade das zeólitas A e sodalita no produto derivado do Aerosil®, e na quantidade de sodalita no produto derivado da Sílica Ativa®,

mostrando que o efeito do acréscimo de sílica no sistema favorece a formação de faujasita.

CONCLUSÃO

Conclui-se que nas condições físico-químicas empregadas usando um rejeito gibbsítico/caulinítico calcinado e sílica amorfa adicional do tipo Aerosil® e Sílica Ativa® é possível produzir um material zeolítico rico em faujasita.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro: Projeto CT-Mineral (Processo: 550297/2010-3), bolsa DTI-2 da segunda autora (Processo: 383358/2010-8) e pela bolsa de produtividade em pesquisa do terceiro autor (Processo: 304.566/2007-1), e a Mineração Paragominas SA - Norsk Hydro.

REFERÊNCIAS

1. Saalfeld, H. e M. Wedde. Refinement of crystal-structure of gibbsite, $Al(OH)_3$. **Z.Kristallogr.**, v. 139, p. 129-135, 1974.
2. Santos, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1989, vol. 1.
3. Luz, A. L. **Zeólitas: Propriedades e Usos industriais**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, n. 68, 1994.
4. Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
5. Breck, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. A Wiley-Interscience publication, 1974.

6. Paz, S. P. A.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v.33, n.3, p. 579-583, 2010.

7. Kotschoubey, B.; Calaf, J.M.C.; Lobato, A.C.C.; Leite, A.S; Azevedo, C.H.D.; Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da província bauxitífera de Paragominas, noroeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará/oeste do Maranhão. In: Caracterização em depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. Brasília: **DNPM/CT/MINERAL/ADIMB**, p. 691-776, 2005.

8. Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v.53, p. 319-324, 2007.

ZEOLITE SYNTHESIS FROM A GIBBSITIC / KAOLINITIC WASTE OF THE BAUXITE PROCESSING FROM PARAGOMINAS-PA

ABSTRACT

The largest reserves of bauxite and kaolin from Brazil are located in the Amazon region holds, specifically in the Pará state. Huge amounts of wastes are produced during the beneficiation processes which are disposed in basins, turning the forest recuperations of the area very difficult. Zeolite synthesis using kaolin wastes from the amazon region has been extensively studied and proved to be a possible and sustainable solution for such residues. The same is proposed in this work, using a gibbsitic/kaolinitic waste from bauxite washing and submitting to chemical reactions with NaOH (5 M) + amorphous silica (Aerosil® and Sílica Ativa®). Mineralogical composition is around 48% of gibbsite, 32% kaolinite and 20% other phases

(obtained by XRD-Rietveld). A zeolitic material rich on faujazite was successfully obtained.

Key-words: bauxite, waste, gibbsite, kaolinite, zeolite.