

SINTESE DE ZEÓLITAS UTILIZANDO COMO PRECURSOR REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA, HIDRÓXIDO DE SÓDIO, SILICATO DE SÓDIO E ALUMINATO DE SÓDIO

Torres, P.W.T.S. (1); Santos, S. C. A. (2); Angélica, R.S. (2); Neves, R. F.(1)
(1) e (2) Universidade Federal do Pará - UFPA. Avenida Augusto Corrêa, s/n,
CEP 66075-110, Belém-PA

lenostorres@yahoo.com.br

RESUMO - O trabalho apresenta os resultados de processos desenvolvidos para síntese de zeólitas utilizando-se rejeitos de caulim das regiões do rio Capim no Pará, hidróxido de sódio, silicato de sódio e aluminato de sódio. Os processos foram desenvolvidos por via hidrotérmica com temperaturas de 110°C e tempos de reações de 2 e 24 horas. Das matérias primas de partida e dos produtos de síntese foram realizadas análises de DRX, FRX e DTA-TG. Os processos de síntese levaram a produção de zeólita A como fase cristalina predominante e misturas de sodalita, zeólita A e material não cristalino.

Palavras-chave: Caulinita. Processo. Sínteses. Zeólita A.

INTRODUÇÃO

A região Amazônica é detentora das maiores reservas brasileiras de caulim com qualidade de alvura, após beneficiamento, própria para utilização em cobertura de papel. Os destaques são para as minas da região do Rio Capim, NE do Estado do Pará, atualmente exploradas pelas Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC), e para a região do Rio Jarí, no Estado do Amapá, com o processo de beneficiamento de caulim realizado pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) localizada no Estado do Pará. Esse beneficiamento de caulim gera um grande volume de rejeito, constituído essencialmente por caulinita (composta,

especificamente, por SiO_2 e Al_2O_3), depositados em bacias que ocupam extensas áreas e representam um delicado passivo ambiental para as empresas e para a sociedade^{1,2}.

Apresentar formas de reaproveitamento do rejeito proveniente do beneficiamento de caulim para o papel vem sendo uma das principais preocupações para as pesquisas atuais. Uma dessas formas de reaproveitamento constitui-se no emprego dos rejeitos no processo de síntese de Zeólitas, pois o caulim é fonte de matéria-prima para a sua síntese, em especial a zeólita A².

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos que apresentam distribuição de poros e canais bem definidos com elevadas áreas específicas, apresentam capacidade de adsorção para purificação de gases e vapores; capacidades de troca de cátions elevadas, que tornam esses materiais excelentes adsorventes, catalisadores e com grandes aplicações na indústria petroquímica³, por outro lado as zeólitas apresentam elevado valor agregado⁴.

Zeólitas sintéticas são produzidas, normalmente, a partir de géis de silicato de sódio e de hidróxido de alumínio sobre condições hidrotérmicas a elevadas temperaturas, entretanto, também podem ser sintetizadas a partir de caulim ou de metacaulim como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 em reação com solução alcalinas NaOH ou Na_2CO_3 sob condições hidrotérmicas por aquecimento convencional (através de estufa, forno mufla e em manta com aquecimento sob a agitação)².

Os rendimentos das sínteses a partir de precursores naturais são mais baixos se comparados àqueles obtidos através da síntese tradicional, utilizando reagentes de alta pureza. Além da presença frequente de mais de uma fase no produto de síntese. Entretanto, a síntese de zeólitas a partir de matérias-primas naturais continua sendo atraente devido ao baixo custo, além da possibilidade do uso de resíduos de outros processos como matéria-prima contribuindo, desta forma, para a preservação do meio ambiente⁵.

O Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) e o Grupo de Desenvolvimento de Processos da Faculdade de Engenharia Química ambos da Universidade Federal do Pará vem desenvolvendo processos de produção de zeólita em trabalhos desenvolvido por diversos autores^{1,2,6,7}. Este tem por objetivos sintetizar a zeólita A (ZA), observando as principais diferenças através da utilização dos métodos instrumentais de DRX, FRX e DTA/TG que ocorrem nas estruturas da mesma.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese IZA

A síntese da zeólita A foi realizada seguindo o procedimento IZA⁹. Inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: 80 g de H₂O + 0,723 g de NaOH. Após completa dissolução, divide-se a solução em duas frações de volumes iguais (V₁ e V₂). Na primeira fração V₁, adicionam-se 8,258 g de aluminato de sódio. Na segunda fração (V₂) adicionam-se 15,48 gramas de metassilicato de sódio. Após a homogeneização de ambas as frações, transfere-se a fração V₁ para uma autoclave de aço inox revestida de teflon de capacidade 500 ml e em seguida despeja-se rapidamente a fração V₂ na V₁, mistura-se até homogeneizar o gel formado. A autoclave foi tampada e levada à estufa a 100°C por 4 horas para que ocorresse a cristalização.

O produto foi lavado e filtrado com água destilada até um pH abaixo de 9 e seco a 100°C por 24 h, para posteriores análises de caracterização.

Síntese Empregando Rejeito de Caulim

Neste trabalho foi utilizado o rejeito de caulim, como fonte de Al e Si (essencialmente caulinita), subproduto proveniente do processo de beneficiamento do caulim para cobertura de papel da região do Rio Capim.

O rejeito foi submetido a um processo de cominuição e peneiramento até uma granulometria fina. Posteriormente tratado termicamente a 700°C/2h e caracterizado, de acordo com Maia et al. (2007).

O processo de síntese adotado foi o hidrotermal estático, desenvolvido por Maia (2007), com aumento de escala, em que os reagentes são submetidos a uma mistura em meio aquoso para que ocorra a reação de cristalização a temperatura fixa de 110°C durante 24 horas, em estufa. O processo ocorreu em autoclaves de aço inox revestida de teflon com capacidade de aproximadamente 500 mL.

No aumento de escala foram feitos ensaios nos quais se pesou 50g de metacaulim, onde essa massa foi transferida para o reator, em seguida adicionou-se 150 ml de solução de hidróxido de sódio e 50ml de água deionizada.

O produto zeolítico foi lavado e filtrado com água destilada até um pH 7 e seco a 60°C por 48 h, para posteriores análises de caracterização.

Os experimentos de síntese de zeólitas A foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Química do IG/UFPA. As análises por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Análises Termodiferencial e Termogravimétrica (DTA/TG) foram realizadas no Laboratório LCM/IG/UFPA.

Métodos de Caracterização dos Materiais

-Difração de Raios-X: As análises foram realizadas em um Difratorômetro de Raios-X, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ / θ), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino (2200 W / 60 kV), e filtro $K\beta$ de Níquel.

-Fluorescência de Raios-X: As análises foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo Axios Minerals, da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico anodo de Ródio, e potência de 2,4 kW. A aquisição dos dados foram feitas com o software SuperQ Manager e o tratamento dos dados com o software IQ+, também PANalytical. A preparação das amostras para as análises foram realizadas a partir de discos de vidro, com a utilização de 1 g de amostra para 6 g de fundente, que é o Tetraborato de Lítio.

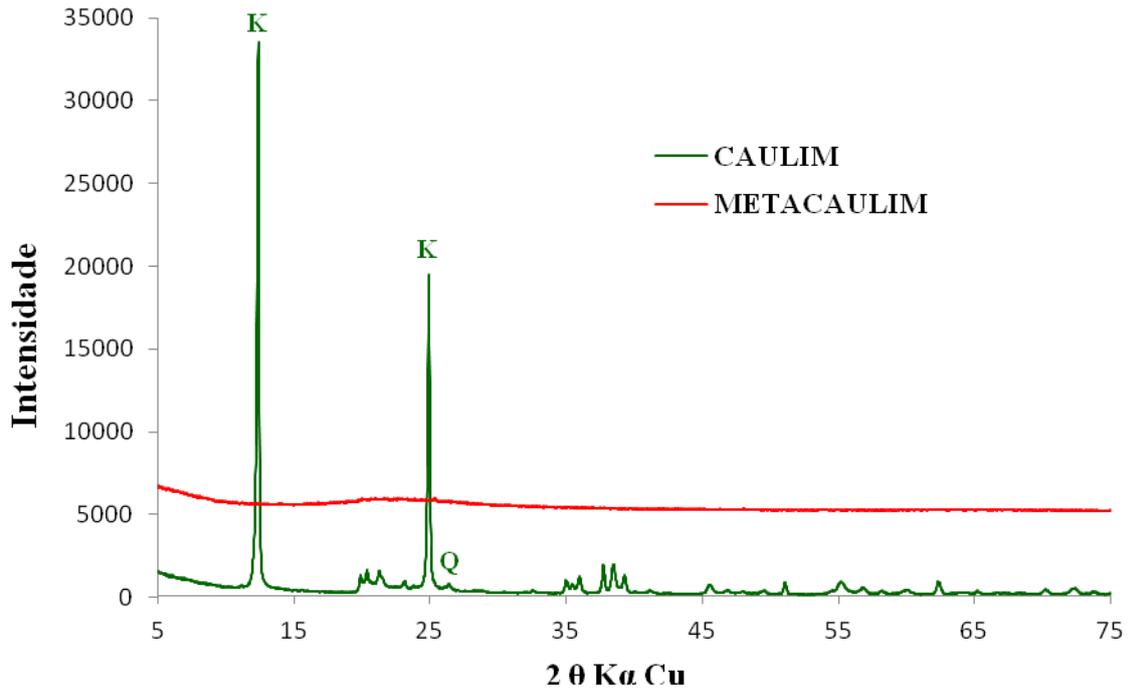
-Análise Termodiferencial e Termogravimétrica: As análises foram realizadas através de um equipamento modelo PL Thermal Sciencies com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e um fluxo de N_2 de 50 ml/s utilizando uma faixa de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até 1000°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Caulim

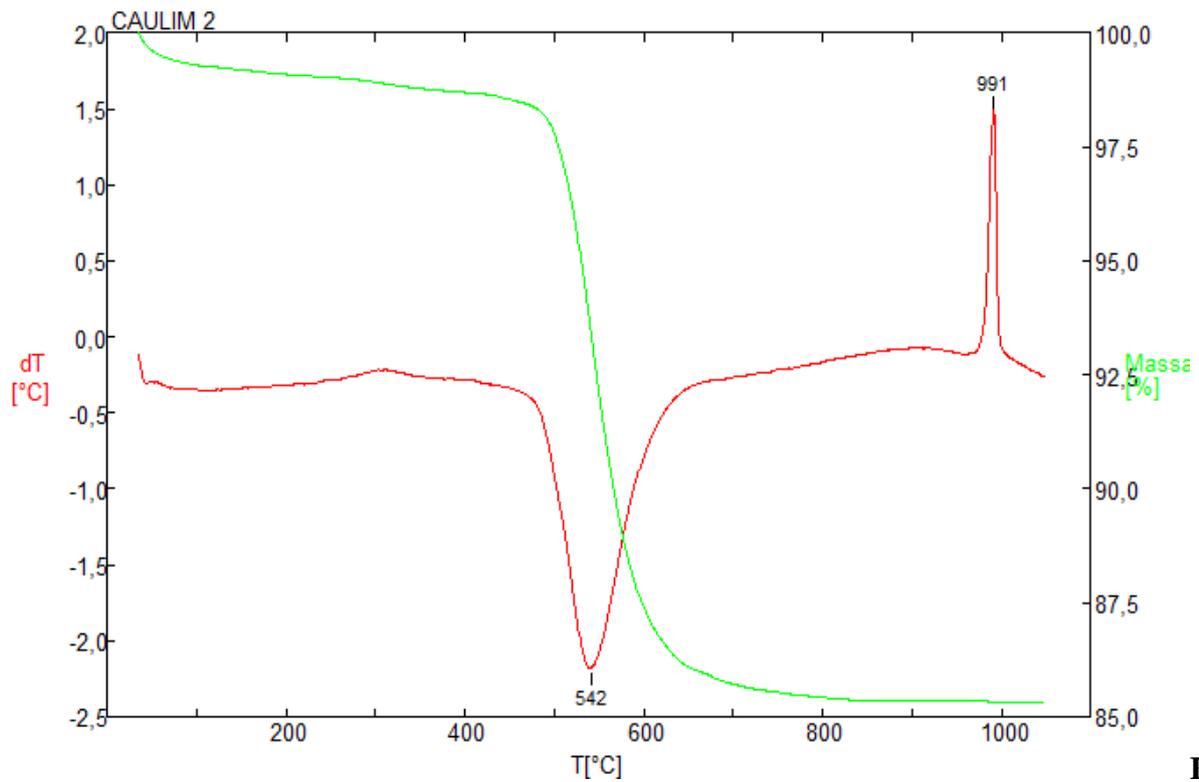
Verifica-se que o caulim é composto essencialmente pelo argilomineral caulinita pela presença de seus picos principais: 7,15 e $3,57 \text{ \AA}$. Verifica-se ainda a presença de Quartzo com teor bem baixo.

No metacaulim obtido após a calcinação do caulim a 700°C por 2 horas, observa-se que ocorreu o completo rompimento da estrutura da caulinita, fato evidenciado pela ausência dos picos característicos desse argilomineral.



Fi

Figura 1 - Difratoograma de raios-X caulim e do mesmo calcinado a 700°C/2 hora.



Fi

Figura 2 - Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do Caulim.

A Figura 3 mostra o DTA/TG do caulim onde se observa um DTA/TG típico do mineral caulinita. No caso da análise termodiferencial, o pico endotérmico com um máximo a temperatura de 542 °C, que corresponde a desidroxilação da caulinita, e um pico exotérmico com um máximo de 991 °C que corresponde a recristalização da metacaulinita em de uma fase chamada espinélio Al/Si e/ou mullita (SANTOS, 1989). Na análise termogravimétrica observa-se uma perda de massa em torno de 15%.

Caracterização da Zeolita

Na Tabela 1 encontram-se os resultados da composição química do caulim de partida para a síntese e o resultado das zeólita A sintetizada em modo estático a partir de caulim e pelo método IZA a partir de reagentes de alta pureza. Verifica-se que a composição da matéria prima de partida é muito próximo com o teórico da caulinita e do material sintetizado (ZA-24H-E) apresenta-se constituído por 33,08% de Al₂O₃, 40,34% de SiO₂ e 13,34% de perda ao fogo correspondendo a mistura de zeólita A, sodalita e material não cristalino não reagido que pode ser confirmado pelo DRX. Como esperado material obtido a partir de reagentes puros (ZA-IZA) apresentou composição básica de Si, Al e Na.

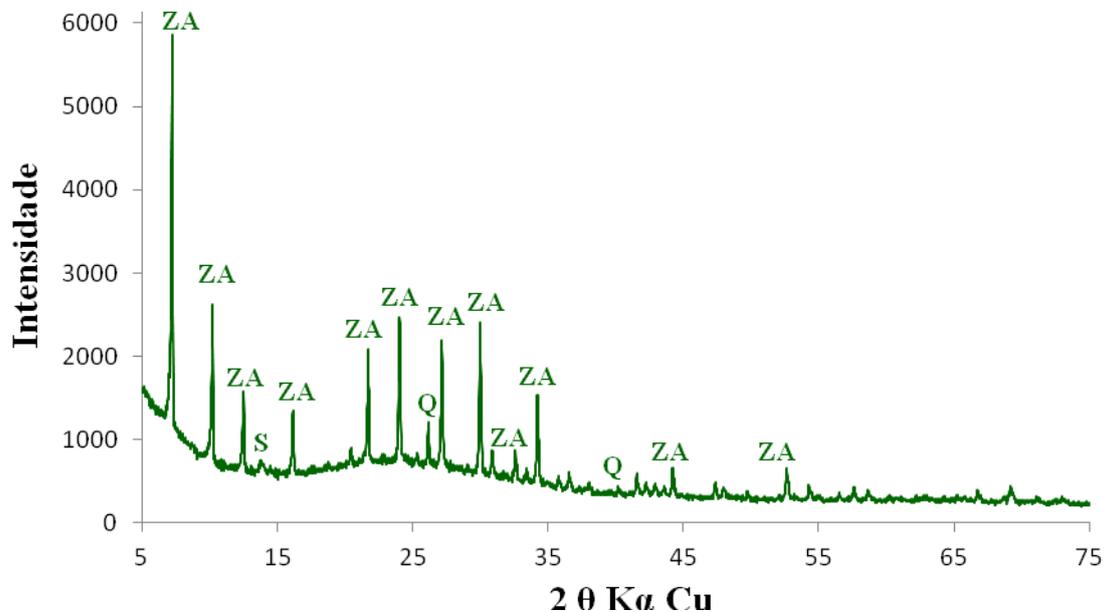
Pode-se verificar também que ocorre um aumento no teor de sódio inicial de 0,22% da matéria prima de partida para 12,52% após a síntese correspondendo à cristalização da zeólita A que apresenta sódio na sua estrutura cristalina. No produto final constata-se também a presença 1,32% de impurezas como K₂O, Fe₂O₃ e TiO₂ referentes ao material de partida.

Constituintes (%)	Caulim	ZA-E-24H	ZA-IZA
SiO ₂	46,71	40,34	31,64
TiO ₂	0,27	0,22	-
Al ₂ O ₃	37,99	33,08	28,51
Fe ₂ O ₃	0,53	0,43	-
K ₂ O	0,02	0,06	-
Na ₂ O	0,22	12,52	18,76
Outros	0,28	0,01	-
PF	13,98	13,08	21,08

Figura 3 - Composição química das zeólita A sintetizadas e do caulim de partida.

Na Figura 4 é apresentado o resultado da difração de raios-X do material zeolítico sintetizado em modo estático, o mesmo apresenta como fase predominante zeólita A, com a presença dos picos característicos 12,20, 8,64, 7,06 Å, presença de hidroxisodalita em baixa concentração com o pico principal de 6,81 Å e quartzo também em baixa concentração conforme os picos a 3,26 e 2,22 Å, como impureza remanescente do material de partida.

Observa-se também uma pequena elevação do background entre os ângulos 20-40° [2 θ], relacionada ao material não cristalino (metacaulinita) não reagido. Apesar da elevação de background o material zeolítico sintetizado apresenta um elevado grau de ordem estrutural, com padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem definidos.



Fi

Figura 4 - Difratograma de raios-x da zeólita A produzida a partir de caulim- ZA-24H-E

A análise térmica do produto zeolítico encontra-se na Figura 5. De acordo com a DRX foram encontradas duas fases mineralógicas, zeólita A, hidroxisodalita e material não reagido. Nesta figura são verificados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 71°C e 147°C correspondendo a eliminação da água adsorvida conforme o descrito por Rabo (1974)¹⁰; e outra banda a temperatura de 402°C correspondente a desidratação da zeólita A. Também são observados dois picos

exotérmicos a 869°C e 985°C devido à transformação da zeólita A em outras fases mineralógicas.

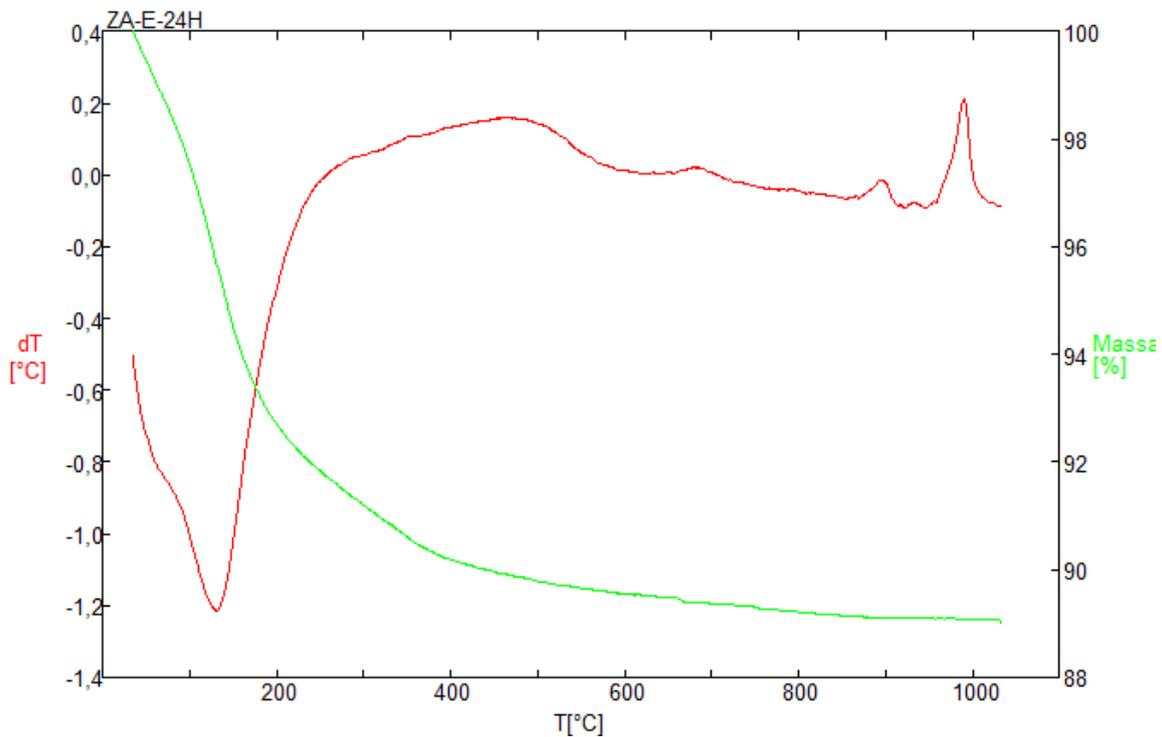


Figura 5 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da Zeólita A

Na Figura 6 é apresentado o resultado da difração de raios-X do material zeolítico sintetizado a partir de reagentes puros, o mesmo apresenta como fase única zeólita A, com a presença dos picos característicos 12,27, 8,68, 7,08 Å. De acordo com a figura observam-se picos bem definidos e finos indicando que a zeólita A obtida caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza.

A análise térmica do produto zeolítico encontra-se na Figura 7. Nesta figura são verificados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 71°C e 147°C correspondendo a eliminação da água adsorvida conforme o descrito por Rabo (1974)¹⁰; e outra banda a temperatura de 402°C um pouco mais definida que na zeólita produzida a partir do caulim, correspondente a desidratação da zeólita A. Também são observados dois picos exotérmicos a 869°C e 985°C devido à transformação da zeólita A em outras fases mineralógicas.

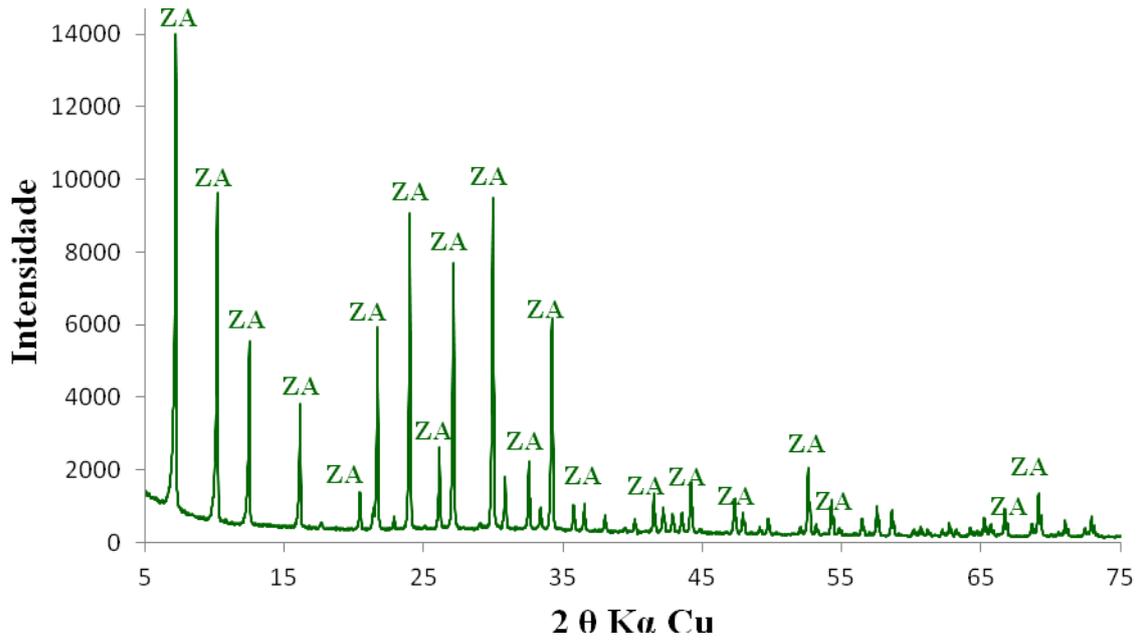


Figura 6 - Difratoograma de raios-x da zeólita A do método IZA.

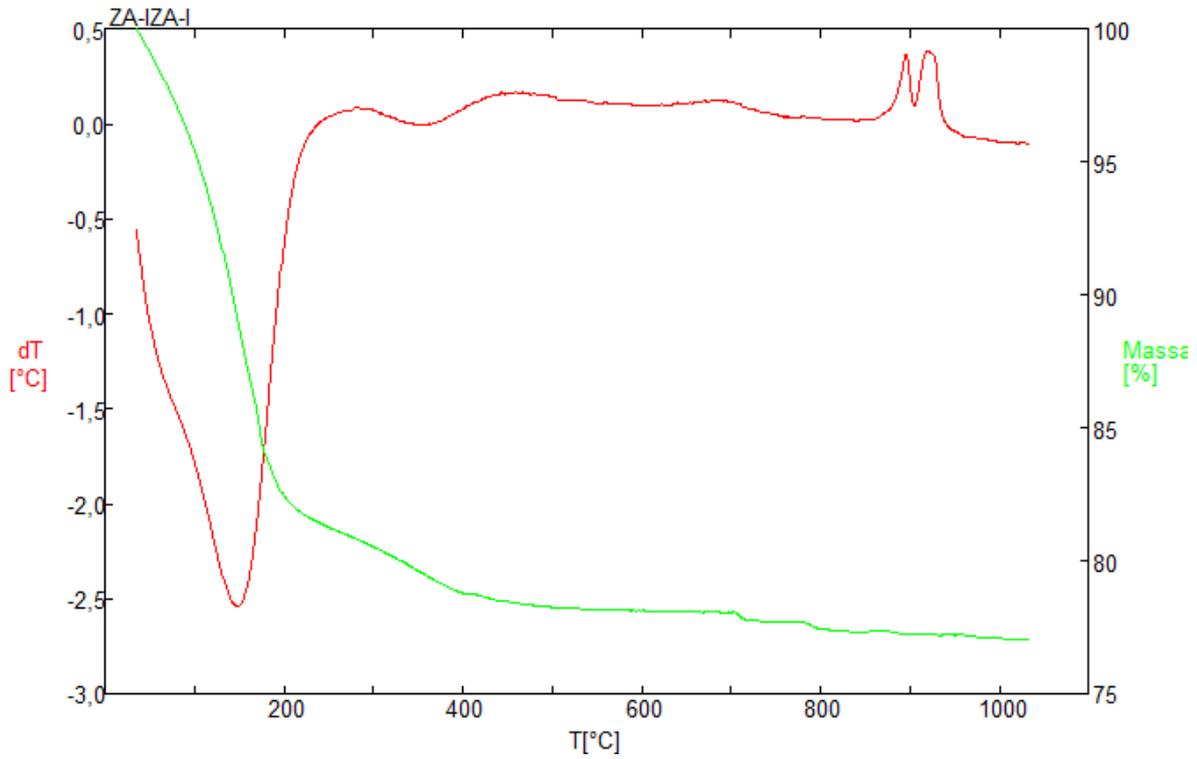


Figura 7 - Análise térmica diferencial e termogravimétrica da Zeólita A

CONCLUSÃO

Zeólita A foi obtida através caulim calcinado, mostrando-se excelente fonte para a síntese de zeólita A com alta cristalinidade. Baseada na síntese padrão IZA, empregando reagentes puros, o caulim calcinado conduz à fase A, com presença de uma pequena quantidade de sodalita.

REFERÊNCIAS

- ¹ 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.
- ² SANTOS, S. C. A.; Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico, Dissertação de mestrado em Geologia e Geoquímica apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará, Belém- PA, 2011.
- ³ LUZ, A. B. 1995. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. Série Tecnologia Mineral. n. 68.
- ⁴ GRUPO ALIBABA. Alibaba.com Global trade starts here, 1999-2011. Disponível em: <http://www.alibaba.com/product-gs/362292192/Zeolite_powder_4A.html> Acesso em 21 Março 2011.
- ⁵ RIGO, R. T.; PERGHER, S. B.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, vol. 32, p. 21-25, 2009.
- ⁶ MAIA, A. A. B.; Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia, Dissertação de mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, Belém- PA, 2007.
- ⁷ MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A.; NEVES, R. F.; Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, v. 54, p. 345-350, 2008.

⁹ IZA. International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-online.org>>
Acesso em janeiro de 2013.

¹⁰ RABO, J.A. 1974. Zeolite Chemistry and Catalysis, Washington, American Chemical Society.

¹¹ SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 1.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1

SYNTHESIS OF ZEOLITE A USING KAOLIN WASTE AMAZON, SODIUM HYDROXIDE, SODIUM SILICATE AND SODIUM ALUMINATE.

ABSTRACT

The paper presents the results of processes developed for synthesis of zeolites using tailings kaolin regions Grass River in Pará, sodium hydroxide, sodium silicate and sodium aluminate. The processes were developed by hydrothermal temperatures ranging from 100 ° C and reaction times of 2 and 24 hours. Starting raw materials and products of synthesis were performed XRD, XRF and DTA-TG. The synthesis processes have led to production of zeolite A as a predominant crystal phase or mixture of sodalite, zeolite A and noncrystalline materials.

Keywords: Kaolinite. Procedure. Syntheses. Zeolite A.