

## SÍNTESE DA ZEÓLITA A EM SISTEMA DE AGITAÇÃO

Moraes, C.G. <sup>(1)</sup>, Rodrigues, E. C. <sup>(2)</sup>, Rocha Junior, C. A. F<sup>(4)</sup>, Farias, B. M <sup>(3)</sup>, Souza, J. A S <sup>(1,2)</sup>, Macêdo, E. N.<sup>(1,2)</sup>.

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (Proderna/ITEC-UFPA)

<sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ/ITEC-UFPA)

<sup>3</sup>Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/ITEC-UFPA)

<sup>4</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG/IG-UFPA)

Rua Augusto Corrêa, 01; CEP 66075-110, 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, por sua vez estes rejeitos são constituídos de silício e alumínio. No processo de síntese da zeólita A, utilizou-se uma fonte de silício e alumínio (caulim calcinado) e uma fonte de sódio (solução de sódio) em sistema de agitação adaptado para a síntese. Apresentam-se os resultados de análises de DRX e MEV da matéria- prima e da zeólita A produzido no intervalo 5 min a 1 hora, em temperatura de 95°C em sistema de agitação. Utilizou-se a relação de molar Si/Al = 1 e Na/Al = 0,3.*

*Palavras- Chave: Caulim, Síntese, Zeólita A, Agitação.*

## INTRODUÇÃO

As reservas mundiais são abundantes, sendo destaque a quantidade e qualidade do caulim encontrado no Brasil, utilizado principalmente como carga e cobertura na indústria de papel. As reservas brasileiras (medidas e indicadas) somam 7,3 bilhões de toneladas. São grandes reservas de origem sedimentar (97%) localizadas nos seguintes estados da região norte do país: Pará (cujos detentores são a Imerys Rio Capim Caulim S/A-IRCC, Pará Pigmentos S/A-PPSA e Companhia Brasileira de Equipamento-CBE), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda). A produção mundial de caulim tem se apresentado ao longo dos anos concentrada, 66,5% da produção encontra-se em apenas 6 países: EUA, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Brasil e Reino Unido. Vale ressaltar que, apesar do Brasil responder por apenas 6,8% da produção mundial, ele é o único país que disponibiliza aos mercados (interno e externo) grandes quantidades do minério beneficiado, principalmente para o mercado externo (98%) (Mártires, 2011).

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  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , 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 (SOUZA SANTOS, 1989; MURRAY, 2007).

O caulim tem uma vasta aplicação, sendo matéria-prima básica da indústria cerâmica, para a fabricação de porcelana, louça sanitária etc., em mistura com outros produtos minerais pode também ser empregada na preparação de pigmentos à base de anilina, veículo inerte para inseticidas, abrasivos suaves endurecedor na indústria têxtil, carga e revestimento de linóleos e oleados, em sabões e pós-dentífricos, carga para gesso de parede, constituinte do cimento Portland branco e tintas e outros. Em medicina, como absorvente de toxinas de aparelho digestivo e como base para muitos desinfetantes. Na fabricação de borracha de alta qualidade, empregada na confecção de luvas para fins médicos e de revestimentos de fusíveis. Em cosméticos e certos plásticos a caulinita também pode ser utilizada como carga

inorgânica. Substâncias inertes, com barita e talco podem ser substituídas pelo caulim, em muitos casos. Porém a maior aplicação industrial da caulinita esta relacionada à indústria papeleira como material de enchimento (“*filler*”) no preparo de papel; como agente de cobertura (“*coating*”) para papel *couché* e na composição de pastas cerâmicas. No futuro poderá ser empregado, em escala comercial, como fonte de alumina e na produção de alumínio metálico (MARANGON, 2008).

Atualmente, a definição de zeólita, defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (Coombs *et al*, 1997), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. O arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes (MONTE e RESENDE, 2005).

Segundo Breck (1973) uma das características importante das zeólitas que é constituída em materiais cristalinos, que apresentam distribuição de poros e canais bem definidos e uniformes, diferenciando-se de outros materiais adsorventes, como a alumina, carvão ativo e a sílica gel que são amorfos a filtração de raios-X a apresentam poros com diâmetros variáveis. Outra característica das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros que possibilita sua utilização como um adsorvente ou catalisador que apresentam alta seletividade (LUZ, 1994).

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como  $M_{12}/m [(AlO)_4 (SiO)_4]_n H_2O$ , onde M representa o cátion trocador de íon 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 (MAIA, 2007).

A zeólita A é bastante atrativa para ser aplicada, uma vez que, possui 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 (RABO, 1974).

A zeólita A possui fórmula estrutural definida e pode ser caracterizada pela presença de pequenos poros, no interior dos seus cristais. São classificadas de acordo com o diâmetro dos mesmos e sua representação empírica é descrita na forma de óxido e representada por:  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot X SiO_2 \cdot Y H_2O$ . A letra M representa o cátion na estrutura, geralmente do grupo I e II da Tabela Periódica. Para um balanço estrutural da carga, n representa a valência do cátion, X é igual ou maior do que dois porque  $Al^{3+}$  não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto (SZOSTAK, 1999).

Objetivo do trabalho é realização da síntese da zeólita A com menor faixa tempo utilizando um sistema de agitação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

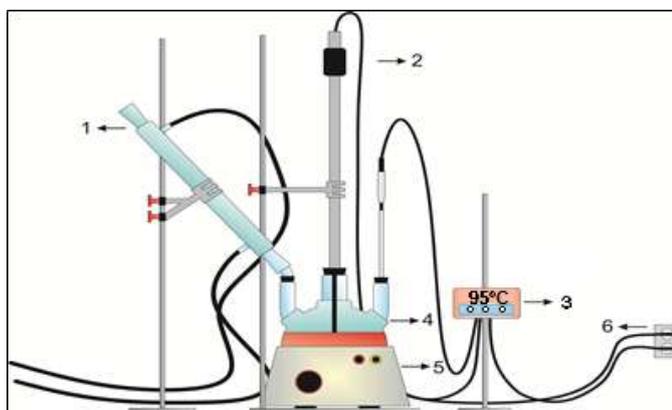
### Materiais de Partida

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado o produto de beneficiamento de caulim, de baixo valor comercial denominado Caulim de Enchimento, produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará. O produto Caulim de Enchimento foi submetido a um processo de calcinação, em cadinhos de porcelana, realizado em um forno tipo mufla a uma temperatura de 600°C por 2 horas no patamar de queima para a completa desidroxilação do material. A zeólita A possui uma relação Si/Al igual a 1, similar ao do caulim. A fonte de metal alcalino usado na síntese foi o hidróxido de sódio em solução aquosa a 5 Molar.

### Processo de Síntese

O procedimento de síntese da zeólita A ( $[Na^+_{12}(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ ) foi realizada em um reator, que consiste de um balão com três vias, capacidade de 2000 mL, acoplado em condensador de refluxo, e manta aquecedora, controlada por

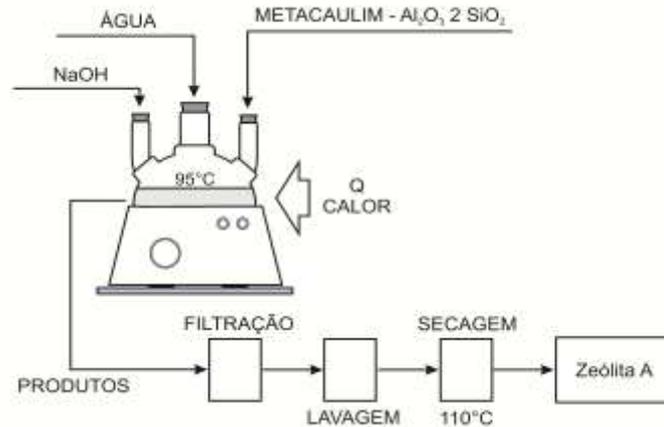
termopar imerso na solução. Na via central estão acoplados um selo d'água e um agitador mecânico ambos com funções de evitar perdas de água e hidróxido de sódio. Em uma das vias laterais está acoplado diretamente a um condensador de refluxo e uma seringa, para coleta de amostras. A Figura 1 mostra um esquema detalhado do reator utilizado na síntese.



**Figura 1:** Reator da síntese. (1) Condensador, (2) Agitador Mecânico; (3) Regulador de Temperatura; (4) Balão de Vidro; (5) Manta Aquecedora; (6) Fonte de Energia.

O processo de síntese da zeólita A ocorreu através de duas etapas: (1) constituída do processo de calcinação do caulim de enchimento, realizado em mufla a 600°C, por 2 horas, para promover a desidroxilação do mesmo, transformando em metacaulim e aumentando a sua reatividade. (2) foi a autoclavagem, na qual adicionou-se em um balão de fundo chato, o metacaulim, a solução de NaOH 5M e água destilada. O processo foi realizado no reator de síntese, como mostra a Figura 2, a temperatura estabelecida foi de 95°C, com agitação do sistema de 894,3 rpm (rotação por minuto) e a relação de Na/Al foi de 0,3, obtendo com fase principal a zeólita A.

Retirou-se alíquotas de 10 mL, com auxílio de uma seringa adaptada ao uma pipeta, nos tempos de 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Cada amostra foi filtrada e lavada com água destilada até atingir o pH= 7. Os experimentos foram realizados em triplicata, atingido o pH neutro, as amostras foram levadas a estufa à 110°C por 4 horas para a retirada da umidade. Concluída a etapa de obtenção da zeólita, a mesma foi submetida à caracterização por difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (TG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Figura 2:** Fluxograma esquemático do processo de produção da zeólita A

A identificação das nomenclaturas utilizadas no trabalho de síntese da zeólita A estão na Tabela 1

Amostras	Relação Na/Al	Temperatura (°C)	Tempo (min e horas)	Zeólita A
1	0,3	95	5 min	ND
2	0,3	95	10 min	Traços
3	0,3	95	15 min	Picos característicos
4	0,3	95	30 min	ZA Pura
5	0,3	95	45 min	ZA + Traço HS
6	0,3	95	1 hora	ZA + HS

ND= nada detectado; Traços= alguns picos da zeólita A; ZA= Zeólita A; HS= Hidroxisodalita

## MÉTODOS

### Análise Térmica

A análise foi realizada em um equipamento modelo PL Thermal Sciences, utilizando cadinho de alumina com cerca de 10mg de amostra. A varredura iniciando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, com 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

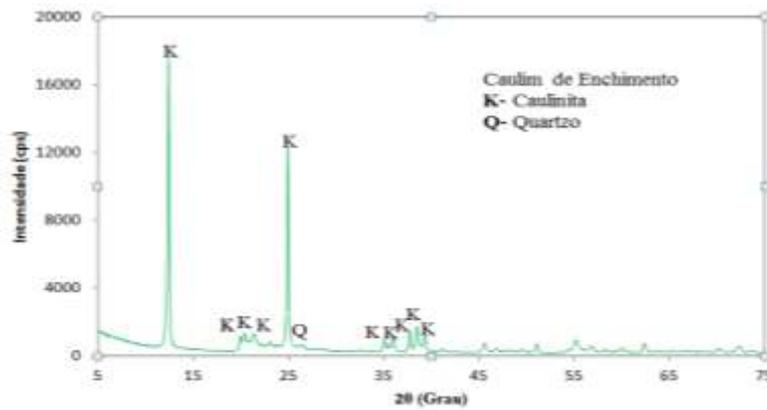
(Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de ânodo de Cu ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro  $K\beta$  de Ni. O detector utilizado é o X'Ceerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de  $2,122^\circ$ . Foram utilizadas as seguintes condições: varredura de  $5^\circ$  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  $1^\circ$ , 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

As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro através de fita adesiva de carbono. 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 gás argônio, a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30". As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20kV.

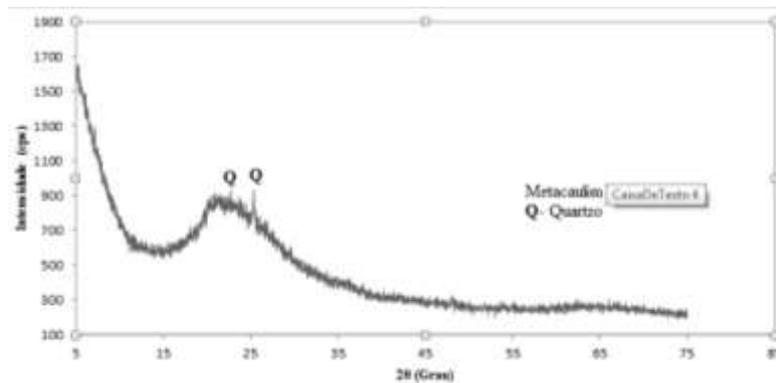
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados das análises de DRX do Caulim de Enchimento e do Metacaulim a  $600^\circ\text{C}$  são apresentados nas Figuras 3 e 4 e das zeólitas A obtidas e cada intervalo de tempo esta na Figura 5. O difratograma do caulim mostra os *doublets* e dos  *triplets* que aparecem como os três dedos médios da mão, como o médio mais intenso, identificado que é um caulim bem cristalinizado (SOUZA SANTOS, 1989) e é constituída essencialmente da argilomineral caulinita com a presença do pico de quartzo.



**Figura 3:** Difratograma de raios-X do Caulim Enchimento

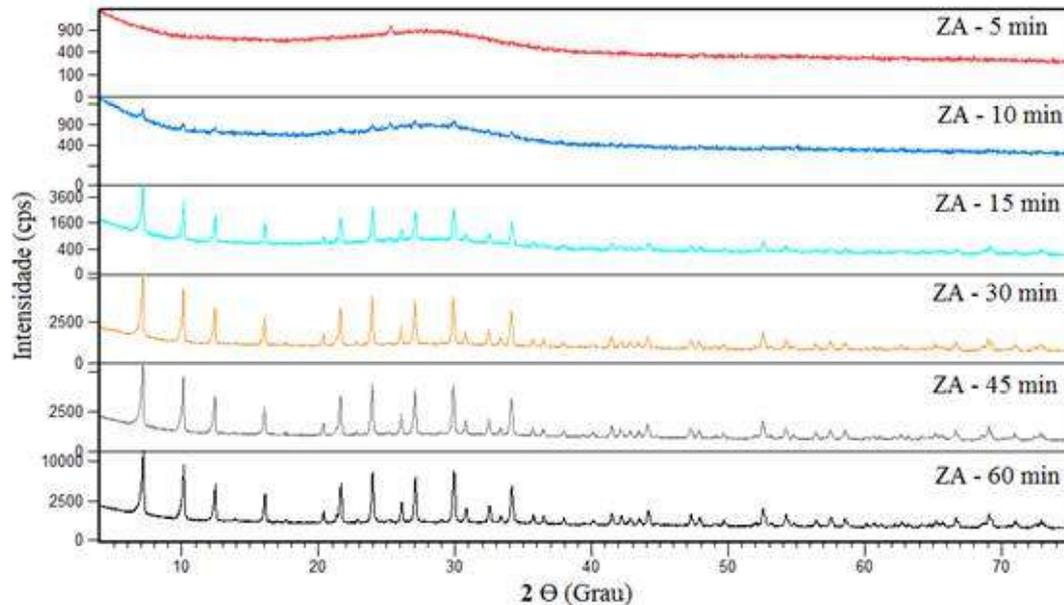
Em relação ao difratograma do metacaulim calcinado a 600°C, por 2 horas apresentou-se amorfo ao DRX, apresentado apenas o pico de quartzo como mostra a Figura 4.



**Figura 4:** Difratograma de raios-X do Metacaulim.

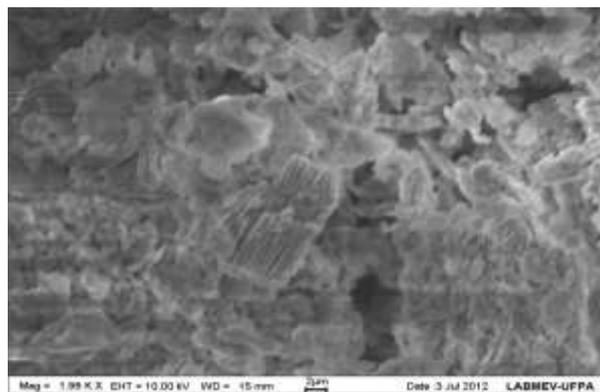
Na Figura 5 observamos através dos difratogramas de raios-X, a evolução da síntese da zeólita A. Nos tempos de 5 e 10 minutos observa-se uma banda amorfa, isto é comprovado na micrografia do mesmo. A formação de não cristalino possivelmente corresponde a uma fase intermediária, descrita por Breck (1974). Segundo o autor, quando a síntese zeolítica ocorrer a partir de material cristalino, primeiramente há a formação de um material cristalino, primeiramente há formação de um material com estrutura desorganizada, para depois haver a cristalização da zeólita. No tempo de 15 min temos a formação da zeólita A, comparando ao comparando ao PDF 89-8015, há ausência de picos de Hidroxisodalita. Identifica-se um background alto devido ao material não cristalino que não reagiu completamente na síntese como pode mostra no difratograma. Já no tempo de 30 min temos somente a formação da zeólita A, como pode ser comprovada pelo Banco de Dados

de. Banco de Dados do ICCD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 89-8015 com os seus picos principais de 12,30 e 8,70 Å. Temos também no difratograma os tempos de 45 e 60 min, onde há a formação da zeólita A e da Hidroxisodalita.

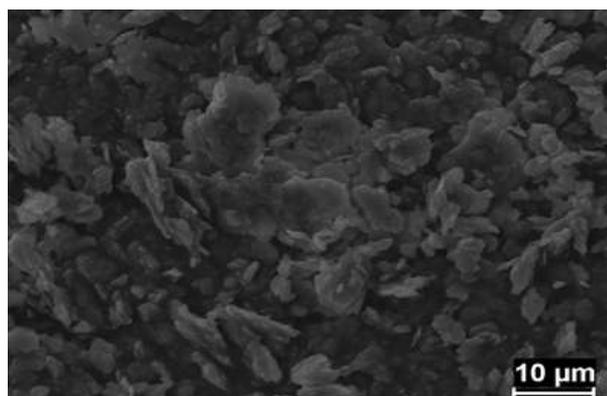


**Figura 5:** DRX dos produtos sintetizados no tempo de 5 a 60 min.

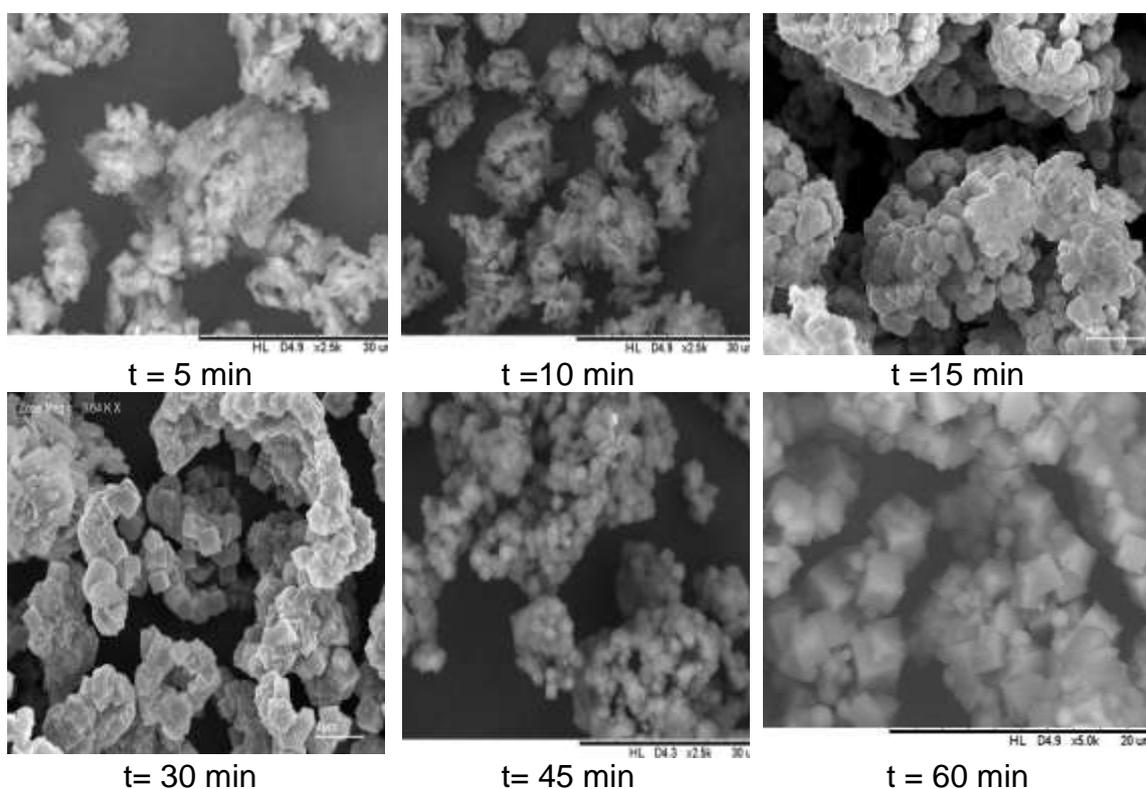
As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos materiais de partidas e da zeólita A sintetizadas no trabalho são mostradas nas Figuras 6, 7, 8 de um modo geral, a morfologia que os cristais da zeólita A, nos tempos onde houve a formação são de forma cúbicas e os cristais da Hidroxisodalita são de morfologia esféricas.



**Figura 6:** Microscopia Eletrônica de Varredura do Caulim



**Figura 7:** Microscopia Eletrônica de Varredura do Metacaulim



## CONCLUSÕES

✚ Através da utilização do Caulim de Enchimento produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A obtido no processo de delaminação foi possível sintetiza-lo em processo hidrotérmico a zeólita tipo A, como principal fase cristalina presente no material produzido em sistema dinâmico.

✚ O metacaulim utilizado no trabalho foi calcinado a 600°C por 2 horas apresentou-se alta reatividade na síntese da zeólita A.

✚ Observa-se que no processo dinâmico no tempo de 5 a 10 min, não há formação de zeólita, somente material amorfo, isto é comprovado na análise do DRX e do MEV. Na síntese de 15 min já tem a formação da zeólita A, como mostra o DRX, entretanto ainda existe material amorfo que não reagiu totalmente no processo.

✚ As morfologias observadas na síntese da zeólita A em sistema dinâmico no tempo de 45 a 60 min são os cristais cúbicos de características da zeólita A e os cristais esféricos de Hidroxisodalita. Nota-se que com o aumento no tempo de síntese há presença significativa da zeólita Hidroxisodalita.

✚ O emprego da metodologia em sistema dinâmica desenvolvida no trabalho para a síntese da zeólita A mostrou, a possibilidade de aumento da escala de produção, a redução do tempo de síntese, e a existência de uma única fase cristalina (Zeólita A) de alto grau de ordem estrutural foi observada no tempo de 30 min.

## REFERÊNCIAS

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

BRECK, D. W. (ed.) 1974. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use. Wiley, N. York, 771 pp.

COOMBS, D.S.; ALBERTI, S.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMASNNS, E.; VEZZALINI, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical and Mineral Names. Canadian Mineralogist, 35: 1571-1606.

LUZ A. B. 1995. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral. n. 68, 35 p.

MAIA A. A. B., SALDANHA E, ANGÉLICA R. S., SOUZA C. A. G., NEVES R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. Cerâmica, 53: 319- 324.

MARANGON, A. G. S., “Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada”, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba (2008).

MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Ed). Rochas e Minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: Editora CETEM. 2005. p. 699-720.

MURRAY H. H. (ed.) 2007. Applied Clay Mineralogy. 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Elsevier, Amsterdam, 180 pp.

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

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

SZOSTAK, R. Molecular sieves: Principles so synthesis and indentification. New York: van Nostrand Reinhold, 1999.

[http://www.ibgm.com.br/admin/\\_upload/biblioteca/documento/477-DNPM](http://www.ibgm.com.br/admin/_upload/biblioteca/documento/477-DNPM)  
Estatisticasminerais2011.pdf. (Acessado 25 de janeiro de 2013).

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa, a Universidade Federal do Pará (UFPA) pela estrutura dada ao trabalho e o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA).

## ABSTRACT

The kaolin processing industry is an important economic sector in the State of Pará, however produces huge amounts of waste consisting mainly of kaolinite, turn these tailings are composed of silicon and aluminum. In the synthesis of zeolite A, was used a source of silicon and aluminum (calcined kaolin) and a source of sodium (sodium solution) in stirring system adapted for the synthesis. Presents the analysis results of DTA / TG, XRD and SEM of raw materials and produced zeolite A in the range 5 min to 1 hour at a temperature of 95 ° C in agitation system. We used the molar ratio  $Si / Al = 1$  and  $Na / Al = 0.3$ .

Keywords: Kaolin, Synthesis, Zeolite A, Agitation.