

Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia

(Thermal stability of the zeolite A synthesized after kaolin waste from Amazon region)

A. A. B. Maia¹, R. S. Angélica², R. F. Neves¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará

²Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará
anabmaia@yahoo.com.br

Resumo

Zeólita A foi calcinada nas temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000 °C/2 h para estudar sua estabilidade térmica. A síntese foi feita a partir de um rejeito de beneficiamento de caulim para a produção de papel de uma empresa mineradora localizada na região Amazônica. A caracterização da zeólita A calcinada nas diferentes temperaturas foi realizada por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A zeólita A permaneceu estável até 600 °C, havendo apenas variações nas intensidades dos picos em função da temperatura. A 800 °C o padrão de difração apresentado pelo material continuava sendo da zeólita A mas com ausência de alguns picos. A 1000 °C foi constatado que o produto de calcinação era constituído de nefelina, mulita e provavelmente sodalita. Essa zeólita também foi aquecida em mais duas temperaturas, 900 e 950 °C, com o objetivo de confirmar os dois picos exotérmicos observados em curva de análise térmica diferencial. Os produtos de calcinação nessas temperaturas eram constituídos de nefelina, sodalita e mulita.

Palavras-chave: rejeito de caulim, zeólita A, estabilidade térmica.

Abstract

Zeolite A was calcined at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C for 2h to evaluate its thermal stability. The zeolite A was synthesized using kaolin waste from kaolin processing industries for paper coating located in the Amazon region. Both zeolite A and further calcined products were characterized by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The zeolite A structure remained stable up to 600 °C, where only small variations in peak intensities were observed. At 800 °C the diffraction pattern still exhibited zeolite A but with the absence of some peaks. At 1000 °C nepheline, mullite and probably sodalite were formed. The zeolite A was also heated at 900 and 950 °C to check the two exothermic peaks observed in the DTA curve. The X-ray diffraction analysis indicated the presence of nepheline, sodalite and mullite.

Keywords: kaolin waste, zeolite A, thermal stability.

INTRODUÇÃO

Apesar do setor mineral, e de modo especial, o beneficiamento de caulim ter uma grande importância sócio-econômica para o estado do Pará, esse tipo de atividade pode gerar uma perda na qualidade ambiental. Como em todos os processos de beneficiamento, a utilização de caulim para cobertura de papel passa por tratamentos físicos e químicos, que geram dois tipos de rejeitos principais: o primeiro é basicamente constituído de quartzo, correspondendo a cerca de 10% da produção bruta; e o outro, em torno de 26%, é constituído principalmente por caulinita, sendo esse armazenado em grandes lagoas de sedimentação. Esse resíduo possibilita, dessa maneira, a produção de uma metacaulinita extremamente reativa. Vale ressaltar que esse material é considerado como rejeito devido a sua granulometria (> 2 µm) que é inadequada para a indústria

de cobertura de papel. Em relação às normas da ABNT-NBR [1], o mesmo pode ser classificado como não perigoso por ser gerado a partir de um mineral não-metálico. Dessa forma, esse rejeito vem sendo utilizado como matéria-prima pelo Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada da Universidade Federal do Pará para o desenvolvimento de diversos trabalhos, entre eles a síntese de zeólitas [3].

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais e metais alcalinos terrosos [4]. Sua estrutura, formada por poros de dimensão moleculares, revela um arranjo regular de canais e cavidades (3-15 Å), criando assim um labirinto em escala nanométrica que pode ser preenchido por moléculas de água ou outras [5].

A zeólita A é uma típica zeólita sintética usada freqüentemente nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocador de íon ou peneira molecular. Atualmente tem chamado atenção pela sua utilização como

membrana para separar H_2 , H_2O e outras moléculas pequenas de misturas de gases ou líquidos [6]. Normalmente a zeólita A é sintetizada na forma sódica. Outra forma catiônica pode ser facilmente preparada por troca iônica em solução aquosa [7]. Possui morfologia cúbica bem característica e tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas [8]. Em relação à temperatura ideal de síntese da zeólita A, a partir de metacaulinita, acreditava-se que ocorreria entre 70 a 100 °C [4, 9, 10]. No entanto, foi verificado que essa zeólita pode ser cristalizada em temperaturas fora dessa faixa, como por exemplo a 60 °C, em que a caulinita passou por um tratamento mecânico e a síntese foi realizada através de um sistema de agitação [11]. Outro exemplo é o trabalho em que primeiramente a caulinita foi calcinada para obtenção da metacaulinita, ocorrendo após a síntese em condições hidrotermais a 105 °C, em que se variou a disponibilidade de sódio no meio reacional para que fosse estudada a sua influência [11]. Já os autores do presente trabalho utilizaram a temperatura de 110 °C, a partir de metacaulinita, proveniente de um rejeito, sendo a zeólita A sintetizada em autoclave [3]. Dessa maneira, a síntese da zeólita A não depende somente da temperatura, mas também de como foi realizada a síntese (com ou sem agitação), da disponibilidade de sódio no meio reacional, do tipo de caulinita utilizada como material precursor e do tipo do tratamento dado a caulinita para a obtenção da metacaulinita. No processo de síntese são vários os fatores que influenciam nas propriedades características das zeólitas, desde o material de partida, fontes de alumínio, silício e cátions, até as condições do processo como temperatura, pressão, concentração, tempo e pH. Entretanto, mesmo após a síntese, é possível realizar um tratamento nas zeólitas, alterando-se sua composição química e, conseqüentemente, suas propriedades [13]. Entre os principais processos citam-se, entre outros, os tratamentos térmicos e hidrotérmicos [14], troca iônica [15] e a extração de alumínio [16].

No estudo da estabilidade térmica da zeólita A de sódio, foi observado que a 1000 °C o produto de calcinação era composto por uma mistura contendo 50% de carnegieita e nefelina, sendo que anteriormente houve a formação de um composto aluminossilicato amorfo [17]. Prolongando-se o tempo de aquecimento, foi observada a transformação da carnegieita em nefelina. Nesse mesmo trabalho foi estudada também a estabilidade térmica de outras zeólitas e assim como no caso da zeólita A de sódio, foi observada a formação de uma fase amorfa na primeira etapa da reação.

Dessa forma, o estudo do tratamento térmico das zeólitas tem ganhado muita importância pelo fato de alguns desses materiais apresentarem grande eficiência como catalisadores para altas temperaturas [18]. Da mesma forma, através da transformação térmica das zeólitas é possível a produção de aluminossilicatos fundamentais na indústria cerâmica [19]. Isso mostra que embora algumas zeólitas não apresentem estabilidade térmica apreciável, como é o caso daquelas de baixa relação Si/Al [20, 21], ainda assim é necessário fazer um estudo do seu comportamento em altas temperaturas para que seja verificada sua transformação de fases. Com

isso, o objetivo desse trabalho foi realizar um estudo da estabilidade térmica da zeólita A, sintetizada a partir do rejeito de caulim [3], por meio de técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, para que fossem avaliadas as possíveis modificações na sua estrutura em função da variação da temperatura.

MATERIAIS E MÉTODOS

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado um rejeito de beneficiamento de caulim oriundo de uma indústria de mineração instalada na região amazônica. A fonte de metal alcalino usado na síntese foi hidróxido de sódio (Casa da Química). A mistura reacional utilizada na síntese apresentou a composição molar $1,26Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ [22].

A síntese da zeólita A passou por duas etapas. A primeira consistiu na ativação térmica do resíduo de caulim, submetido a calcinação a 700 °C por 2 h para que toda caulinita se transformasse em metacaulinita. Na segunda etapa o hidróxido de sódio em solução 5N foi adicionado a metacaulinita a 110 °C por 24 h em condições hidrotermais através de autoclavagem estática [3]. Os materiais de partida e os sintetizados foram analisados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Cerca de 2 g da zeólita A foram pesadas em balança analítica e colocadas em cadinho de porcelana para tratamento térmico a 200 °C por 2 h. Os ensaios foram repetidos, da mesma forma, para 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Posteriormente os cadinhos foram retirados da mufla e levados ao dessecador até equilíbrio térmico na temperatura ambiente. Estes materiais foram caracterizados por DRX e MEV. A zeólita A também foi aquecida a 900 °C e 950 °C, em que ocorrem picos exotérmicos [3]. O procedimento para essa calcinação foi o mesmo descrito anteriormente.

A caracterização do material de partida, da zeólita A e da mesma calcinada nas diferentes temperaturas do processo foi feita por DRX e MEV. Todas essas técnicas foram descritas [3]. A composição química do rejeito de caulim [2] foi verificada através de diferentes métodos para determinação dos teores dos seguintes óxidos: SiO_2 e perda ao fogo por gravimetria (método clássico); Al_2O_3 por titrimetria (método clássico); Fe_2O_3 e TiO_2 por espectrofotometria (método colorimétrico), Na_2O , K_2O , CaO , MgO por espectrometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas de raios X do rejeito de caulim in natura, do rejeito de caulim calcinado e da zeólita A sintetizada. O rejeito de caulim utilizado como fonte de Si e Al é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, com os seus dois picos principais em 7,15 Å (001) e 3,56 Å (002). O rejeito tratado termicamente foi transformado totalmente para metacaulinita, observado assim pelo completo rompimento de sua estrutura cristalina. O produto resultante da síntese constituiu-se essencialmente por zeólita A, sendo que sua formação nesta etapa ocorreu

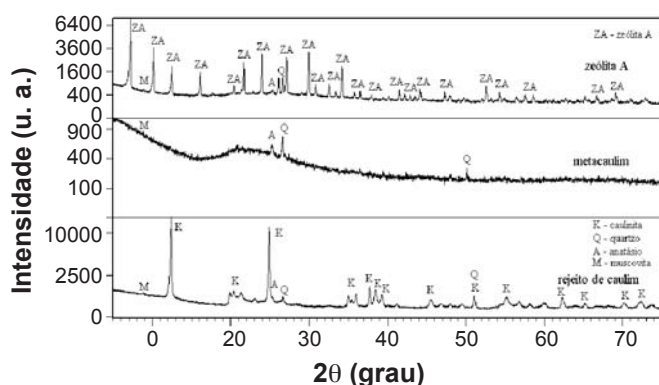


Figura 1: Difratogramas de raios X do processo de síntese da zeólita A.

[Figure 1: XRD patterns of the zeolite A synthesis process.]

com elevado grau de ordem estrutural, com padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem delineados. Verificou-se a presença de impurezas como anatásio, muscovita e quartzo em pequenas quantidades em todos os difratogramas. Vale ressaltar que estes minerais, de um modo geral, estão sempre presentes nas ocorrências de caulim da região, são separados durante o processamento, porém depois são novamente lançados nas bacias de rejeito.

A morfologia das partículas do rejeito de caulim, do rejeito de caulim calcinado (metacaulinita) e da zeólita A está apresentada na Fig. 2. Constatou-se que a caulinita é formada por partículas micrométricas, de forma pseudo-hexagonal característica (Fig. 2a). A metacaulinita constituiu-se de partículas aglomeradas e a morfologia pseudo-hexagonal foi mantida (Fig. 2b). O material sintetizado apresentou cristais de morfologia cúbica característicos da zeólita A (Fig. 2c). Dessa forma, ao se comparar a morfologia da caulinita com a do produto sintetizado, observou-se uma mudança morfológica, na qual a forma inicial pseudo-hexagonal da caulinita passou a apresentar uma outra morfologia, a cúbica, indicando a cristalização da zeólita A.

A composição química do rejeito de caulim está apresentada na Tabela I. Nesta encontra-se também a composição de um caulim [23], e que ocorre na mina de uma das empresas da região, além da caulinita teórica, para efeito de comparação. Os valores dos teores de alumina, sílica e da perda ao fogo encontrados no rejeito de caulim são próximos aos da caulinita teórica, confirmando assim os dados de difração de raios X em que a caulinita foi o principal constituinte. Nos teores de sílica estão incluídos os da caulinita e do quartzo, que segundo dados de DRX se encontram em pequena quantidade. Dessa forma, os teores de sílica e alumina referentes à caulinita são a fonte necessária desses elementos para a produção de zeólitas. E no caso da zeólita A, objeto de estudo deste trabalho, em que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é igual à da caulinita, houve somente a utilização do rejeito de caulim como fonte desses elementos. Valores para Fe_2O_3 e TiO_2 apresentados pelo rejeito de caulim estão abaixo dos teores médios encontrados no caulim natural [23] devido ao material analisado (rejeito) já ter sido processado e passado, previamente, pelo separador magnético, que elimina

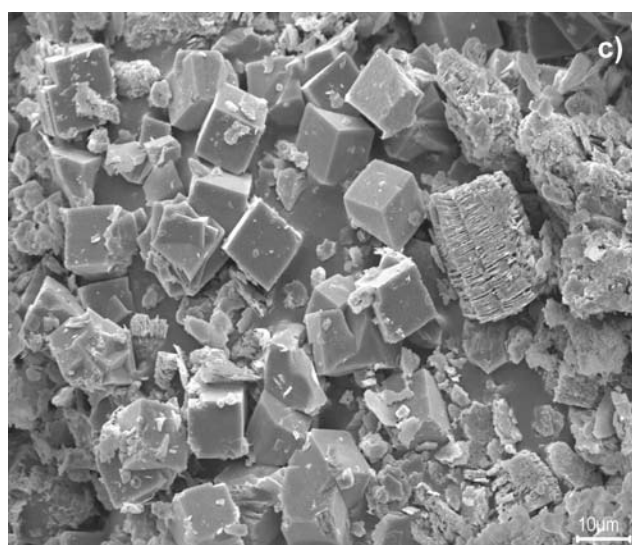
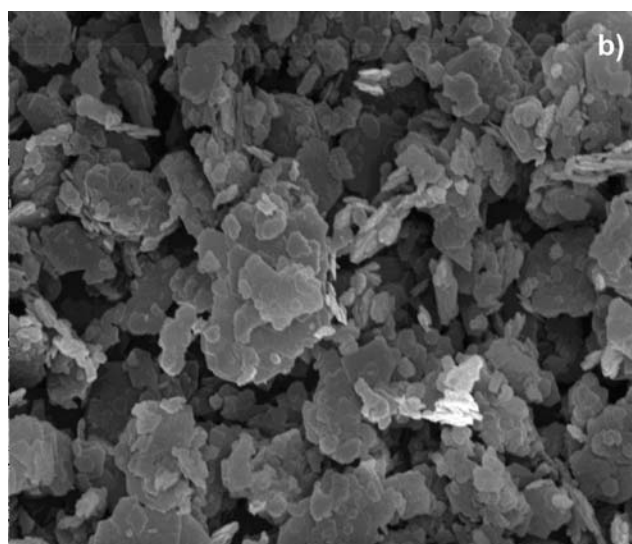
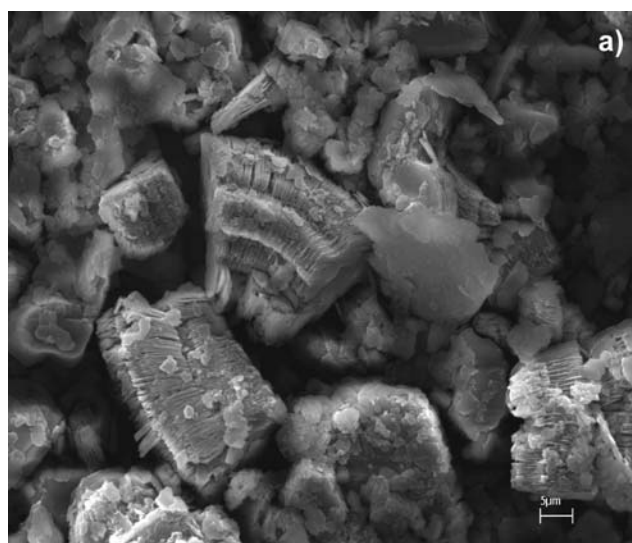


Figura 2: Morfologia do rejeito de caulim (a), da metacaulinita (b) e da zeólita A (c).

[Figure 2: Morphologies of the samples kaolin wastes (a), metakaolinite (b) and zeolite A (c).]

Tabela I - Composição química do rejeito de caulim.

[Table I - Chemical composition of waste kaolin.]

% óxidos	Rejeito de caulim ¹	Caulim da região ²²	Caulinita teórica
SiO ₂	46,50	43,16	46,54
Al ₂ O ₃	38,40	39,03	39,50
Fe ₂ O ₃	0,69	1,29	-
TiO ₂	0,96	1,26	-
CaO	-	<0,01	-
MgO	-	0,01	-
Na ₂ O	-	0,13	-
K ₂ O	0,10	0,01	-
PF	13,60	14,41	13,96
Total	100,25	99,34	100

¹Martelli (2006), ²²Carneiro (2002).

os minerais de Fe e Ti.

Os difratogramas da transformação térmica da zeólita A a 200, 400, 600 e 800 °C são apresentados na Fig. 3. Na Fig. 4 estão os difratogramas da zeólita A calcinada a 900, 950 e 1000 °C. As morfologias da zeólita A calcinada a 800 °C e 1000 °C são apresentadas na Fig. 5 a-b.

Observa-se na Fig. 3 que em todas as temperaturas de calcinação (200 a 800 °C), a zeólita A permaneceu como principal constituinte. Em 200 °C a estrutura dessa zeólita começa um processo de “desordenamento” com ligeira diminuição da intensidade e alargamento de seus picos. Em seguida, a 400 e 600 °C, aparentemente, a estrutura

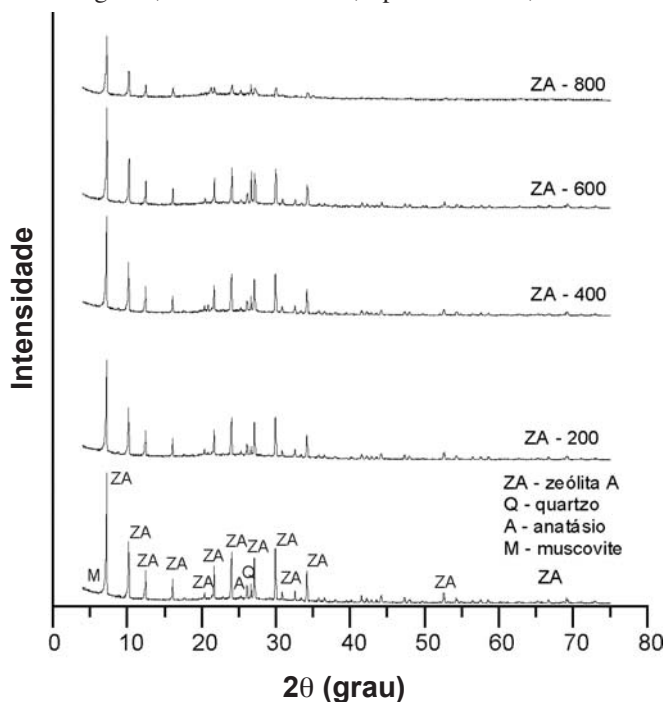


Figura 3: Difratogramas de raios X da zeólita A e da mesma calcinada a 200, 400, 600 e 800 °C.

[Figure 3: XRD patterns of the zeolite A and of the same calcined at 200, 400, 600 and 800 °C.]

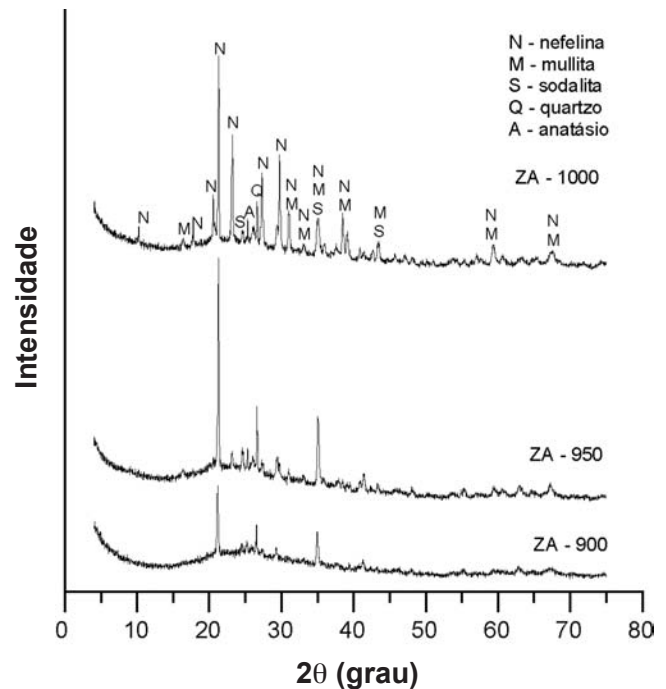


Figura 4: Difratogramas de raios X da zeólita A calcinada nas temperaturas de 900, 950 e 1000 °C.

[Figure 4: XRD patterns of the zeolite A sample and of the same calcined at 900, 950 and 1000 °C.]

volta a se ordenar, aumentando a intensidade de seus picos com o aumento da temperatura. A 800 °C a estrutura tende novamente a se desordenar, com nova diminuição na intensidade dos picos, além do desaparecimento de outros. É nítida a formação de quantidade significativa de material não cristalino (Fig. 3). Entretanto, a morfologia dos cristais permanece inalterada, como pode ser verificado na Fig. 5a. Portanto, o produto calcinado a 800 °C é constituído de cristais cúbicos e cristais de morfologia irregular, possivelmente material amorfo, já que a estrutura da zeólita A passou por um desordenamento.

Como pode ser verificado na Fig. 4, a 1000 °C o produto de calcinação passou por transformação de fases. Esse produto passou a ser constituído por nefelina, mullita e provavelmente sodalita, que apresentou picos de intensidades bem menores em relação aos outros minerais presentes. Acredita-se que nesta temperatura provavelmente houve a conversão da zeólita A para nefelina e sodalita. É importante mencionar que na mineralogia-geologia esses minerais, assim como a leucita, lazurita, cancrinita, dentre outros, são classificados como feldspadóites (feldspatos com baixo teor de SiO₂) [24], enquanto que na Química ou Ciência dos Materiais os mesmos são considerados zeólitas. Kosanovic [17] também encontrou um resultado semelhante (nefelina e carnegieite), sendo que o outro feldspadóite nesse caso seria a carnegieite. Essa conversão ocorre diretamente [3] ou como resultado de recristalização [17, 18]. A mullita formada provavelmente corresponde à transformação de fase da metacaulinita, utilizada como material precursor já que, segundo dados de

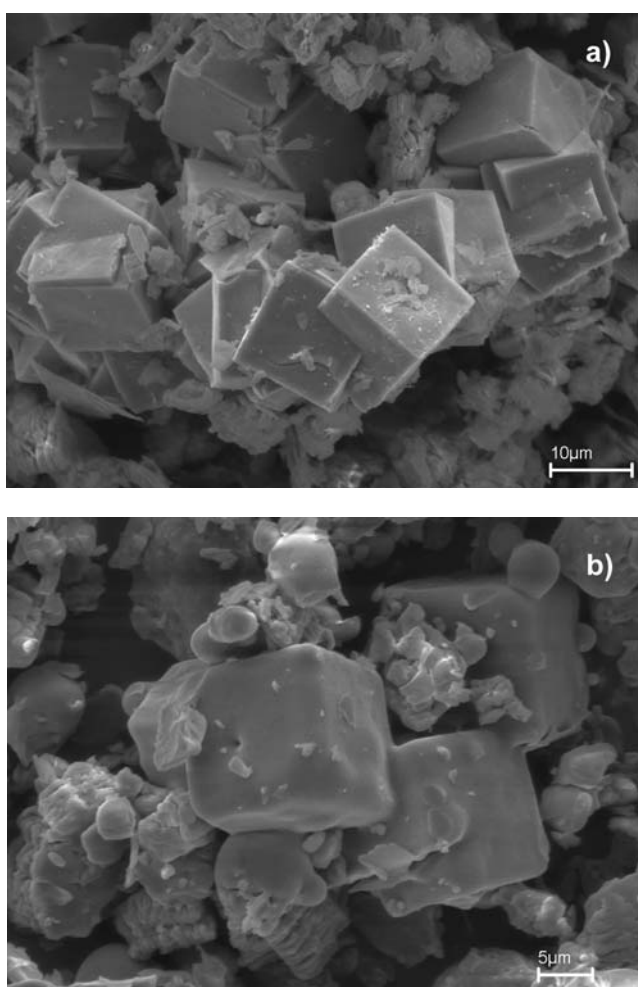


Figura 5: Morfologias da zeólita A calcinada nas temperaturas de 800 °C (a) e 1000 °C (b).

[Figure 5: Morphologies of the zeolite A samples calcined at 800 °C (a) and 1000 °C (b).]

DRX (Fig. 1), o produto de síntese é constituído por zeólita A e material não cristalino, possivelmente a metacaulinita.

O grau da ordem estrutural da caulinita é uma das variáveis que controlam a temperatura de multização, sendo que em torno de 1000 °C para elevada ordem e em torno de 1200 °C para baixa [25].

A análise morfológica do produto calcinado a 1000 °C (Fig. 5b) mostrou que esse processo provocou uma mudança na morfologia, que passou a ser na forma de cristais cúbicos com arestas arredondadas, dominantes, associados às massas irregulares, por vezes na forma de glóbulos ou sem formas definidas.

A 900 e 950 °C (Fig. 4) a nefelina se encontra como fase dominante, com picos mais intensos, enquanto a sodalita e a mullita mostraram-se presentes em pequenas quantidades, apresentando picos de menores intensidades. O acréscimo da temperatura de 900 para 1000 °C contribuiu para um aumento da ordem estrutural da nefelina, com nítida redução da largura a meia-altura (FWHM) dos picos (0,20° em 2θ a 900 °C e 0,15° em 2θ a 1000 °C), além da diminuição

dos picos principais da sodalita. Provavelmente houve conversão gradual da sodalita para nefelina, já que essa fase é a mais estável [17]. A carnegieita cúbica é formada pelo aquecimento da nefelina a temperaturas superiores a 1250 °C [26]. Da mesma forma, esse aumento na temperatura também favoreceu a formação de uma maior quantidade de mullita. Assim, em todas essas temperaturas de calcinação (900 a 1000 °C) também foi observada uma quantidade significativa de material não cristalino, verificado pela significativa elevação no *background* nos difratogramas de raios X (Fig. 4).

CONCLUSÕES

A zeólita A não sofreu transformação de fase na faixa de 200 a 800 °C. Nessas temperaturas ocorreu somente variação nas intensidades dos picos característicos, sendo que a 800 °C, além dessa observação, verificou-se também desaparecimento de alguns picos, provavelmente devido à desordem de sua estrutura cristalina. A 1000 °C observou-se a formação de nefelina e provavelmente sodalita, a partir da zeólita A, assim como a possível formação de mullita a partir da metacaulinita pré-existente. A 900 e 950 °C o produto de síntese constituído principalmente por zeólita A passa por transformação de fases, tendo como resultado apenas a presença da nefelina, sodalita e mullita. De forma que a transformação de fase iniciou a 900 °C, e a 1000 °C o produto de calcinação apresentou a mesma constituição, porém foi observado um aumento na ordem estrutural para nefelina e mullita.

O rejeito de beneficiamento de caulim para papel mostrou-se como uma excelente matéria-prima para produção de zeólita A pura [3], sendo dessa forma mais uma alternativa na tentativa de minimizar impactos ambientais. Outros estudos já vêm confirmando essas e outras possibilidades de aproveitamento desses rejeitos [2, 27-29].

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro ao projeto “Aplicação de resíduos de caulim da região Amazônica para a produção de refratários e utilização em fornos na indústria de cerâmica vermelha”, Edital Universal 19/2004, Proc. 472.252/2004-6, além da bolsa de produtividade em pesquisa (R. S. Angélica, processo 300.720/2004-1).

REFERÊNCIAS

- [1] ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Amostragem de Resíduos, NBR-10004, Rio de Janeiro (2004).
- [2] M. C. Martelli, “Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil”, Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia, Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2006).

- [3] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **53** (2007) 319.
- [4] D. W. Breck, *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, Wiley, N. York, EUA (1973).
- [5] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.* **103** (2003) 663.
- [6] Y. Marui, M. Matsuoka, *J. Chem. Eng. Jap.* **37** (2004) 685.
- [7] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press, N. York, EUA (1978).
- [8] H. Yamada, S. Yokoyama, Y. Watanabe, H. Uno, K. Tamura, *Sci. Techn. Adv. Mater.* **6** (2005) 394.
- [9] A. Gualtiere, P. Norby, G. Artioli, J. Hanson, *Phys. Chem. Minerals* **24** (1996) 191.
- [10] S. Chandrasekhar, P. Raghavan, G. Sebastian, A. D. Demodaram, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 221.
- [11] W. Kim, Q. Zhang, F. Saito, *J. Chem. Eng. Jap.* **33** (2000) 217.
- [12] M. Alkan, C. Hopa, Z. Yilmaz, H. Güler, *Microporous Mesoporous Mater.* **86** (2005) 176.
- [13] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, *Quim. Nova* **30** (2007) 178.
- [14] G. Engelhardt, J. Felsche, P. Sieger, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 1173.
- [15] S. H. Kim, M. Park, Y. J. Son, H. J. Lee, G. C. Jeong, M. N. Bae, W. T. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **28** (2007) 567.
- [16] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, “Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise”, Fundação Calouste Gulbenkian, (2004).
- [17] C. Kosanovic, B. Subotic, I. Smit, *Thermochim. Acta* **317** (1998) 25.
- [18] J. A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Am. Chem. Soc. Washington, EUA (1976)
- [19] M. A. Subramanian, D. R. Corbin, R. D. Farlee, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 1525.
- [20] F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache, *Zeolites: Science and Technology*, Martinus Nijhoff Publ. (1984).
- [21] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker, N. York, EUA (2003).
- [22] A. A. B. Maia, “Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente”, Diss. Mestrado Eng. Quím., Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2007).
- [23] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. de Castro, R. F. Neves, *Cerâmica* **49** (2003) 237.
- [24] C. Klein, *Mineral Science*, John Wiley & Sons, Inc., N. York, EUA (2002).
- [25] H. Schneider, K. Okada, J. A. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, John Wiley and Sons, Inglaterra (1994).
- [26] H. J. Rösler, *Lerbuch der Mineralogie. Deutsche Verlag fuer Grundstoffindustrie*, Leipzig, Alemanha (1991).
- [27] S. M. P. Flores, “Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria”, Tese Doutorado em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2000).
- [28] M. S. Barata, D. C. C. Dal Molin, *Ambiente Construído* **2**, 1 (2002) 69.
- [29] E. Saldanha, “Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente”, Diss. Mestrado Eng. Quím., Universidade Federal do Pará, Belém, PA (2006).
- (*Rec. 21/12/2007, Rev. 14/03/2008, Ac. 04/04/2008*)