

## 02 - O USO DO RESÍDUO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DA AMAZÔNIA NA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA A COM ADIÇÃO DE SEMENTES

<http://gmga.com.br/02-o-uso-do-residuo-de-beneficiamento-de-caulim-da-amazonia-na-otimizacao-do-processo-de-sintese-da-zeolita-a-com-adicao-de-sementes/>



10.31419/ISSN.2594-942X.v62019i1a2DSP

*The use of Amazon kaolin residue in the optimization of zeolite synthesis process with seed addition*

PANTOJA, Denyane da Silva<sup>1</sup>; MAIA, Ana Áurea Barreto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pará (UFPA) - Campus Abaetetuba, [pantojadenyane@gmail.com](mailto:pantojadenyane@gmail.com);

[anabmaia@yahoo.com.br](mailto:anabmaia@yahoo.com.br).

### ABSTRACT

Zeolite A was synthesized in two steps: (1) thermal treatment of the kaolin residue (2) reaction of the metakaolin with NaOH in autoclave, without stirring and addition of the seed. The synthesis variables were: temperatures of 94 and 110 °C, time of 12 and 24 h and seed mass corresponding to 1, 2, 4 and 6%. Samples of the starting material and synthesis products were characterized by XRD and SEM. The results showed that it is possible to obtain zeolite A with a high degree of structural order and economy in the process.

**Keywords:** mineralogy, river Capim, metakaolinite, SEM/EDS, XRD.

### INTRODUÇÃO

Dentro da ótica do reaproveitamento de materiais residuais para a síntese de novos produtos encontra-se o resíduo resultante do beneficiamento do minério de caulim. Este resíduo, constituído principalmente por

caulinita é utilizado como material de partida para síntese por muitos pesquisadores e vem sendo estudado para a obtenção de diferentes materiais com elevado potencial de uso, distribuído em diversas áreas, como na construção civil, cerâmica, e em destaque na produção de zeólitas (BARATA, 1998; FLORES, 2000; BARATA & DAL MOLIN, 2002; ANGÉLICA, 2006; MARTELLI, 2006; MAIA et al., 2007, 2008, 2011, 2014, 2015; MORAES, 2008; PAZ, ANGÉLICA, NEVES, 2010; MENEZES, 2011; SANTOS, 2011; SILVA, 2011; HILDEBRANDO, 2012; SENA, 2013; RODRIGUES et al., 2014, SANTOS, 2015).

Um destes produtos de síntese são zeólitas, que são aluminossilicatos hidratados cuja unidade estrutural básica, disposta em redes tridimensionais, apresenta-se com uma configuração tetraédrica do tipo TO<sub>4</sub>, em que geralmente átomos de Si ou Al estabelecem ligação com tetraedros de oxigênio. Essa configuração desenvolve cavidades abertas, na forma de um crivo molecular, e dessa forma, é aplicada em processos de peneiramento molecular. Esse processo depende do tamanho, da forma e dimensão das moléculas de reagentes e produtos que desejam ser difundidos pelos canais e poros bem definidos das zeólitas (LUZ, 1994; PACE et al., 2000).

A zeólita A com íon Na<sup>+</sup> como cátion trocável apresenta poros de tamanho 4 Å, e dessa maneira é conhecida por zeólita NaA ou 4A (BRECK, 1974). Esta zeólita apresenta fórmula química geral Na<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>Si<sub>12</sub>O<sub>48</sub>27H<sub>2</sub>O, com razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas e alta capacidade de troca catiônica. É uma zeólita que apresenta simetria cúbica bem característica, com cela unitária de poucos micrometros (YAMADA et al., 2005).

Por estas características as zeólitas se apresentam com ampla faixa de aplicações industriais na petroquímica como catalisador, trocadora de íon e peneira molecular (MARUI et al., 2004), na indústria farmacêutica, formulação de agentes antibacterianos (PACE et al., 2000) dentre muitas outras.

Apesar do resíduo do beneficiamento de caulim ter sido utilizado em vários trabalhos para síntese de zeólita A, com o objetivo de minimizar problemas ambientais e otimizar esse processo (MAIA, 2007; 2011; MAIA et al., 2007; 2008; 2011; 2014; 2015) ainda não se estudou um método de adição de sementes de cristais de zeólita A na mistura reacional, que segundo Cundy & Cox (2005) diminui o tempo de síntese e direciona o processo para produção do produto desejado com consequente redução de impurezas.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar zeólita A partindo-se desse tipo de resíduo gerado, através do beneficiamento de caulim da região do Capim (Pará) no estado do Pará. Nesse processo de síntese, sementes de cristais de zeólita A foram adicionadas na mistura reacional. Com isso espera-se diminuir o custo da produção, trabalhando com menor tempo e temperatura de síntese para assim obter zeólita A com elevado grau de ordem estrutural e alta pureza. Ainda, com esse trabalho pretende-se mostrar que é possível transformar subprodutos da indústria em materiais com elevado valor agregado.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O resíduo do beneficiamento do minério de caulim da região do Capim (KC) fornecido por empresa que

lavra e beneficia este minério na região, foi utilizado no processo de síntese como fonte de Si e Al. Além deste utilizou-se o hidróxido de sódio (NaOH) em solução a 5 N como fonte de sódio. Considerou-se como semente, a própria Zeólita A, sintetizada a partir de KC a 110°C por 18 h, com uma mistura reacional que apresenta relação molar Na/Al de 1,64 (MAIA et. al, 2014) a qual foi adicionada ao gel de síntese.

A síntese da zeólita NaA envolveu 2 etapas: (1) tratamento térmico do resíduo de caulim para transformar a caulinita, predominante em sua composição, na fase de metacaulinita; (2) reação da metacaulinita com NaOH em autoclave, sem agitação e com adição da semente. Na etapa (1), verificou-se a reatividade das metacaulinitas produzidas, já que o sucesso da síntese depende desse fator, e como foi visto por (MAIA et al., 2014), 700°C foi a temperatura ideal para obter metacaulinita altamente reativa, no caso do KC, para o tempo de aquecimento de 2 h. Na etapa (2) manteve-se constante a relação Na/Al de 1,64 na mistura reacional e outras variáveis foram testadas com o objetivo de produzir zeólita A com elevada pureza e de alto grau de ordem estrutural, em melhores condições de síntese considerando os principais parâmetros utilizados, tempo, temperatura e percentual de semente adicionado na mistura reacional. No estudo realizado por Maia (2007) e Maia et al. (2015) sobre o processo de síntese de zeólita A partindo-se de KC, verificou que esse material zeolítico foi produzido com elevada pureza e com alto grau de ordem estrutural nas seguintes condições: mistura reacional de relação Na/Al de 1,64, temperatura de 110°C e tempo de 18 h. Assim, no presente trabalho, primeiramente, a zeólita A foi sintetizada nessas condições, para que a mesma pudesse ser utilizada como semente, na próxima síntese.

No processo de síntese, proposto no presente trabalho, foi verificado, a possibilidade de sintetizar zeólita A, a temperatura de 110°C e em um tempo menor que 18 h, como o de 12 h, adicionando 1 e 2% de semente da própria zeólita A. Ainda foi verificado, em uma segunda fase desse trabalho, se essa síntese da zeólita A poderia ser realizada em uma temperatura menor que a encontrada em trabalhos anteriores, 94°C, no tempo de 24 h, porém adicionando além de 1 e 2% de semente, 4 e 6% também. A quantidade de semente corresponde às respectivas porcentagens da massa da zeólita A formada, calculada estequiometricamente, a partir dos materiais de partidas.

A caracterização dos produtos de síntese foi realizada por meio de difratometria de raios X em difratômetro 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 ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ) e microscopia eletrônica de varredura através do estudo da estrutura e morfologia das amostras sólidas realizado pelo microscópio eletrônico de varredura da Zeiss modelo LEO 1430, onde as amostras foram previamente recobertas com finas camadas de 15 nm de espessura média de ouro. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, com aceleração de 20 kV. Ambas análises ocorreram em seus respectivos laboratórios localizados no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Conforme as condições de síntese dos produtos formados, estes foram nomeados de tal modo que os primeiros dígitos indicaram o material de partida utilizado, ou seja, o resíduo de caulim da região do Capim, representado por KC, e os demais temperatura de síntese, tempo de síntese e percentuais de semente (S1, S2, S4 e S6) (Tabela 1).

Tabela 1. Nomenclatura dos produtos de síntese

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Semente (%)</b>	<b>Produto</b>
110	12	1	KC-110-12-S1
110	12	2	KC-110-12-S2
94	24	1	KC-94-24-S1
94	24	2	KC-94-24-S2
94	24	4	KC-94-24-S4
94	24	6	KC-94-24-S6

## **RESULTADOS**

O resíduo do caulim utilizado na síntese de zeólita A (Figura 1a) é constituído predominante de caulinita (Kln). As principais reflexões obtidas por DRX revelam que a caulinita apresenta elevado grau de ordem estrutural, também observada por Maia et al. (2007; 2014), Araújo (2015), Dias (2015) e Pantoja (2017).

O difratograma do processo de metacaulinização a 700°C no tempo de 2h mostrou que houve a completa transformação de caulinita em metacaulinita, evidenciada pelo total desaparecimento dos picos desse argilomineral. Além disso, no difratograma do metacaulim, verifica-se pela elevação do background, a presença de um material não cristalino. Ainda, através do difratograma do metacaulim identificou-se a presença de impurezas mineralógicas que segundo Maia (2007; 2011) são frequentemente encontradas no caulim desta região do Capim e no resíduo do beneficiamento deste, o anatásio (An) e quartzo (Qtz).

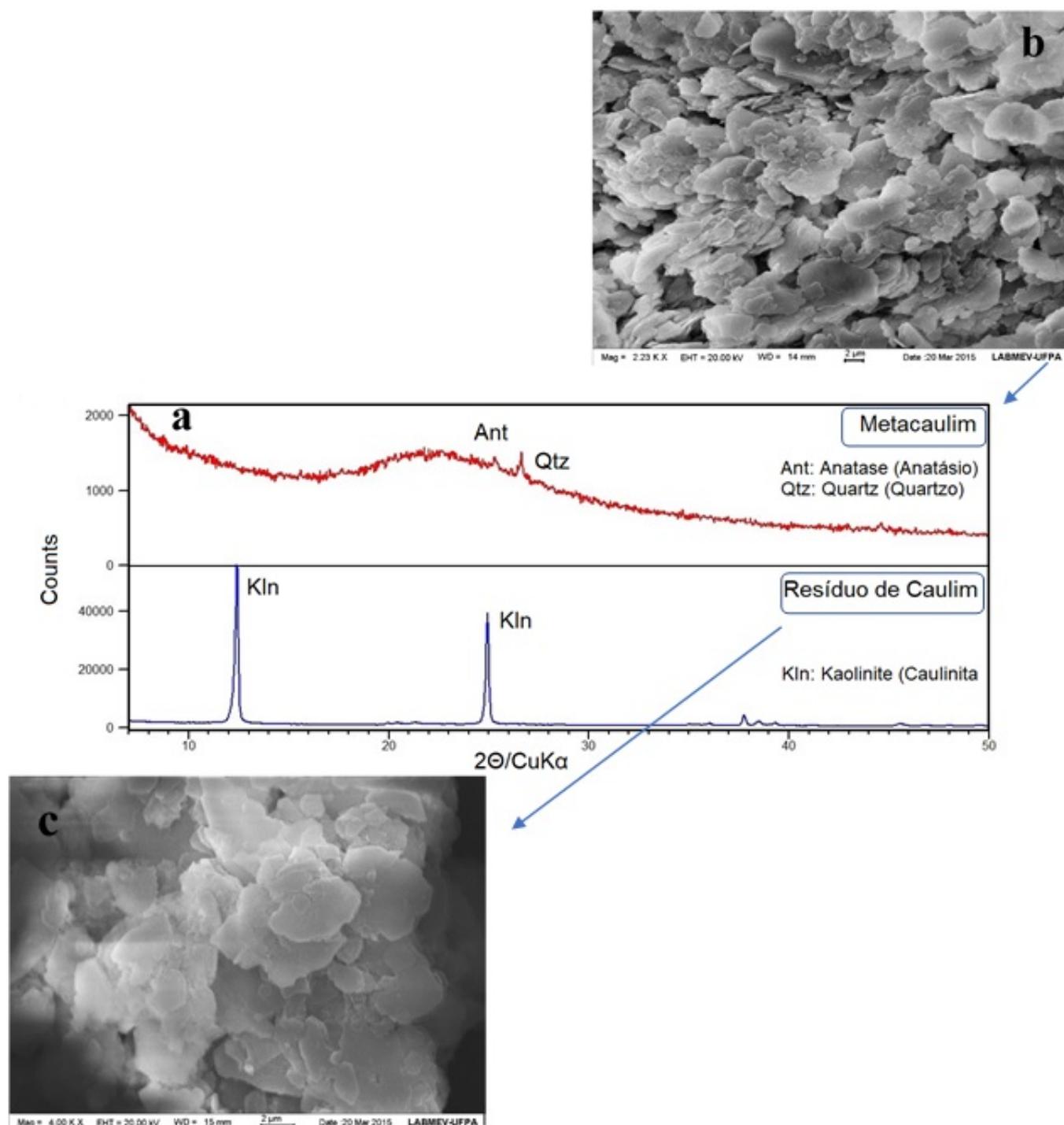


Figura 1 - Difratomogramas de Raios X do resíduo de caulim e de sua transformação em metacaulinita (a) Imagem de MEV do resíduo de caulim (b) e MEV do metacaulim usado no processo (c).

As Figuras 1b e 1c mostram as imagens de MEV do rejeito de caulim e do metacaulim. A caulinita do resíduo de caulim se apresenta em aglomerados de cristais pseudo-hexagonais (Figura 1b), que são característicos da caulinita, confirmando a presença desse argilomineral no material de partida utilizado na síntese nesse trabalho. No metacaulim, (Figura 1c), a morfologia pseudo-hexagonal manteve-se, como

nos trabalhos de (MAIA et al., 2007; 2011; PAZ, 2010; ARAÚJO, 2015; DIAS, 2015).

Os difratogramas de raios X dos produtos de síntese KC-110-12-S1 e KC-110-12-S2 são apresentados na Figura 2. Nesses produtos são observados picos da zeólita A (fase majoritária) e da sodalita. Comparando esse resultado com pesquisas anteriores Maia et al. 2014), verificou-se que a adição de 1 e 2 % de sementes, diminuiu o tempo de cristalização da zeólita A para 12 h. Para o aumento de 2% de sementes, não se observou modificações no produto de síntese em relação a amostra que foi sintetizada com 1%.

Na segunda etapa do trabalho, buscou-se, otimizar o processo de síntese com os primeiros resultados já obtidos. Assim, variou-se os três parâmetros principais no processo de síntese da zeólita A, temperatura, tempo e percentual de semente adicionada, para 94 °C, 24 h e além de 1 e 2%, também 4 e 6% de semente, respectivamente. As fases cristalinas obtidas são observadas nos difratogramas de raios X (Figura 3). Constatou-se que a produção de zeólita A ocorreu de modo satisfatório, além disso, a síntese da mesma aconteceu em temperaturas menores àquela já estudada em outros trabalhos que foi de 110°C (MAIA 2007, 2011; Maia et al. 2007, 2011, 2014, 2015). Assim, provavelmente a adição de sementes permitiu que a cristalização da zeólita A ocorresse em uma temperatura menor. Todas as condições de síntese favoreceram a formação da sodalita, porém zeólita A é a fase predominante, como pode ser observado na Tabela 2, que mostra os resultados da síntese e suas condições. Vale ainda destacar que para o mínimo de quantidade de semente adicionada (1%) a síntese de zeólita A ocorre de maneira satisfatória para essa temperatura de 94°C.

Tabela 2. Processo de síntese das etapas 1 e 2

Etapa	Condições de Síntese				Produto	Fases Identificadas
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Semente de	ZA		
1ª Etapa	110	12	1%		KC-110-12-S1	ZA e SOD
	110	12	2%		KC-110-12-S2	ZA e SOD
2ª Etapa	94	24	1%		KC-94-24-S1	ZA e SOD
	94	24	2%		KC-94-24-S2	ZA e SOD
	94	24	4%		KC-94-24-S4	ZA e SOD
	94	24	6%		KC-94-24-S6	ZA e SOD

Nas condições de tempo 24 h e temperatura 94°C, o aumento da adição de semente na mistura reacional de 1 e 2% para 4 e 6% favoreceu a cristalização da zeólita A, nos produtos correspondentes KC-94-24-S4 e KC-94-24-S6, claramente indicado pelo sensível aumento das intensidades das reflexões de raios X, maiores que para os produtos em que utilizou-se 1 e 2%. Entre os produtos KC-94-24-S4 e KC-94-24-S6 não houve diferenças nas intensidades das reflexões. Esse comportamento também foi verificado entre os produtos KC-94-24-S1 e KC-94-24-S2. Isso mostra que a adição de 4% de semente é o suficiente para otimizar o processo de síntese se zeólita A utilizando o resíduo de caulim do Capim.

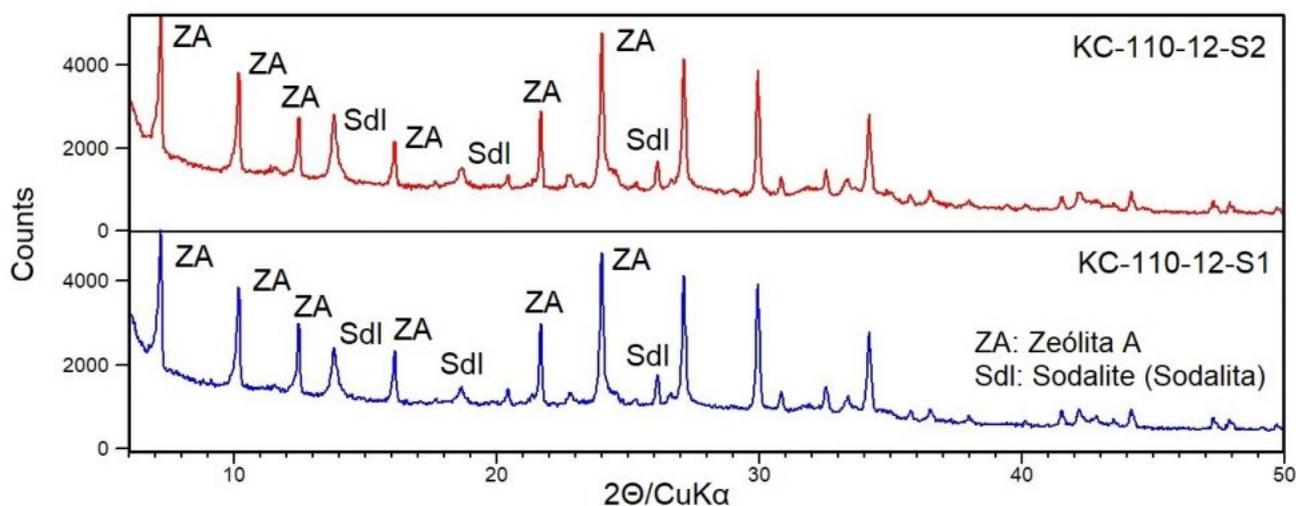


Figura 2 - Difratoformas de raios X dos produtos da síntese zeolítica com adição de 1 e 2% na temperatura de 110°C a 12h.

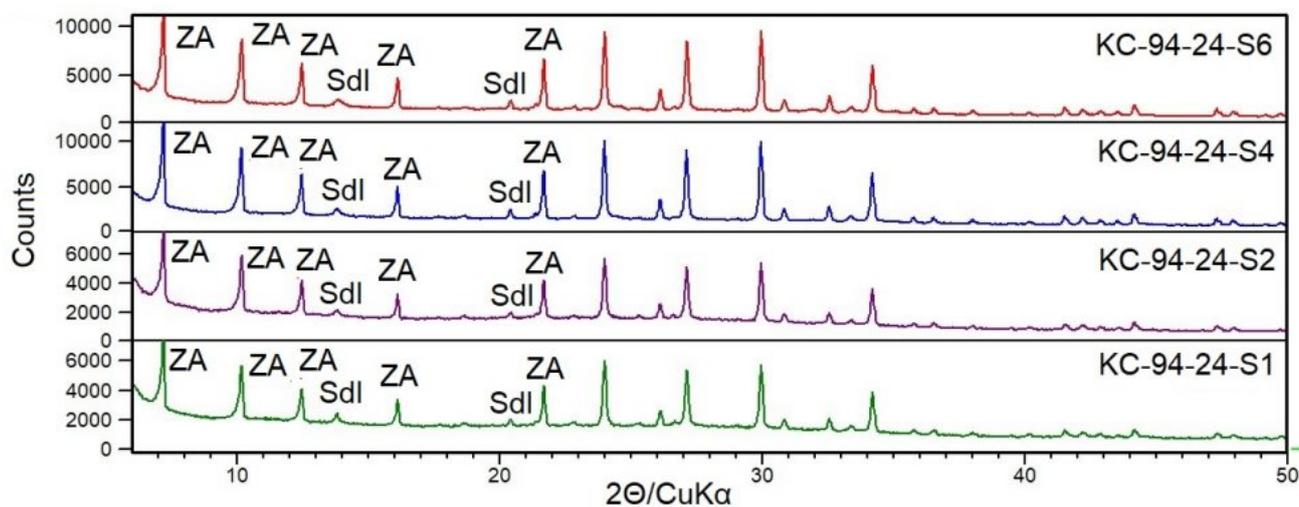


Figura 3 - Difratoforma de Raios-X do produto sintetizados a 94 °C, no tempo de 24h com 1, 2, 4 e 6% de adição de semente.

Entre todas as temperaturas e os tempos utilizados nesse trabalho, verificou-se que não houve significativa variação nos produtos, quando se adicionou 1 e 2% de semente nas temperaturas de 110°C e 94°C e os respectivos tempos de 12 e 24 h. Porém, o aumento da quantidade de semente adicionada de 4 e

6% mostrou grande diferença, para a temperatura de 94°C e 24 h.

No produto KC-94-24-S4 (Figura 4) observou-se o desenvolvimento de cristais cúbicos típicos da zeólita A (BRECK, 1974).

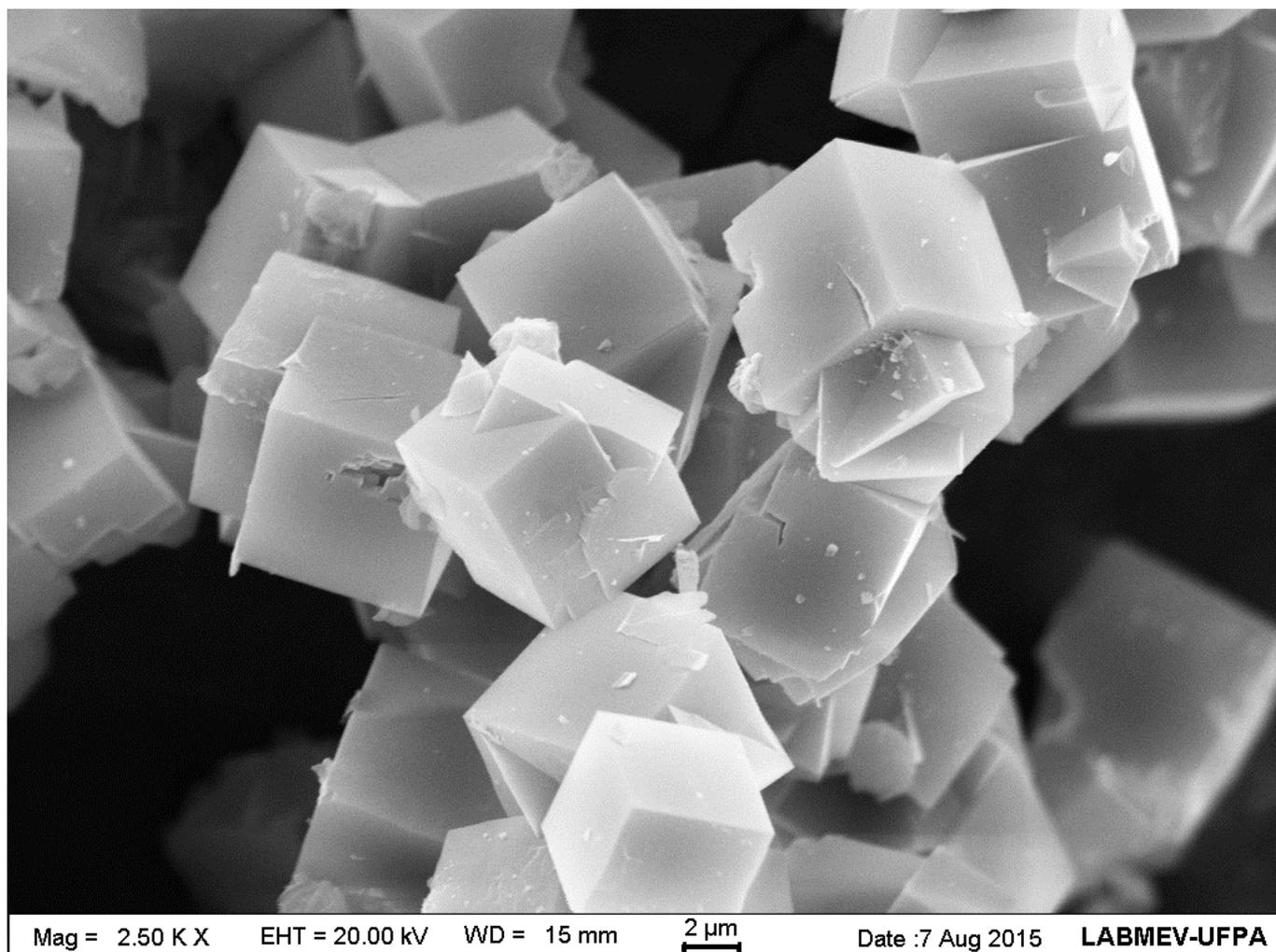


Figura 4 – Cristais cúbicos micrométricos de zeólita A do produto KC-94-24-S4. Imagem de MEV.

## CONCLUSÕES

Como os parâmetros de síntese estudados foram, temperatura, tempo e percentual de semente adicionada na mistura reacional, foi possível sugerir que as condições ótimas para obter zeólita A com elevado grau de ordem estrutural e economia no processo seria: temperatura 94°C, tempo 24h e sementes adicionadas na mistura reacional de 4%.

No entanto, para essa temperatura e tempo (94°C/24h), com 1% de semente, já houve a cristalização da zeólita A.

Em todas as condições de síntese, a sodalita estava presente nos produtos, o que mostra que provavelmente, essa rota de síntese favoreceu sua formação.

## REFERÊNCIAS

- ANGÉLICA, R.S. 2006. Possible uses of kaolin residues and transformed materials from the Amazon region (northern Brazil) for environmental applications. In 7th International Symposium on Environmental Geochemistry, Beijing, China. Supplementary Issue of the Chinese Journal of Geochemistry, 25, p.25.
- ARAÚJO, J. M. 2015. Síntese de sodalita em baixa temperatura a partir de rejeito de caulim. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Industrial), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.
- BARATA, M. S. 2007. Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas). 396p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- BARATA, M. S; DAL MOLIN, D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulínítico das industriais de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. Ambiente Construído, p. 69-78.
- BRECK, D.W. 1974. Zeolitic Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Wiley, New York.
- CUNDY C. S. & COX P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. Chem. Rev, v.103. p 663- 701.
- DIAS, R.N. 2015. O uso de rejeito de caulim na cristalização da zeólita NaA induzida por uma solução de envelhecimento. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Industrial), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.
- FLORES S. M. P.; NEVES R. F. 1997. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. Revista Cerâmica, v. 43, p. 283-284.
- LUZ, A. B. 1994. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral. v.68, 37p, Rio de Janeiro.
- MAIA A. A. B. 2007. Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação como Adsorvente. 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém.
- MAIA, A. A. B. 2007. et al. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. Revista Cerâmica, v. 53, p. 319- 324.
- MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. 2008. Estabilidade Térmica da Zeólita A Sintetizada a partir de um Rejeito de Caulim da Amazônia. Revista Cerâmica, v. 54. p. 345- 350.
- MAIA A. A. B. 2011. Desenvolvimento do Processo de Síntese da Zeólita A e da Sodalita a partir de Rejeitos de Caulim da Amazônia com Aplicações em Adsorção. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências) -

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. 2011. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*. v. 46, p. 127–136.

MAIA, A. A. B., et al. 2014. Use of <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes, *Applied Clay Science*. v.87, p.189-196.

MAIA, A. A. B. et al. 2015. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA. *Applied Clay Science*. v.108, p. 55-60.

MARTELLI, M. C. 2006. Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil.2006. 148 f. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

MÁRTIRES, R. A. C. 2006. Caulim: Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <[www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)> Acessado em:26 jan.2015.

MÁRTIRES, R. A. C. 2008. Caulim: Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <[www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br)> Acessado em: 1 fev.2015.

MARUI, Y.; MATSUOKA, M., J. 2004. On the size of critical nuclei and growth units of zeolite A during phase transformation from aluminosilicate solutions *Engineering Japan*. v.37, p.685.

MENEZES, R. A. 2011. Cinética de obtenção de zeólita 5A a partir de zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro Tecnológico. 63p. (Trabalho de conclusão de curso).

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. 2005. Zeólitas Naturais. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM.

MORAES, M. C. 2008. Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do rio Capim. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém.

PACE, G.G; RENDÓN, A.R; FUENTES, G.R. 2000. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2ª edición, Caracas.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*. v. 33, p.579-583.

RODRIGUES, E. C.; ABREU, A. P, O.; FARIAS, B. M.; MACÊDO, E. N.; SOUSA, J. A. S. 2014. Produção de zeólitas a partir de caulim em sistema agitado com aquecimento a vapor em escala semi-piloto. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, Santa Catarina.

SANTOS, S. C. A. 2011. Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos

métodos estático e dinâmico. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) –Universidade Federal do Pará. Belém.

SENA, R. S. F. 2013. Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da região amazônica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém.

SILVA S. P. 2001. Caulim. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

YAMADA, H. et al. 2005. Micro-cubic glass from pseudomorphism after thermal treatment of ammonium-exchanged zeolite A. Science and Technology of Advanced Materials. v.6, p.394.



[10.31419/ISSN.2594-942X.v62019i1a2DSP](https://doi.org/10.31419/ISSN.2594-942X.v62019i1a2DSP)

---

PDF generated by Kalin's PDF Creation Station