

# PAINEL 5

## Síntese de zeólita A a partir de caulim

**Kleber Café Lins**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Cristina R. A. Hamelmann**

Orientadora, Eng. Química, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio. Sua estrutura é baseada em um extenso arranjo de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , formando um sistema de canais interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água. A fórmula estrutural da zeólita, baseada na célula unitária, pode ser assim representada:



onde  $n$  é a valência do cátion  $M$ ,  $w$  é o número de moléculas de água,  $x + y$  é o número total de tetraedros por célula e  $y/x$  é a relação  $\text{Si}/\text{Al}$ . (1, 2)

As zeólitas podem ser de origem natural ou sintética. São conhecidas cerca de 40 tipos de zeólitas naturais em diversas condições geológicas e mais de 150 sintéticas têm sido produzidas. (3)

As zeólitas são adsorventes de alta seletividade, capazes de separar moléculas por tamanho e/ou polaridade. Reações catalíticas podem ocorrer no interior de suas cavidades,

desempenhando papel mais importante, nessa área, as zeólitas que apresentam poros de maiores tamanho, volume interno e homogeneidade. (1)

A zeólita A, objeto deste estudo, possui célula unitária cúbica e pode ser representada pela seguinte fórmula:



Na sua estrutura, unidades de anéis de quatro tetraedros se unem com anéis de seis tetraedros, produzindo um grande poliedro, conhecido como o octaedro truncado, caixa sodalítica ou caixa  $\beta$ , com 24 tetraedros de centro Si ou Al. A relação  $\text{Si}/\text{Al}$  para a zeólita A é igual a unidade. A união de caixas sodalíticas por quatro de suas faces quadradas com os anéis duplos de quatro tetraedros formam um poliedro, que apresenta uma grande cavidade conhecida como supercaixa  $\alpha$ , com 11,4 Å de diâmetro. Na Figura 1 encontra-se representado o modelo da estrutura da zeólita A. (1)

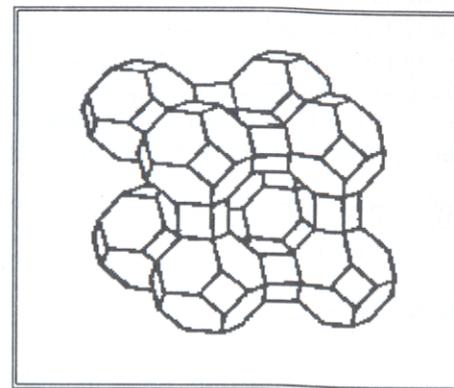
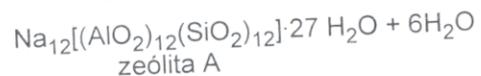
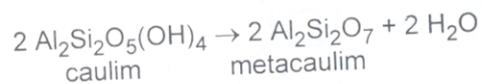


Figura 1. Modelo da estrutura da zeólita A

A troca iônica afeta o diâmetro livre dos canais seja pela diferença de volume dos cátions trocados, seja pela redução do número de cátions presentes. Assim, a nomenclatura usual de zeólitas 3A, 4A, e 5A refere-se ao valor em Å da abertura dos poros respectivamente para zeólitas A de K, Na e Ca. (1)

A zeólita A é considerada como tendo poros pequenos. Sua utilização está relacionada à troca iônica, uma vez que, para processos catalíticos é bastante reduzido o número de compostos cujas moléculas têm tamanho suficientemente pequeno para atravessar seus canais. (2) Sua aplicação mais importante têm sido nas formulações de detergentes em substituição aos tripolifosfatos. Outras aplicações tem sido no tratamento de resíduos industriais e agrícolas, na remoção de metais pesados e nitrogênio amoniacal; no tratamento de rejeitos radioativos, fertilizantes e como suplemento alimentar animal. (3)

São dois os processos de síntese de zeólitas: a partir de hidrogéis de aluminossilicatos e a partir de argilas. Nesse segundo processo a argila mais utilizada tem sido o caulim devido ao seu baixo custo, abundância na natureza e, principalmente, por conter teores de sílica e alumina na razão molar ideal para a síntese de zeólita A, *i.e.*,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  compreendida entre 1,8 e 2,3. É geralmente necessário uma etapa de ativação do caulim por calcinação em temperatura na faixa de 500 a 900°C, com destruição de sua estrutura cristalina e formação de um produto amorfo, o metacaulim. Este material é então tratado com solução cáustica por algumas horas na temperatura de 90 a 110°C. A obtenção de zeólita A a partir de caulim pode ser representada pelas equações a seguir: (7)



## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a etapa de calcinação do caulim, a influência da temperatura e do tempo de reação, na síntese de zeólita A. O interesse do caulim, nesse processo,

deve-se à sua abundância no país e à busca de novos usos para o mesmo.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, utilizou-se o caulim da região de Mar de Espanha - MG. A amostra foi submetida a um beneficiamento (peneiramento a úmido), e a fração > 44  $\mu\text{m}$  foi descartada (desareamento). A fração utilizada < 44  $\mu\text{m}$  (fração fina) representava, em média, 45% da massa da amostra inicial e nela foram identificados os minerais caulinita, gibbsita, quartzo e moscovita por difratometria de raios X (DRX). Na Tabela 1 são apresentados os resultados da análise química da amostra < 44 $\mu\text{m}$ .

Tabela 1 - Composição química da fração fina (< 44  $\mu\text{m}$ ) do caulim de Mar de Espanha. (%p/p)

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
39,0	41,3	1,51	0,41	0,28	0,04

Foi realizada uma análise termodiferencial e termogravimétrica (DTA-TG) em uma amostra da fração fina. O material foi aquecido a uma taxa constante de 10°C/min., a partir da temperatura ambiente até 1200°C.

Na calcinação as amostras foram colocadas em mufla, previamente aquecida, variando-se a temperatura e o tempo de calcinação. As temperaturas utilizadas foram 500°C, 650°C, 790°C, 870°C e 975°C. O tempo de calcinação variou de 30 min a 2,5 h, com intervalos de 30 min.

A etapa de cristalização foi realizada em erlenmeyer, com agitação magnética, por uma hora na temperatura de 100°C (refluxo). O produto foi filtrado após resfriado em funil de Büchner e lavado com água destilada até a solução filtrada alcançar pH = 10.

Foram utilizadas as relações molares dos reagentes encontradas na literatura e apresentadas na Tabela 2. (5)

**Tabela 2 - Razões molares de acordo com o tipo de zeólita**  
 (\*) Valor escolhido nesse trabalho

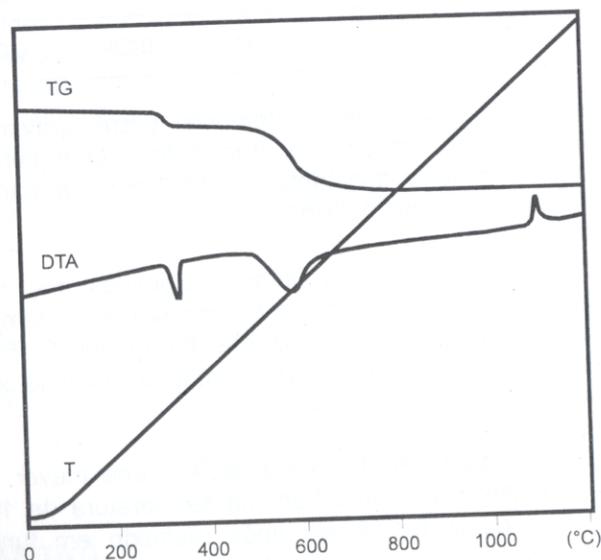
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
A	1,75 - 2,0	1,2 - 1,4	30 - 100
A(*)	1,6	1,3	50

Os constituintes mineralógicos dos produtos obtidos após a cristalização foram determinados por DRX.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### Análise térmica

A análise térmica DTA-TG da fração fina (< 44 µm) do caulim de Mar de Espanha está representada na Figura 2.



**Figura 2 - Análise térmica do caulim de M.E. (fração < 44 µm).**  
 TG = análise termogravimétrica; DTA = análise termodiferencial;  
 T = temperatura (°C).

Na figura 2 pode-se observar, na curva de TG, uma perda de massa ocorrida na amostra pelo aquecimento até 100°C relacionada à água adsorvida na superfície (umidade). Na curva de DTA aparece um primeiro pico endotérmico na temperatura de aproximadamente 350°C. Este refere-se provavelmente à reação de desidroxilação da gibbsita com uma perda de massa de 4%, uma vez que nos difratogramas de raios X ocorrem picos relacionados a esse mineral.

A conversão de caulinita para metacaulinita é evidenciada pela presença de um pico endotérmico intenso na curva de DTA na faixa de temperatura de 500 a 650°C. Esse pico refere-se à reação de desidroxilação da caulinita, com uma perda de massa em torno de 12% e a formação da metacaulinita amorfa. A perda de massa total ocorrida na amostra na análise térmica foi de 15,37%, estando de acordo com os valores de 15 a 17% observados nos ensaios de calcinação.

A 1100°C aparece na curva de DTA um pico exotérmico de intensidade média que pode ser relacionado à nucleação da mulita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>).

##### Difração de raios X

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos na análise de DRX dos produtos obtidos nos ensaios de cristalização.

**Tabela 3 - Resultados da análise de DRX**

tempo (h)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Temp.(°C)					
500	HS ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc
650	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA Qz	ZA Qz Mc
790	ZA Qz Mc	ZA Qz Mc	ZA tr. Qz Mc	Qz Mc	Qz Mc
870	Qz Mc	Qz Mc	Qz Mc	Qz	Qz
975	Qz MI	Qz MI	Qz MI	Qz MI	Qz MI

HS = hidroxissodalita; ZA = zeólita A; Qz = quartzo; Mc = moscovita; MI = mulita.

Na temperatura de 500°C começa a ocorrer a reação de conversão da caulinita para metacaulinita, conforme visto na análise térmica desse material. O resultado de DRX do produto obtido no ensaio, com duração de 30 min, mostra que a reação foi apenas parcial, uma vez que é observada a presença de hidroxissodalita (HS). A HS é o produto de reação esperado da cristalização de material não calcinado, onde a estrutura cristalina da caulinita não foi destruída (7). Nos ensaios com tempo de aquecimento maiores, a partir de 1 h, não é observada a presença da HS nos produtos finais, somente a zeólita A é formada e as impurezas quartzo e moscovita permanecem.

Em 650°C a zeólita A aparece nos produtos de reação em toda a faixa estudada. Comparando os difratogramas obtidos nas duas temperaturas 500 e 650°C, observa-se que nesta última o picos referentes à zeólita A estão mais bem definidos e mais intensos em comparação aos de quartzo, sugerindo uma melhor conversão em zeólita A nessa temperatura.

Murat e colaboradores (5) sugerem em seu trabalho a ocorrência de uma temperatura ótima de calcinação da caulinita, onde a metacaulinita formada seria mais reativa na cristalização para zeólita A. Este valor estaria relacionado à cristalinidade e impurezas presentes, principalmente com o teor de ferro. Nos ensaios a 790°C, observou-se que os picos relativos à zeólita A eram menos intensos dos que os obtidos a 650°C, diminuindo em intensidade com o aumento do tempo de cristalização, até desaparecerem a partir de 2 h de ensaio. Este fato sugere a ocorrência de uma metacaulinita de baixa reatividade nessa temperatura.

Em 870°C não foi possível a formação de zeólita A a partir da metacaulinita, provavelmente devido a sua baixa reatividade, conforme discutido acima. Nessa temperatura, ocorreu também o desaparecimento da moscovita nos ensaios a partir de 2 h de duração.

A mulita começa a aparecer nos ensaios conduzidos na temperatura de 975°C, embora abaixo da temperatura prevista para seu aparecimento pela análise térmica do material de partida.

## 5. CONCLUSÕES

No estudo da etapa de calcinação do caulim, na síntese de zeólita A, a melhor conversão foi obtida à temperatura de 650°C e tempo de 1 hora.

O processo foi acompanhado por difração de raios X (DRX) dos produtos obtidos após cristalização. A 500°C houve formação de zeólita A, mas pela intensidade dos picos de DRX a conversão foi baixa. Hidroxissodalita, um feldspatóide normalmente obtido na síntese de material não calcinado, foi obtido apenas no ensaio com tempo de calcinação de 30 min nessa temperatura. Foi observado um aumento de conversão em zeólita A a 650°C, porém a conversão volta a baixar em 790°C devido provavelmente à baixa reatividade do material calcinado. Em 975°C houve o aparecimento de mulita no produto final, embora abaixo da temperatura de 1100°C, prevista pela análise térmica.

## BIBLIOGRAFIA

1. BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York, John Wiley & Sons Inc., 1974, 771 p.
2. CLIFTON, R. A., Natural and Synthetic Zeolites. Bureau of Mines Information Circular. n. 9140, 1987, 21 p.
3. HARBEN, P. W., The Industrial Minerals HandyBook 2nd Edition. Warwick, Warwick Printing Company Limited, 1995, p. 200-203.
4. CLARKE, G., Zeolites: Take off for the Tuff Guys. Industrial Minerals, 1980, 149, p. 21-32.
5. MURAT et al, Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. Clay Minerals, 1992, 27, p. 119-130.
6. LUZ, A. B. da, Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1993, 37 p. (Série Tecnologia Mineral, 68).
7. PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. e PETROQUÍMICA DO NORDESTE S. A., R. E. Roncolato e E. F. S. Aguiar, Processo de preparação de zeólita 3A, BR n.PI 8704858--2. 22 set 1987; 30 mai 1995.
8. TODOR, D. N., Thermal Analysis of Minerals. Kent, Abacus Press, 1976, 255 p.

# PAINEL 6

## *Precipitação e Caracterização de Oxalatos de Gadolínio e Érbio a partir dos sistemas $GdCl_3$ e $ErCl_3-HCl$ -Ionquest (1 M) em querosene*

**Leonardo de Almeida Magalhães**  
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**  
Orientador, Eng. Químico, M.Sc.

### 1. INTRODUÇÃO

A aplicação industrial do gadolínio e érbio está bem estabelecida em escala mundial. É de conhecimento a sua utilização, respectivamente, como elemento de liga de aços especiais (proteção contra corrosão e absorção de hidrogênio), em tubos de aparelhos de raios X, em circuitos de memória de computadores (*bubbles*) e como controlador de reações nucleares (captor de neutrons); enquanto que o érbio participa como corante de vidros especiais, na produção de fibras ópticas, na fabricação de lâmpadas especiais e de lasers (1, 2).

Em alguns casos são necessárias partículas muito finas (tamanho da ordem do sub-micron), enquanto que em outros casos admite-se a possibilidade de obtenção de partículas mais grosseiras (da ordem de vários microns) como função de suas aplicações específicas. Variadas técnicas têm sido empregadas para atender a esses requisitos, incluindo-se dentre elas, a precipitação de óxidos, hidróxidos, oxalatos ou carbonatos a