

Síntese de Zeólitas

Airton Melgaço Lima
Bolsista de Inic. Científica, Eng.
Química, UERJ

José Ary Loureiro Borges
Orientador, Engº Químico, M.Sc.

PAINEL 3

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um processo de obtenção de zeólitas dos tipos A e X, a partir de caulim, para a aplicação em segmentos industriais ligados ao meio ambiente.

Zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (normalmente de sódio ou cálcio), que se caracterizam por possuírem uma estrutura cristalina com grande volume de "vazios", que lhe confere uma elevada superfície específica e baixa densidade (1). Outro fator importante é a estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada (as zeólitas têm elevado índice de hidratação) (2).

Outras propriedades importantes são:

a) troca iônica, adsorção de gases, vapores e outros materiais;

b) propriedades catalíticas e peneiras moleculares.

A capacidade de troca catiônica é função da relação silício/alumínio, bem como da quantidade de cátions disponíveis para a troca. Essa propriedade permite à zeólita reter metais pesados (Pb, Hg, Zn, etc.), substituindo-os no meio por um metal alcalino ou alcalino-terroso (não poluente).

A propriedade de adsorção está ligada ao fato de a estrutura cristalina possuir cavidades e ao efeito de cargas gerado pelos íons presentes. Tais características de adsorção e de troca iônica criam, também, uma propriedade catalítica, que é a mais explorada nas zeólitas sintéticas.

O peneiramento molecular está ligado ao fato de as zeólitas reterem moléculas menores e rejeitar as maiores, proporcionando assim uma seleção molecular. A seleção pode ser levada a efeito através do controle nas dimensões dos poros, objeto de investigação no estudo de síntese desse material.

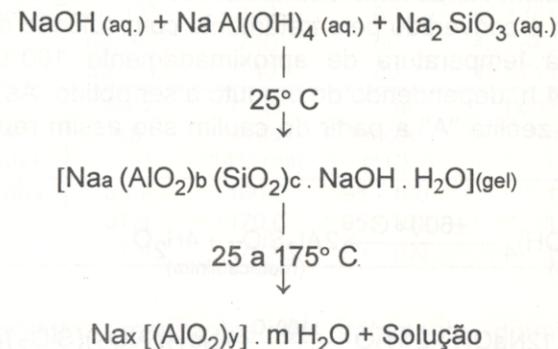
2. MATERIAIS E MÉTODOS

Atualmente dois processos são utilizados comercialmente para a produção de zeólitas sintéticas (3):

- processo Hidrogel - com formação e cristalização de um hidrogel aluminossilicatado;
- conversão de argilo-minerais - cristalização de caulim calcinado.

O processo Hidrogel foi o primeiro a ser utilizado comercialmente para a obtenção de zeólitas sintéticas, baseado em síntese de laboratório usando hidrogéis amorfos. Géis típicos são preparados a partir de soluções aquosas de reagentes, tais como aluminato de sódio, hidróxido de sódio e silicato de sódio e, também, outros reagentes, incluindo alumina tri-hidratada, sílica coloidal e ácido silícico para assegurar as relações molares de sódio/silício e alumínio/silício na molécula a ser obtida (3, 4).

A representação esquemática da preparação do gel e a cristalização do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser dada pelas seguintes equações (3, 4):



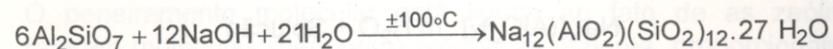
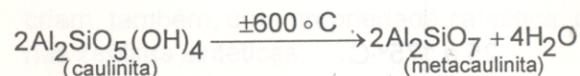
Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são (5, 6):

- temperatura e tempo de cristalização;
- relação sílica/alumina na mistura de reação;
- tipo de cátion presente.

O processo de conversão de caulim para obtenção de zeólitas sintéticas desperta maior interesse no presente estudo. Esse processo requer como matéria-prima um caulim de alta qualidade e de baixo custo (7). O tratamento do caulim bruto para a eliminação de impurezas, principalmente o ferro, consiste, basicamente, das seguintes etapas(8):

- beneficiamento hidrofísico para a retirada da fração + $17\mu\text{m}$ que constitui-se, basicamente, de quartzo (areia), micas e feldspatos;
- branqueamento físico e/ou químico com o uso de separadores magnéticos e/ou insumos químicos (Zn , SO_2 e H_2SO_4) para a eliminação do ferro.

Depois de purificada a matéria-prima, inicia-se o processo de síntese da zeólita, que consiste, numa primeira etapa, na desidratação do caulim por calcinação, na presença de ar, com temperatura e tempo de calcinação controlados, dando formação ao metacaulim. As zeólitas são formadas sem "aglutinantes", e o metacaulim é convertido pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio à temperatura de aproximadamente 100°C e tempo superior a 4 h, dependendo do produto a ser obtido. As reações de síntese da zeólita "A" a partir do caulim são assim representadas (3, 4):



O método utilizado para a obtenção da zeólita foi o de conversão de caulim. A partir do procedimento descrito, realizaram-se ensaios preliminares com caulins de três regiões: Mar de Espanha, Sete Lagoas e Rio Capim.

Um importante fator associado a esse processo consiste na relação caulim/soda cáustica, que deve ser de 100 g de caulim para 433 mL de soda 14%. Na filtração, após o tratamento químico, a torta deve ser lavada com água deionizada até que o filtrado saia com pH igual a 10,0.

3. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos na calcinação do caulim e no tratamento químico do produto calcinado estão ilustrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos na utilização do caulim e tratamento químico do mesmo para obtenção da zeólita, como produto final.

Caulim (Procedência)	caulim (g)	T de calc. (° C)	t de calc. (min.)	caulim calc. (g)	perda de massa (%)
Mar de Espanha	50,0020	740	60	41,1781	17,65
Sete Lagoas	50,0055	740	60	42,7847	14,44
Rio Capim	50,0011	740	60	42,8711	14,26

Caulim calcinado (Procedência)	Massa (g)	V. de soda 14% (ml)	T. da reação (° C)	t de reação (min.)
Mar de Espanha	35,7	160,0	95 - 100	120
Sete Lagoas	37,8	170,0	95 - 100	120
Rio Capim	37,9	172,0	95 - 100	120

Os três produtos resultantes do tratamento químico foram submetidos à análise de raios-X para sua caracterização. Segundo essa análise, apenas o produto oriundo do caulim de Sete Lagoas confirmou ser uma zeólita.

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

As zeólitas sintéticas possuem uma infinidade de campos de aplicação, em diversos segmentos produtivos, tais como: fabricação de detergentes (9), alimentos, catalisadores (inclusive para craqueamento de petróleo), purificação de gases, medicamentos, agricultura, entre outros (10, 11). Mas o objeto da pesquisa visa sua aplicação nas áreas ligadas ao meio ambiente, como:

- a) remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes minero-metalúrgicos;
- b) tratamento de esgotos domésticos;
- c) uso em detergentes de lavanderia em regiões de água dura (9);
- d) remoção de nitratos contidos em urinas de animais (áreas de criação confinada), visando evitar a contaminação de lençóis freáticos;

- e) abrandamento de águas industriais e domésticas;
- f) purificação de gases industriais (adsorção de CO₂, SO₂ ...);
- g) adsorção de vapores de mercúrio em capelas queimadoras de amálgamas (11).

O desenvolvimento de uma zeólita a partir do caulim calcinado pode ser um caminho economicamente viável para a substituição das zeólitas naturais (que são importadas) utilizadas com essas finalidades.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que, para a obtenção de uma zeólita, é necessário que o caulim contenha o mínimo de impurezas, entre outras, o ferro, ou seja, que ele possua alvura elevada o que não se tinha com o caulim de Mar de Espanha (alvura ~ 75%). E, ainda, que a matéria-prima esteja bem desagregada antes da calcinação, pois o que ocorreu com o caulim de Rio Capim (alv. = 91,6%) foi uma sinterização dos grãos, formando massas consistentes que não sofreram um tratamento químico adequado, pois seus interiores não tiveram contato com o meio para que a reação ocorresse. Quanto ao caulim de Sete Lagoas (alv. = 93,1%), este atendia a todas essas necessidades, o que propiciou que tais resultados fossem alcançados.

Em função desses resultados, foi elaborado um programa de trabalho para avaliar os seguintes parâmetros:

- a) temperatura e duração do tratamento térmico;
- b) concentração de soda e duração do tratamento químico;
- c) caracterização do produto.

BIBLIOGRAFIA

1. CLARKE, G.; Zeolites: Take off for the Tuff Guys; *Industrial Minerals*, p.21-32, Feb.1980.
2. LUZ, A. B. da; Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Relatório Interno - CETEM, 1993.
3. OLIVEIRA, K. D. and MUNIZ, L. R.; Zeólitas: Síntese e Fabricação. Departamento de Engenharia Química - EPUSP, São Paulo, 1989.
4. The Economics of Zeolites [s.l.]: Roskil Information Services, p. 23-68, 1990.
5. CARDOSO, D.; Catálise sobre Zeólitas com Seletividade de Forma; Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos, 1992.
6. EYDE, T. H. and SHELTON, V.; Zeolites. *Mining Engineering*, p. 618-619, Jun. 1991
7. MURAT et al.; Syntese of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite: some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, v. 27 , p. 119-130, 1992
8. MARINOV, M.; NISHKOV, I.; MALEEV, M.; CHOPARINOV, C. and POPOV, A.; Method for Leaching of Iron from Kaolin - The Raw Material for Production of Synthetic Zeolite A. Institute of Mining and Metallurgy, Canada, 1988.
9. HARRIES, K.; Mineral in detergents forever blowing bubbles. *Industrial Minerals*, p. 37-49, Nov. 1992.
10. EYDE, T. H.; Zeolites. *Mining Engineering*, p. 578-579, Junho. 1992.
11. RODRIGUES, S. and SANTOS, P. S.; Zeólitas e seus Usos Industriais. EPUSP, São Paulo, 1984. Tese de Doutorado.