

# Reaproveitamento do rejeito de caulim, de Junco do Seridó-PB, na síntese de zeólitas

Marcelo Rodrigues do Nascimento <sup>[1]</sup>, Alécio Marlon Pereira Diniz <sup>[2]</sup>, Mateus Herculano Pereira de Oliveira Araújo <sup>[3]</sup>

[1] marceloquimica@gmail.com. Instituto Federal da Paraíba, Rua Tranquilino Coelho Lemos, 671 – Jardim Dinâmérica, CEP: 58432-300, Campina Grande, PB, Brasil; [2] aleciog3@hotmail.com; [3] mateusherculano1993@hotmail.com. Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia - UAMG, Universidade Federal de Campina Grande. Av. Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – Campina Grande, PB – Brasil

## RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor de caulim do mundo e, junto com os Estados Unidos, detêm mais de 80% de reserva mundial de caulim de valor econômico. Caulim é uma argila, constituído basicamente de caulinita,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , usada em diversas aplicações industriais. Nos Estados da Paraíba e Rio Grande Norte, as indústrias de processamento de caulim fazem parte de um setor econômico importante, no entanto, geram uma grande quantidade de resíduos, que são fonte de contaminação e poluição do ambiente. Aproximadamente 40 zeólitas naturais têm sido caracterizadas, mas na busca de novos materiais, mais de 150 estruturas sintéticas têm sido desenvolvidas. Por muitos anos as zeólitas têm sido úteis para troca iônica seletiva e peneiras moleculares para separar moléculas de diferentes tamanhos e formatos. Recentemente, as pesquisas têm focado os estudos na produção de zeólitas catalíticas. O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese de zeólitas a partir do rejeito de caulim coletados de diferentes pontos nos Municípios de Junco do Seridó-PB e Equador-RN. As amostras devidamente secas e pesadas foram submetidas ao quarteamento, peneiramento e em seguida analisadas, quanto à distribuição granulométrica. Para a obtenção das zeólitas desejadas, utilizou-se um processo hidrotermal de baixo custo. Os materiais sintetizados, bem como o rejeito caulinitico, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

**Palavras-chave:** resíduos, caulim, reaproveitamento, caracterização, Junco do Seridó-PB, Equador-RN.

## ABSTRACT

*Brazil is the third largest kaolin producer, and along with the United States, it holds more than 80% of economic valuable kaolin reserves of the world. Kaolin is clay, composed primarily of kaolinite, used in several industrial applications. The miner and processing industries of kaolin are an important economic sector in Paraíba and Rio Grande do Norte states. However, they generate a large amount of wastes, which are sources of contamination and pollution of environment. Approximately 40 natural zeolites have been characterized, but in the search for new materials, more than 150 synthetic structures have been developed. For many years the zeolites have been useful for selective ion exchange and molecular sieves to separate molecules of different sizes and shapes. Recently, the research has focused on studies of catalytic zeolites. This work has as aim the synthesis of zeolites from kaolin tailings collected from different points in the Junco do Seridó-PB and Equador-RN towns. The samples were submitted to quartering, sifting and then analyzed with respect to particle size distribution. The zeolitic phase was prepared using a hydrothermal process (low cost method of synthesis). The synthesized materials, as well as the caulinitic tailings were characterized by x-ray diffraction (DRX) and in infrared spectroscopy (FTIR).*

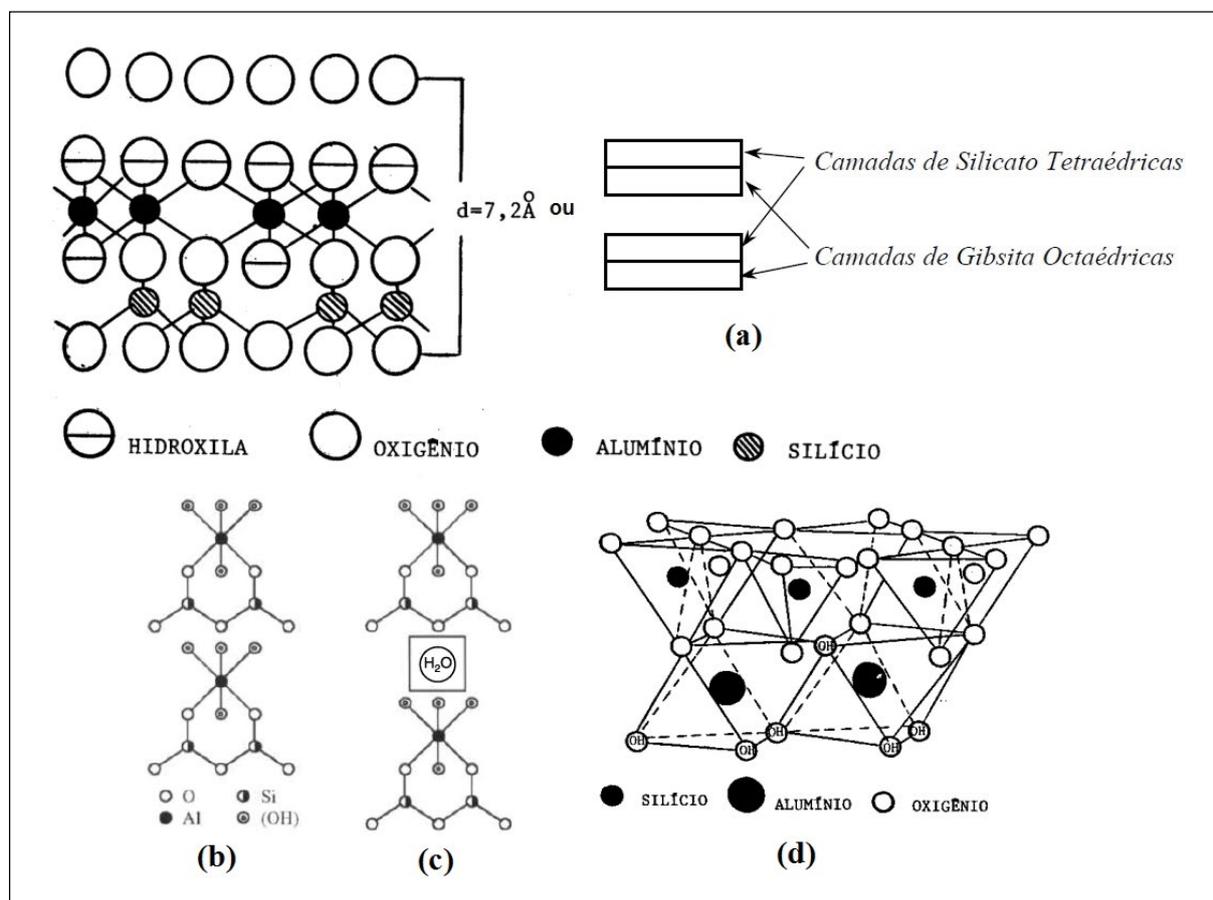
**Keywords:** waste, kaolin, characterization, Junco do Seridó-PB, Equador-RN.

## 1 Introdução

O Caulim é muito utilizado em diversos ramos da indústria e constitui uma das matérias-primas básicas na fabricação de esmaltes cerâmicos a partir de fritas. Apresenta-se na natureza como uma rocha de cor branca ou rosada derivada de alterações de outros minerais, como o feldspato. É fundamentalmente composto pelo argilomineral caulinita, silicato da família dos filossilicatos. A caulinita possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de Si e oxigênio e uma folha de octaedros de gipsita, com espaçamento basal de aproximadamente 7,0 Å, de fórmula mineralógica  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . A estrutura mais comum da caulinita é mostrada na Figura 1. Entretanto, na sua composição, também podem estar presentes mais de um

tipo de estrutura de silicato de alumínio hidratado, tais como: haloisita, nacrita e dicrita. A haloisita tem uma estrutura cristalina semelhante à da caulinita, mas as camadas sucessivas estão deslocadas de frações pequenas das dimensões da célula unitária, mais ou menos ao acaso, ao longo das direções horizontais dos eixos *a* e *b*. Existem duas formas de haloisita: uma forma de maior hidratação, em que uma camada monomolecular de água separa as camadas estruturais, e uma forma de menor hidratação, que não possui essa camada de água. Embora com composições químicas muito semelhantes, existe uma diferença na morfologia entre as partículas de caulinita e as de haloisita: a caulinita aparece como partículas lamelares de perfil hexagonal ou irregular, enquanto haloisita pode aparecer como tubos ou cilindros (MENEZES *et al.*, 2007).

**Figura 1** – Estrutura em camadas da argila caulinita, (b) A mesma estrutura mostrada em (a), mas enfatizando as ligações dos íons  $Al^{3+}$  (c) Mesmo que (b), mas hidratada e (d) célula unitária



Fonte: Gonçalves, 2003.

Ao estudar a natureza das partículas, Gonçalves (2003, p.5) demonstrou que o Brasil tem extensos depósitos de caulins residuais constituídos por haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$  ou por misturas de haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$  e caulinita, muito puras e de baixo teor de ferro. De acordo com a ocorrência, os caulins são classificados em caulins residuais (primários) e caulins sedimentares (secundários). Os caulins residuais são formados a partir de ação do intemperismo ou da hidrotermia sobre rochas, apresentando baixa resistência mecânica a cru, baixa plasticidade, morfologia lamelar. Os caulins sedimentares resultam do transporte, deposição e purificação de caulins residuais ou argilas caulínicas por meio de correntes de água doce e matéria orgânica. Esta diferença na origem geológica confere aos caulins propriedades distintas. O caulim residual é geralmente constituído por quartzo, mica moscovita e caulinita bem cristalizada.

Os caulins sedimentares são geralmente constituídos de caulinita com baixo grau de cristalinidade e baixo teor de mica e de quartzo, além de 1% a 2% de dióxido de titânio. Suas principais características são granulometria fina, boa plasticidade e boa resistência mecânica a cru. Estes caulins são encontrados, por exemplo, na Geórgia e Estados Unidos. O Brasil possui extensos depósitos de caulins residuais distribuídos em quase todos os estados brasileiros. Os depósitos mais importantes encontram-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte e são utilizados, em geral, na fabricação de azulejos e de papel. Os caulins, na forma natural ou bruta, além de possuírem uma grande quantidade de caulinita, também possuem misturas de haloisita com outros minerais, como os compostos de ferro, manganês, feldspatos e micas. Entretanto, apresenta baixos percentuais em peso de material argiloso que, após o beneficiamento pode aumentar até 90 % em peso. O beneficiamento, do caulim, que se dá principalmente pelas operações de moagem e lavagem, além de enriquecê-lo em argilominerais, também possibilita a obtenção de um tamanho de partícula especificado para um processo em particular, fazendo-se, por exemplo, classificação granulométrica em via úmida. Como o tamanho das partículas destes minerais argilosos é muito pequeno, da ordem de microns, a retirada de frações grosseiras está relacionada com o próprio enriquecimento do caulim, em mineral argiloso. As frações grosseiras retiradas durante o beneficiamento são constituídas principalmente por quartzo e feldspato. Desta forma, o caulim após ser lavado sobre peneiras finíssimas

(ABNT 325), a parte fina passante é rica em caulinita e o resíduo retido é rico em quartzo e feldspato (LUZ e CHAVES, 2000).

As principais indústrias mineradoras de caulim na região nordeste estão instaladas na região da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó, localizadas nos municípios do Equador (RN) e Junco do Seridó (PB). Essas mineradoras perdem em torno de 50% de caulim durante o beneficiamento. Isso é causado principalmente pela ineficiência dos processos de cominuição e classificação das usinas de tratamento de minérios (LEITE *et al.*, 2007).

Pode-se afirmar que o caulim da Província Pegmatítica de Borborema do Seridó é de origem primária, essencialmente caulínico, e encontra-se associado aos minerais quartzo, feldspato e muscovita (REZENDE, 2007). O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese de zeólitas a partir do rejeito de caulim.

## 1.1 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (FALCÃO e PAIVA, 2007). Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa.

Sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro das cavidades das zeólitas (RABO, 1976). Só podem entrar ou sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual depende da estrutura zeolítica em questão. Dessa forma, elas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de suas cavidades em zeólitas de cavidade extragrande ( $q > 9\text{Å}$ ), zeólitas de cavidade grande ( $6\text{Å} < q < 9\text{Å}$ ), de cavidade média ( $5\text{Å} < q < 6\text{Å}$ ) e de cavidade pequena ( $3\text{Å} < q < 5\text{Å}$ ), dependendo do acesso ao interior dos mesmos, que ocorre por anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente (GIANETTO *et al.*, 2000). A fórmula geral da composição da zeólita é:  $\text{M} x/n [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , onde o cátion M de valência n neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato.

As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados como, por exemplo, resíduos de

indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. As zeólitas podem ser do tipo X ou Y, mas possuem a mesma estrutura (Figura 2), a diferença está na relação Si/Al. A zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5; enquanto que a zeólita Y tem relação Si/Al maior que 1,5.

Em 1962, a Mobil Oil Corporation introduziu a utilização da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras como componente do catalisador de craqueamento. Ao longo da década de 70, a zeólita Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas. A partir dos anos 80, estudos visando a síntese de uma nova geração de peneiras moleculares tiveram grande impulso, tais como os silicoaluminofosfatos (SAPOs), os aluminofosfatos metálicos (MAPOs) e a família das peneiras moleculares MCM. Esses materiais e seus derivados mostraram-se catalisadores ativos e altamente seletivos nos processos de química fina (HOLMES, 1997).

Atualmente, muitos estudos estão sendo desenvolvidos para testar o uso e o potencial de diferentes zeólitas sintetizadas a partir dos mais variados materiais, usando-as como adsorvedores, catalisadores entre outras aplicações. As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Estas também podem ser aplicadas em processos de hidrocrackeamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica e inorgânica (VAN GRIEKEN *et al.*, 2000).

### 1. 1. 1 Propriedades das zeólitas

- Troca Iônica

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. É a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações

químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons  $H_3O^+$  com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação, ou seja, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

A propriedade de troca catiônica é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca (LUZ, 1994). Pode também ser influenciada por outras variáveis, como: a concentração e o ânion associado ao cátion em solução; o pH e a temperatura da solução e a estrutura cristalina da zeólita.

- Peneira Molecular

Os sólidos microporosos são materiais de grande interesse em catálise e como peneiras moleculares, devido à alta capacidade adsorvente, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. Os materiais usualmente utilizados como peneiras moleculares são o carvão ativo, as argilas ativadas, a sílica-gel, entre outros tantos. As zeólitas também são utilizadas para tal finalidade, tendo elas um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar cavidades com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de cavidades. Além da vantagem citada acima, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro da mesma. A quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura (GIANETTO *et al.*, 2000).

- Catalisador

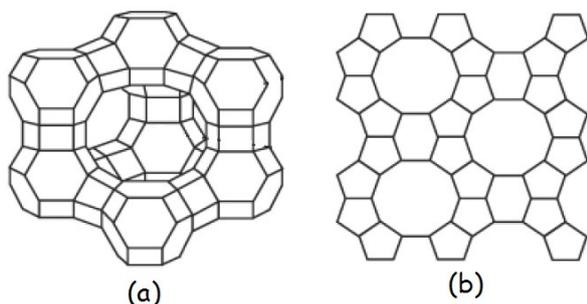
A propriedade catalítica está relacionada, principalmente, com: as superfícies ativas da estrutura das zeólitas; o sistema interno de passagens e vazios; o tamanho das cavidades internas; a propriedade de troca catiônica. Isto leva a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro do sistema de microporos (NAGY *et al.*, 1998).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais.

Zeólitas possuem: (i) alta área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

A variação do tamanho das cavidades tem como funcionalidade catalítica a criação da seletividade de reagentes e produtos via peneira molecular. Mas nem todas as zeólitas apresentam essa propriedade. Pode-se ter diferentes tipos de catálise por seleção de forma, como pode ser visto na Figura 02.

**Figura 2** – (a) Estruturas da Zeólita X e Y e (b) da Zeólita ZSM-5

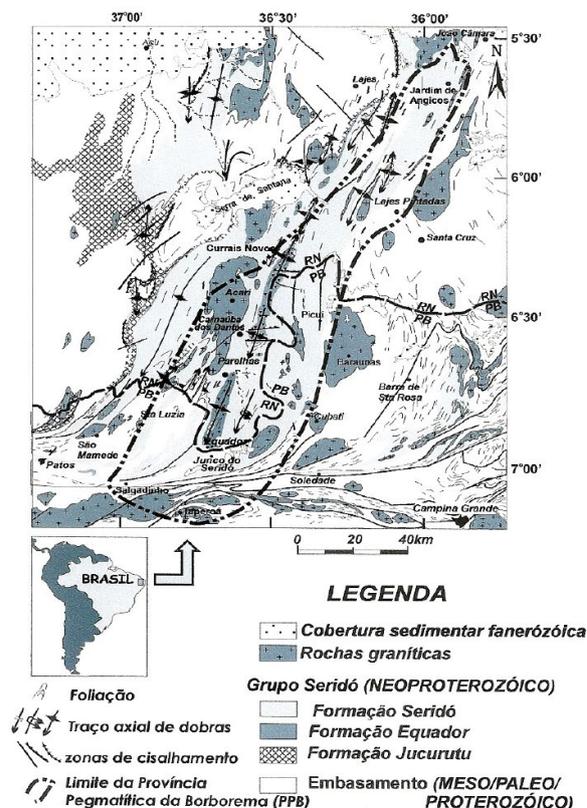


Fonte: Luz (1994).

## 1.2 Município de Junco do Seridó – PB

No município de Junco do Seridó-PB, nota-se que a atividade garimpeira é bastante intensa, entretanto, existem poucas empresas legalizadas na região. Por causa disso, estas são os alvos dos testes laboratoriais com o rejeito de caulim. Junco do Seridó está situado no agreste paraibano, na microrregião denominada Seridó. Localizada mais especificamente entre os meridianos de 36°46'56" W e 37°48'60" O e de Latitude 5°05'15" S, estando numa altitude de 333 metros (Figura 03).

**Figura 3** – Mapa Geológico da Região do Seridó com delimitação da Província Pegmatítica da Borborema (PPB) proposta por Soares (2004), com destaque para a região de estudo



Fonte: CRPM (2005).

O Seridó da Paraíba é dividido em Seridó Oriental, composto pelos municípios de Nova Palmeira, Picuí, Cuité, Pedra Lavrada, Seridó, Tenório, Frei Martinho, Cubati, e Juazeirinho; e Seridó Ocidental que abrange os municípios de Junco do Seridó, Salgadinho, Santa Luzia, Várzea, São Mamede e São José do Sabogi.

Em termos econômicos, a riqueza mineral e a atividade de garimpo no Junco do Seridó são bastante significativas, sendo que as principais jazidas que ali se encontram é a de calcário (mármore), caulim, ferro, scheelita, talco, amianto, minerais de pegmatitos e quartzitos.

## 2 Materiais e métodos

Foram coletadas cinco amostras do rejeito de caulim, de empresas da cidade de Junco do Seridó-PB: Pegnor, RDL, São João, Pacher e Caulinó. Em seguida as amostras foram levadas ao Laboratório de Concentração Mineral do IFPB campus Campina Grande, onde foram homogeneizadas em pilhas e quarteadas para posterior processo de peneiramento

a fim de obter resíduo de caulim na peneira de abertura 0,074 mm (200# ABNT). A classificação granulométrica foi de suma importância para continuidade do trabalho, pois a amostra de granulometria mais fina contém maior quantidade de caulinita. A caracterização química do pó fino de caulim foi obtida pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por difração de Raios-X, além dos estudos de adsorção, para medida da área superficial, pelo método BET. Todas essas caracterizações foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB.

As operações que visam promover uma melhor recuperação e reaproveitamento do rejeito do caulim são descritas a seguir:

- **Secagem e desagregação:** as amostras foram secas em estufas a uma temperatura média de 70°C, posteriormente desagregadas, homogeneizadas em pilha e quarteadas;

- **Classificação granulométrica a úmido:** os ensaios de peneiramento foram realizados com 1,0 kg de amostra, utilizando as seguintes peneiras: 1,651mm, 1,168mm, 0,833mm, 0,589mm, 0,417mm, 0,295mm, 0,208mm, 0,147mm, 0,104mm, 0,074mm, 0,053mm e 0,043mm.

Para a realização da análise granulométrica das amostras de caulim foi utilizado um agitador por vibração e um conjunto de peneiras da série Tyler; com um tempo de 15 (quinze) minutos e frequência de vibração 3 (três) hertz (Hz), em seguida foram analisadas, quanto à distribuição granulométrica. Pode-se averiguar que a distribuição de rejeito se faz heterogênea nas peneiras de 2,38 – 0,595mm.

Através do tratamento térmico, a 700 °C objetivou-se a transformação da caulinita em metacaulinita, ocasionada pelo completo rompimento da estrutura cristalina. O que é importante, pois a destruição da estrutura do caulim deixa o Si e Al mais livres e assim mais adequado para a síntese de zeólitas, tal como foi relatado por Akolekar *et al.* (1997).

As zeólitas normalmente são sintetizadas a partir de condições hidrotermais, ocorrendo em temperaturas na faixa de 25 °C a 300 °C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas. Algumas condições de extrema importância interferem nas características resultantes das zeólitas sintetizadas, dentre elas:

1. Se a razão Si/Al > 1, maior deve ser a temperatura de reação (entre 125 °C e 200 °C). Se Si/Al < 1, a síntese ocorre entre 25 °C e 125°C, as zeólitas com razão Si/Al = 1 são obtidas entre 100°C e 150°C;

2. Quanto maior for a temperatura de cristalização, menor será o volume de cavidades da zeólita cristalizada. As zeólitas A, X e Y que apresentam volumes de cavidades elevados (0,4cm<sup>3</sup>/g) são sintetizadas em temperaturas inferiores a 100 °C, enquanto as zeólitas com volumes de cavidades médios e baixos (0,15-0,20cm<sup>3</sup>/g), como a ZSM-5, a mordenita e a zeólita W são sintetizadas em temperaturas superiores a 120 °C.

Para a obtenção das zeólitas desejadas, pesou-se 1g de rejeito caulínico (pré-calcinado a 700 °C/3h), que foi primeiramente misturado com 33 mL de solução sódica com concentração de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> igual a 0,4 mol.L<sup>-1</sup>. Logo após foi acrescentada com 1,5 mL de NaOH (5 mol.L<sup>-1</sup>). As misturas foram submetidas a tratamento em condições hidrotermais, em autoclave, por doze horas a 120 °C. Após as sínteses, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada até pH ~7 e, em seguida, secas a 100 °C por 8 h. Os materiais sintetizados, bem como o rejeito caulínico foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Caracterização dos materiais

A análise mineralógica do caulim visa detectar a presença de impurezas minerais que poderão comprometer os seus usos potenciais. Minerais como quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, muscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita associados ao caulim poderão influenciar o seu beneficiamento, bem como os possíveis usos potenciais. A esmectita, alunita e haloisita contribuem para aumentar a viscosidade de uma suspensão água/caulim. O quartzo, quando em granulometria muito fina, torna-se muito difícil de ser removido no beneficiamento, contribuindo, dessa forma, para aumentar a abrasividade do caulim.

A muscovita possui estrutura lamelar, pertence à família 2:1 e é dioctaédrica. As camadas são compostas de duas folhas de tetraedros de Si com uma folha central octaédrica de hidróxidos com substituições isomórficas; entre as camadas, íons potássio compensam as cargas. O espaçamento basal é de aproxi-

madamente 10 Å. O quartzo é a forma mais comum de sílica, tem uma estrutura cristalina formada por retículo tridimensional de tetraedros de SiO<sub>4</sub> ligados numa estrutura compacta. Pelas diferentes estruturas e espaçamentos basais, podem-se identificar esses argilominerais por difração de raios-X.

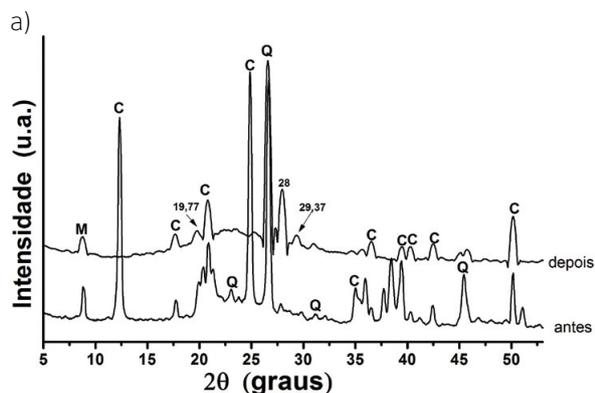
### 3. 1. 1 Análises por difração de raios-X

Com o uso da técnica de difração de raios-X, Wilson (1984) comprovou que os depósitos de caulim do Nordeste do Brasil são essencialmente cauliniticos, uma vez que não foram evidenciados picos característicos dos minerais haloisita e diquita.

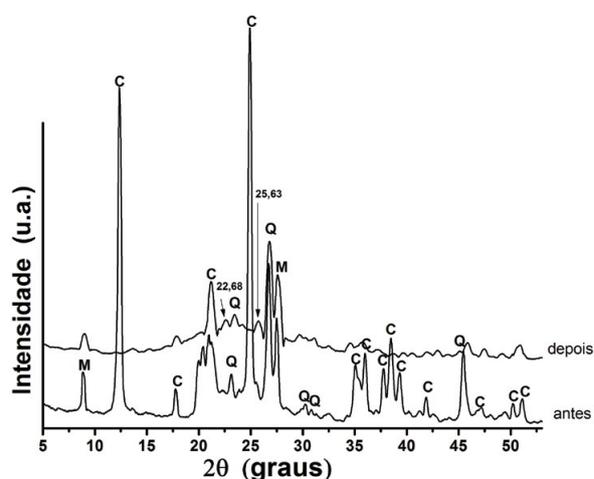
Analisando-se os difratogramas do resíduo de caulim tratados termicamente, pode-se perceber que ainda são detectados no DRX os picos de muscovita e quartzo, já que para destruir a estrutura destes minerais seriam necessárias temperaturas muito mais elevadas do que 700 °C. A Figura 04 (a–e) apresentam os difratogramas dos materiais de partida e os sintetizados. Analisando-se os difratogramas do resíduo de caulim tratado termicamente, observam-se picos correspondentes aos seguintes compostos: caulinita (7,18; 3,58 e 1,66 Å), α-quartzo (4,20; 3,35; 3,24 e 2,56 Å), mica (9,99 e 5,04 Å).

**Figura 04** – Difratogramas dos materiais de partida e sintetizados. (a) Caulinó; (b) Pacher; (c) Pegnor; (d) RDL; (e) São João.

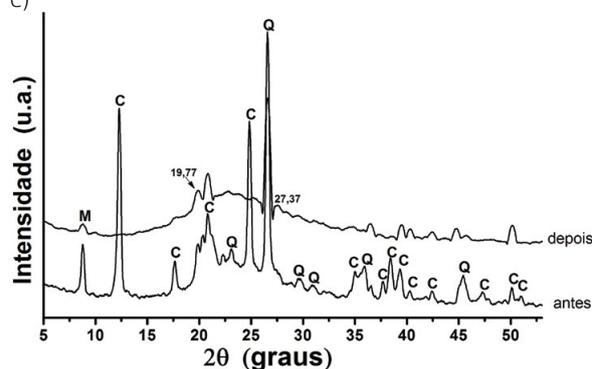
C – Caulinita; M – Mica; Q – Quartzo



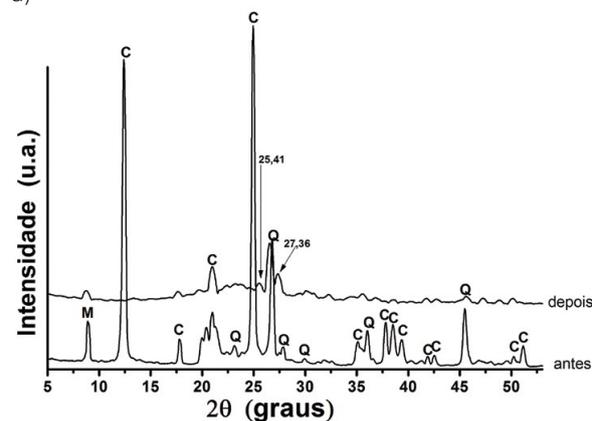
b)



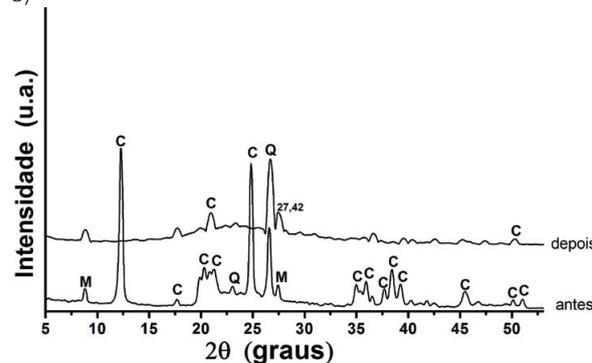
c)



d)



e)



Ao se comparar a posição dos picos do DRX, obtidos com padrões conhecidos de fases zeolíticas, observou-se que não há presença dessas, e sim a existência das mesmas fases iniciais. Isto é um indicativo de que a origem e composição química do caulim de partida não influenciou na formação de

fases zeolíticas. A Zeólita P possui no difratograma de raios X as reflexões em  $2\theta = 12,4; 17,8; 21,7; 28,2$  e  $33,3$  (EJHIEH e KHORSANDI, 2010), enquanto que o da zeólita A mostra picos bem estreitos, com valores de  $2\theta = 7,3; 10,1; 22,0; 24,2; 27,1; 30,1$  e  $34,5$  (AKOLEKAR *et al.*, 1997), por fim a zeólita Y indica os picos constituintes em  $2\theta = 6,38; 10,23; 12,15; 18,88; 20,66; 27,40; 34,61$  e  $38,69$  (LUZ, 1994).

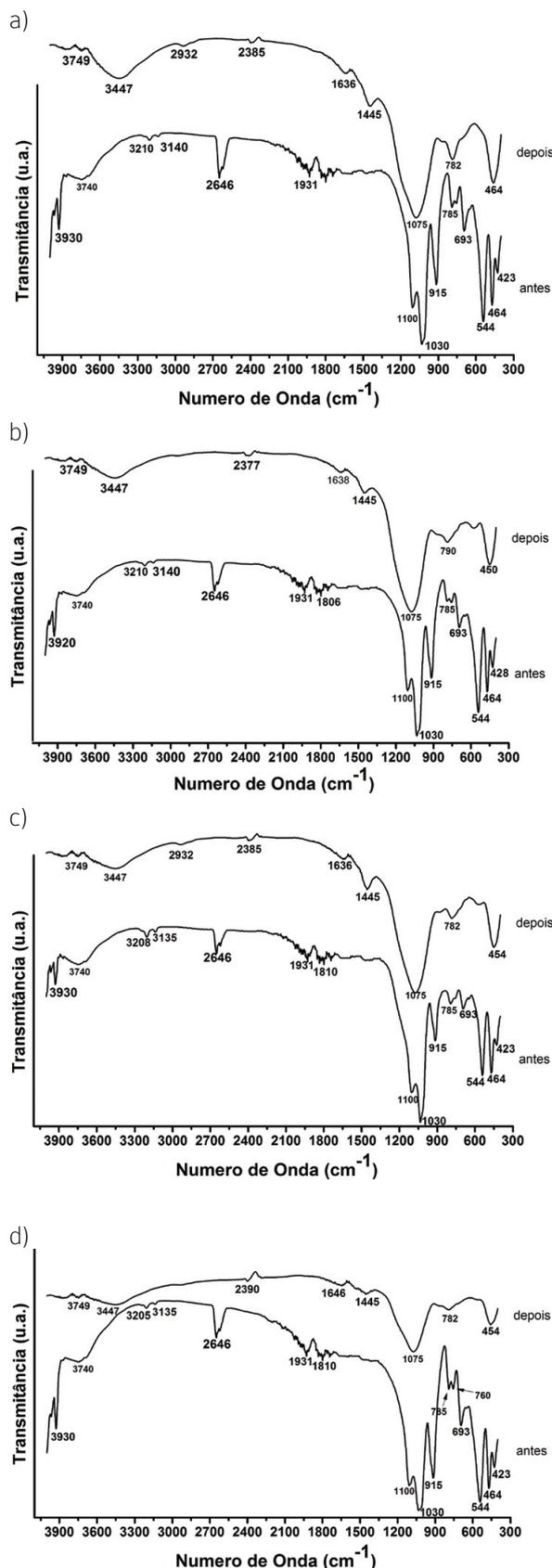
Akolekar *et al.* (1997), relatam a obtenção da zeólita X a partir do caulim e observaram que tratamentos térmicos a temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  transformam o caulim em metacaulim, por um processo de desidratação. Comentam também que o metacaulim é amorfo na análise por difração de raios-X e é um material muito mais reativo do que o material de partida. Esse fato pode ser visto nos difratogramas, onde é possível perceber o desaparecimento dos picos da caulinita, principalmente a partir de  $2\theta = 28^\circ$ . Os picos observados a  $2\theta = 19,77; 22,68; 25,63; 28$  e  $29,37$  podem ser atribuídos às novas fases presentes no material, mas não há certeza se são zeólitas.

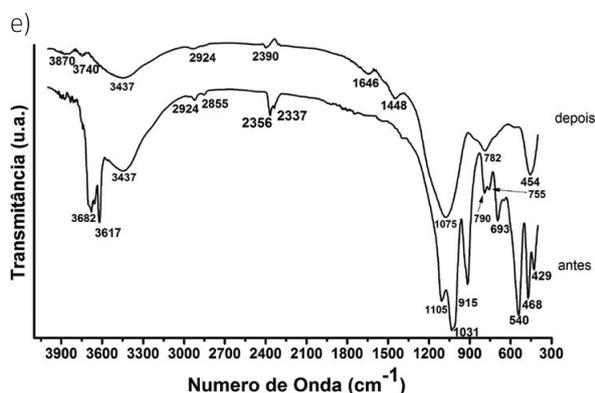
### 3. 1. 2 Análises por espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (Figura 05) foi utilizada como técnica complementar à DRX.

As bandas presentes em  $695, 754$  e  $790\text{ cm}^{-1}$ , estão associadas a deformações de  $\text{SiO}_4$ , enquanto as bandas em  $1001, 1034$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  são estiramento de  $\text{SiO}_4$ , que por sua vez é uma banda característica da ligação  $\text{Si-O-Al}$  do tetraedro  $\text{TO}_4$  (DEMORTIER. *et al.*, 1999). Todas essas vibrações são características principalmente do mineral caulinita.

**Figura 05** – Espectros de infravermelho dos materiais de partida e sintetizados:(a) Caulinó; (b) Pacher; (c) Pegnor; (d) RDL;(e) São João





Nos espectros de infravermelho dos produtos foram verificadas bandas 3447 e 1626  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às águas zeolíticas (atribuídas a combinações de oscilações simétricas e assimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devido a oscilações de molécula de água localizadas em posições diferentes da estrutura) (HUNGER, 2006). No produto, ainda foi detectada uma banda localizada a 798  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de metacaulinita, material de partida, que possivelmente não reagiu totalmente.

Ao comparar os espectros dos materiais de partida com seus produtos, observa-se que ocorrem mudanças na região de vibração da estrutura 600 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  confirmando que houve modificações, mas não significativas ao ponto de afirmar que ocorreu transformação das argilas em outras fases (zeolíticas). Como não houve formação total da metacaulinita, fica difícil designar as novas bandas, já que são menos definidas, por ocorrer provavelmente superposição de bandas nas diferentes fases formadas.

O desaparecimento da banda a  $\sim 914\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho indica perda das unidades Al-OH, enquanto as mudanças nas bandas de estiramento Si-O e o desaparecimento das bandas Al-O-Si a  $\sim 792$  e  $\sim 756\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, estão de acordo com a distorção das camadas tetraédricas e octaédricas. A conversão total para metacaulim remove as bandas características do caulim e deixa uma intensa e larga banda assimétrica a  $\sim 1063\text{cm}^{-1}$  como a característica principal. Assim, os espectros dos materiais utilizados nesse trabalho indicam que não houve a total transformação da caulinita em metacaulinita sob condições de 700 °C por um período de 2 h, o que não satisfaz o pretendido, que era destruir a estrutura da caulinita para deixar o Si e o Al mais acessíveis na síntese das zeólitas (FREUND, 1973).

Na Tabela 1 são apresentados os modos de deformação axial característicos do caulim, de acordo

com a literatura e os que foram encontrados neste trabalho.

**Tabela 1** – Números de onda dos modos de deformação axial característicos da metacaulinita

Atribuição	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Caulim	Metacaulim (Literatura)	Este Trabalho
Si—O	1113	1063	1105
Si—O	1031	803	1025
Si—O	1009	558	----
Al—OH	914	476	910-915
Si—O—Al	792	453	785
Si—O—Al	756	----	759
Si—O	699	----	680-695
Si—O—Al	539	----	540
Si—O	476	----	----
Si—O	453	----	454

Fonte: Akolekar et al. (1997).

Os resultados obtidos para as áreas específicas das amostras dos resíduos a #200 e suas respectivas amostras modificadas encontram-se na Tabela 2. Observam-se valores com discreto aumento de área superficial, demonstrando que o processo de zeolitização não foi atingido completamente.

**Tabela 2** – Áreas específicas das amostras de resíduos de caulim in natura e modificadas, determinadas pelo método de BET

Empresa	antes	depois
	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Caulinó	1,2621	3,1295
Pacher	2,2066	6,4961
Pegnor	1,9329	4,1754
RDL	1,8972	4,4218
São João	1,7946	5,7247

## 4 Conclusões

Pode-se concluir que a síntese de zeólitas utilizando materiais de baixo custo, como rejeitos

cauliníticos, deve ser mais estudada, haja vista que a composição dessas misturas é complexa, por apresentarem quartzo e muscovita como contaminantes. O método de síntese adotado nesse trabalho não levou à obtenção de um material de composição determinada e sim a uma fase desconhecida, mas ainda com grande teor do material de partida, no caso a caulinita. Deseja-se testar outros métodos a fim de se obter fases zeolíticas isoladas e de composição definidas.

## REFERÊNCIAS

- MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos**. Revista Matéria. v. 12, n. 1, p. 226-236, 2007.
- GONÇALVES, P. S. **Influência do caulim nas características reológicas de esmaltes cerâmicos**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2003. 94 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), 2003.
- LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. CETEM/MCT, 2000 (Série Rochas e Minerais Industriais, v.1).
- LEITE, J. Y. P.; SOUSA, L. D. A.; HARIMA, E. **Rejeito de Caulim de APL de Pegmatito do RN/PB – Uma Fonte Promissora para Cerâmica Branca**. Holos, Ano 23, Vol. 3, 2007.
- REZENDE, M. L. S. **Estudo de viabilidade técnica da utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação**. Campina Grande: Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, 2007. 54 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola), 2007.
- FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$** . Comunicação Técnica – CETEM, RJ, 2005. Disponível em: < <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-088-00.pdf> >. Acesso em: 26 dez. 2013.
- RABO, J. **Zeolite Chemistry and Catalysis**. American Chemical Society – Washington D.C., 1976.
- GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2. ed. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
- HOLMES, D. **“Zeolites”**, Industrial Minerals and Rocks, p-1129-1158, 1997.
- VAN GRIEKEN R.; SOTELO, J.L.; MENÉNDEZ, J.M.; MELERO J.A. **Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline. ZSM-5”**. Microporous and Mesoporous Materials nº 39, p-135-147, 2000.
- LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM-CNPq, 1994, 42p. (Série Tecnologia Mineral, 68).
- NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1ª ed. Ed. DecaGen Ltd.: Szeged, Hungria, 1998.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, Vol. 24, nº. 6, p. 885-892, 2001.
- AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite**. Zeolites. Amsterdam, v.19, n. 5.6, p. 359-365, 1997.
- SOARES, D.R. **Contribuição à petrologia de pegmatitos mineralizados em elementos raros e elbaítas gemológicas da Província Pegmatítica da Borborema, NE do Brasil**. Tese de Doutorado, UFPE, Recife, 2004.
- WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. - Chapman & Hall, Great Britain, 1984.
- EJHIEH, A. N.; KHORSANDI, M. **Photodegradation of Eriochrome Black T Using NiS-P Zeolite as a Heterogeneous Catalyst**. Journal of Hazardous Materials. 176, p. 629-637, 2010.
- DEMORTIER, A.; GOBELTZ, N.; LELIEUR, J.P. and DUHAYON, C. **Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin**. International Journal of Inorganic Materials. v. 1, n. 2, p. 129-134, 1999.
- HUNGER, J. **Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction**. Journal of Physical Chemistry B. v. 110, n. 1, p. 342, 2006.
- FREUND F. **The defect structure of metakaolinite**. In: International Clay Conference, 1972. Madri: Division de Ciencias C.S.I.C., p. 13-25, 1973.