



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA
ZEÓLITA A E DA SODALITA A PARTIR DE REJEITOS DE
CAULIM DA AMAZÔNIA COM APLICAÇÕES EM
ADSORÇÃO**

Tese apresentada por:

ANA ÁUREA BARRETO MAIA

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Herbert Pöllmann (MLU)

BELÉM-PA

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

M217d Maia, Ana Áurea Barreto

Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de Caulim da Amazônia com aplicações em adsorção / Ana Áurea Barreto Maia; Orientador: Rômulo Simões Angélica; Coorientador: Herbert Pöllmann – 2011
xxi, 127 f.: il.

Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

1. Caulim. 2. Resíduo. 3. Caulinita. 4. Zeólita A. 5. Sodalita. 6. Adsorção. I. Angélica, Rômulo Simões, *orient.* II. Pöllmann, Herbert, *coorient.* Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22° ed.: 553.6109811



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA
ZEÓLITA A E DA SODALITA A PARTIR DE REJEITOS DE
CAULIM DA AMAZÔNIA COM APLICAÇÕES EM
ADSORÇÃO**

TESE APRESENTADA POR

ANA ÁUREA BARRETO MAIA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciência na área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de aprovação: 31 / 08 / 2011

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Orientador- UFPA)

Prof.ª Dr.ª Sibebe Berenice Castellã Pergher
(Membro- UFRN)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury
(Membro- IFMA/MA)

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza
(Membro- UFPA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro- UFPA)

Ao amor da minha vida, minha mãe Maria de Nazaré.

Ao meu amado pai Edilson Maia e irmãos Jaqueline, José Edilson, Luana e Rafael Maia.

Ao meu sobrinho Luan, que mesmo ainda no ventre já representa a luz divina em nossa família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente que me concedeu o dom da vida e com esse, a força para lutar e vencer sempre. A nossa mãe do céu que em todos os momentos intercede por nós junto ao nosso Pai.

A minha amada família, meus pais Edilson e Nazaré e meus irmãos Jaqueline, José Edilson, Luana e Rafael, que representa a minha razão de viver. Por todo o apoio dado a mim durante toda minha vida, por fazerem me sentir muito amada e capaz de chegar ao ponto mais alto da montanha. Especialmente, a minha irmã Luana e meu cunhado Luciano por nos presentear com o Luan, primeiro ser da segunda geração da Família Barreto Maia, a quem já amamos muito, mesmo ainda no ventre.

A minha querida Tia Aliete Maia por todo seu cuidado e estima para comigo. Por me apoiar com palavras fraternas em todos os momentos da minha vida.

Ao meu Orientador Rômulo Simões Angélica pela importantíssima contribuição no meu crescimento profissional durante esses quatro anos de doutorado. Pelo apoio, confiança e amizade. Por todo o incentivo dado a minha pessoa, fator importante para todas as minhas realizações profissionais.

Ao meu Coorientador Herbert Pöllmann pela sua valiosa estadia no período em que estive na Alemanha, realizando o doutorado sanduíche. Pelo seu apoio e atenção na realização da parte experimental desse trabalho. Pela sua forte presença e participação nos momentos de confraternizações com o grupo de pesquisa da Martin Luther Universität (MLU), que fazem dele um profissional muito querido por todas as pessoas do mundo todo que o conhece.

Ao professor Roberto Neves por todo apoio dado ao meu trabalho e à minha pessoa, sempre que foi preciso. Por ser um profissional de grandes idéias e muito competente. Pela sua demonstração da importância do meu trabalho desde o mestrado e principalmente pela confiança e amizade, que foi crescendo durante esses anos.

Ao professor Thomas Scheller por ser esse profissional dedicado, atencioso e muito prestativo com todos.

Ao professor Célio Souza, que representa para mim a figura de um pai, por todo apoio e confiança que me ofereceu desde minha graduação, os quais foram muito importantes para minha chegada até aqui. Pelo carinho, amizade, alegria, que o fazem único e muito querido.

Ao CNPq, que me concedeu a bolsa de estudo durante todo meu doutorado, até mesmo na Alemanha, no programa doutorado sanduíche.

Ao DAAD, órgão da Alemanha, que me concedeu o pagamento das despesas do curso de Alemão, moradia e alimentação durante meu aprendizado da língua alemã. Pelo apoio durante o doutorado sanduiche na Alemanha.

Ao PPGG pela oportunidade de realizar meu doutoramento.

Aos técnicos, bolsistas de iniciação científica, mestrando e doutorandos que fazem e fizeram parte do Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do IG/UFPA, durante esses quatro anos, pelos momentos de reuniões técnicas e confraternização. Em especial, às antigas técnicas Vivian e Cristiane e a atual Kelly pela disponibilidade em nos atender e ajudar e a Daniela Neves e Liliane Silva que me ajudaram nas medidas de infravermelho.

Ao professor Cláudio Lamarão e Hilton Tulio, responsáveis pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IG/UFPA e Museu de Pesquisa Emílio Goeldi, respectivamente, pela dedicação na realização das medidas.

Ao professor José Rivas pelas discussões técnicas, incentivo e amizade durante sua estadia em Belém para realização de uma parte de seu pós-doutorado.

À bibliotecária e diretora da Biblioteca de Geociências Lúcia Imbiriba, pela atenção e assessoramento sobre as normas técnicas de escrita de teses.

A Cleida Freitas pela disponibilidade em nos atender nos assuntos relacionados à secretaria do PPGG.

À colega da MLU Katrin Schollbach pela disponibilidade em me ajudar com questões burocráticas encontradas durante minha estadia em Halle.

Aos queridos colegas da MLU Roni, Bastian, Katherina, Felix, Michael, Manuela por todo afeto e acolhimento durante a realização do meu trabalho.

Às técnicas da MLU, muito queridas: Frau Steller, Kummer e Beckmer por todo apoio e carinho oferecidos durante a realização do meu trabalho.

Ao corpo técnico da MLU, principalmente ao Doutor Tomas Degen pela sua disponibilidade em ajudar na minha moradia, para que eu pudesse ter conforto durante minha estadia em Halle.

À Faculdade de Física da MLU pela realização das medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

À Frau Henner, muito querida, por todo apoio e ajuda dada a minha pessoa, durante minha estadia na Alemanha, pelo carinho e cuidado para comigo, pelos momentos de conversas e risos.

Ao querido Martin Riedel por sempre ser prestativo comigo, me ajudando em todos os momentos em que precisei, por todo carinho demonstrado durante nossa convivência na MLU.

Ao Chris Straub, outra pessoa querida da MLU, pelo apoio nas medidas de RMN, demonstrando muita responsabilidade e compromisso com o meu trabalho. Principalmente pela sua amizade, carinho e compreensão e por ter me apresentado a seus pais, pessoas maravilhosas, que me acolheram muito bem.

Às pessoas que apareceram na minha vida durante todo o período em que estive na Alemanha e me deixaram lembranças maravilhosas, que me fazem sentir saudades. Que me falaram palavras de conforto, no momento em que precisei, que me ofereceram carinho e amizade. Pelos momentos de confraternização e risos. São elas: Carolina, Tati e família, Mariana, Cecília, Fernando, Maria José, Nussieba, Hanna, Angela, Abebe e Adama.

Ao meu admirável amigo boliviano Marcelo Gonçalo, o qual eu conheci durante o curso de alemão e que me ensinou várias lições de vida. Pelo carinho, amizade, conselhos e apoio.

Ao querido amigo Bruno, com quem convivi durante todo meu doutorado aqui no Brasil e na Alemanha, por todo apoio, carinho, amizade e pelas palavras de conforto que me ofereceu quando precisei. Agradeço e vou lembrar sempre dos momentos de descontração, em que me diverti muito. Agradeço a Franci, sua esposa, que também esteve na Alemanha e me apoiou e acompanhou em alguns momentos.

Pessoas como a Glayce, Flávia, Jucilene, Anne, Tatiana e Sandra as quais conheci durante esses quatro anos e que demonstraram confiança, carinho e amizade. Agradeço a vocês por todos os momentos de descontração.

Ao amigo Sérgio Brazão por sua ajuda nas questões burocráticas encontradas aqui no Brasil, enquanto estava na Alemanha. Principalmente pela amizade, por acreditar em mim e me apoiar e pelo companheirismo em todos os momentos, durante esses 4 anos em que estivemos no doutorado. Por nossos momentos de discussões e aprendizado.

Ao amigo Carlos Junior pela amizade, companheirismo e boa convivência durante esse pouco período, desde que nos conhecemos. Pela ajuda na formatação desse trabalho e pelas discussões científicas que nos fazem crescer profissionalmente.

A minha amiga Greyce Perdigão pela sua amizade, amor e carinho dedicados a mim durante esses 16 anos. Por me presentear com seu filho Gabriel, meu sobrinho amado e meu afilhado Henry, a quem eu tenho um imenso carinho.

As minhas amigas irmãs Danielle e Kássia Barbosa pelo sentimento nobre, que é amizade e que já perdura por 13 anos. Por oferecer toda sua família como se fosse minha também, pelo tratamento carinhoso que todos me oferecem e que me fazem sentir muito querida. À Kássia, em especial, pelo valioso presente dado a todos nós, sua filha Jullie, a quem tenho um enorme carinho. Por me dar a oportunidade de ver essa criatura linda crescer, juntamente com seus primos Ennya e Arthur.

À minha amiga desde o tempo da graduação, Simone Cardoso, por toda sua amizade, compreensão, apoio, carinho, companheirismo, ensinamentos durante esses 12 anos de convivência. Por todos os momentos em que estivemos presentes apoiando uma a outra, mesmo naqueles em que estávamos em lugares diferentes.

Aos amigos que fiz durante a graduação, que nesse momento se encontram distante, mas sempre quando nos encontramos, escuto palavras amigas que me encorajam e me fazem sentir especial. São eles: Edilson Magalhães, Éderson Albuquerque, Paulo Marinho, Rogério Júnior, Charles Dhagou, Olga Borges.

A minha amiga muito querida Aldilene Ataíde por todo carinho e amizade demonstrado a mim e minha família. Pelas palavras de estima e apoio, indispensáveis durante esses 6 anos de amizade.

A minha amiga Vivian Cardoso pelo apoio, amizade, confiança e principalmente pelo carinho e palavras amigas nos momentos em que precisei. Pelo carinho especial de sua mãe para comigo e incentivo para alcançar todos os meus objetivos.

À amiga querida Mônica Serra pela pessoa que é, verdadeira, esforçada, admirável. Obrigada pelo apoio que me ofereceu sempre que precisei.

Enfim, agradeço sempre a todos vocês que ajudaram a construir minha história.

“Ainda que eu falasse a língua dos
homens e a língua dos anjos, sem amor
eu nada seria” (I Coríntios 13:1)

"O amor tudo sofre, tudo crê, tudo
espera, tudo suporta" (I Coríntios 13:7)

RESUMO

A minimização de resíduos doméstico e industriais é um dos grandes desafios que o mundo tem enfrentado. Assim, várias propostas são lançadas para esse fim, que vai desde o aprimoramento do processo para a geração de rejeito ser mínima até o uso do mesmo na produção de novos materiais. Nesse contexto, esse trabalho tem como proposta a utilização de rejeitos de caulim, das empresas localizadas no Pará, na produção de zeólitas, como a fase A e a sodalita. Essas empresas operam as minas dos distritos cauliníticos do Capim e do Jari e produzem caulim de alta qualidade para indústria de papel. Dessa forma, foi realizada uma caracterização química e mineralógica dos rejeitos de caulim da região do Capim (KC) e do Jari (KJ) para se ter conhecimento das suas características e como as mesmas podem influenciar na síntese da zeólita A e sodalita. Foi realizado também um estudo da ativação térmica da caulinita desses rejeitos, através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em várias temperaturas, para se obter as condições ideais para produzir metacaulinita altamente reativa na síntese de zeólitas. A síntese da zeólita A de Na foi realizada variando parâmetros como tempo de síntese e relação Na/Al, com a temperatura fixa em 110 °C, para os dois materiais de partida (KC e KJ). Posteriormente, com as fases NaA sintetizadas através dos dois resíduos, foram feitos os ensaios de troca catiônica para produzir as fases KA, MgA e CaA. No processo de síntese da sodalita, partiu-se diretamente de caulinita e foram utilizadas duas temperaturas (150 e 200 °C), fixando-se a relação Na/ânion, e variando a relação Na/Al na mistura reacional para KC e KJ. E finalmente, verificou-se a possibilidade da utilização da zeólita NaA na adsorção de uma mistura de metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}), como proposta de reduzir problemas ambientais com efluentes industriais. Os resultados de Difração de Raios X (DRX) indicaram que os rejeitos de caulim do Capim e Jari são constituídos principalmente por caulinita, com baixíssima quantidade de impurezas. Dados de DRX mostraram também que a caulinita do KC apresenta um elevado grau de ordem estrutural, comparando com KJ. Essa diferença no grau de ordem estrutural da caulinita do KC e KJ influenciou diretamente na temperatura ideal para obter um material com alto teor de Al na coordenação IV. Através de RMN, foi verificado que para se produzir metacaulinita altamente reativa a partir de KJ, essa temperatura seria 600 °C e para KC, 700 °C. Zeólita A foi obtida com elevada pureza e alto grau de ordem estrutural nas seguintes condições: Na/Al de 1,64 para ambos os resíduos e 18 e 20 h para KC e KJ, respectivamente. O processo de troca catiônica entre o Na da zeólita A e K, Mg e Ca das soluções mostrou-se bem eficiente e juntamente com dados de DRX, mostraram que as fases KA, MgA e CaA foram obtidas com

sucesso. A série sodalita foi produzida a partir de KC e KJ, e através de espectroscopia de infravermelho foi confirmada a inserção do cloreto, sulfato e carbonato na sua estrutura. Entre os dois materiais fontes de Si e Al, a caulinita do KJ se mostrou mais reativa na síntese de sodalita. Isso pode ser explicado pelo baixo grau de ordem estrutural desse argilomineral, que o torna mais reativo. Em relação à capacidade de adsorção da mistura de metais pesados em zeólita NaA, produzida a partir de KC e KJ, foi verificado que para todos os metais (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}), essa variável apresentou valores satisfatório. O modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado que o de Freundlich no ajuste dos dados experimentais. Zeólita NaA produzida a partir de KC e KJ pode ser um excelente material na adsorção de metais pesados no tratamento de águas residuais.

Palavras- chave: Caulim. Resíduo. Caulinita. Zeólita A. Sodalita. Adsorção.

ABSTRACT

The minimization of industrial and domestic residues is one of the great challenges that human kind is facing. Several proposals are released for this intention, ranging from improving industrial processes in order to minimize waste generation, besides their use in the production of new materials. In this context, this work has the main purpose of using kaolin residues from industries located in the Pará State, northern Brazil, for the production of zeolites (e.g., zeolite A and sodalite). These companies exploit kaolin from the world famous Capim and Jari regions and produce high quality kaolin for the paper industry. Preliminary mineralogical and chemical characterization of the Capim (KC) and Jari (KJ) kaolin residues was carried out as the basis for further zeolite A and sodalite synthesis. The study of thermal activation of kaolinite at various temperatures was carried out using ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR), in order to produce highly reactive metakaolinite from KC and KJ residues. The zeolite NaA synthesis was performed for varying parameters such as time and Na/Al relation. Temperature was kept constant at 110 °C for the two starting materials (KC and KJ). The KA, MgA and CaA phases were prepared by ionic exchange from phase NaA. In the sodalite synthesis, kaolinite was used directly as starting material and two temperatures (150 and 200 °C) were utilized. The Na/anion and Na/Al relations were maintained constant and varied, respectively in the reaction mixture for KC and KJ. The removal performance of mixed metal ions (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) in aqueous solution was investigated by adsorption process on zeolite NaA prepared from KC and KJ as proposal to reduce environmental problem with industrial wastewater streams that contain heavy metals. The XRD results showed that the residues are mainly composed of kaolinite with extremely low impurity level. For comparing the residues from two regions, Capim and Jari verified that the KC displays a high degree of structural order. This difference displays significant influence in the ideal heating temperature to produce a material with high amount of 4-coordinated Al. As a result, the ideal temperature to produce highly reactive metakaolinite is: 600 °C for Jari kaolin residue and 700 °C for Capim kaolin residue. Zeolite A was produced with a large degree of structural order and was generally obtained as the only zeolitic product. The following synthesis conditions were used: Na/Al ratio of 1.64 and time 18 and 20 h for KC and KJ, respectively. The cationic exchange process between Na from zeolite A and K, Mg and Ca in solutions displays efficient result and with XRD data, was verified that the KA, MgA and CaA phases were obtained with success. The sodalite series was produced from KC and KJ and by FTIR was confirmed the chloride, sulphate and

carbonate insertion in its structure. The KJ kaolinite displays high reactivated in the sodalite synthesis, it could be explicated by its low degree of structural order. The sorption capacity of heavy metals mixture (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) on zeolite NaA, produced from KC and KJ, display satisfactory values. The results revealed that the Langmuir model is more appropriate than Freundlich in the fit of the experimental data. Zeolite A, produced from residues (KC and KJ), could be excellent materials for the treatment of wastewater.

Keywords: Kaolin. Residue. Kaolinite. Zeolite A. Sodalite. Adsorption.