



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.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|--|----|
| Figura 2. 1. Lagoa de sedimentação da empresa PPSA | 10 |
| Figura 2. 2. Estrutura em camadas da caulinita..... | 11 |
| Figura 2. 3 Características dos poros: cadeia (a), cavidade (b), canais (c) e os 8 anéis definindo a largura do canal de 0,41 nm da zeólita A (d)..... | 16 |
| Figura 2. 4. Tetraedros | 17 |
| Figura 2. 5. Unidades Secundárias de Construção (a), Grupos Poliedros (b)..... | 18 |
| Figura 2. 6. Arcabouço da zeólita A | 18 |
| Figura 2. 7. As unidades secundárias de construção da zeólita A e seu arcabouço zeolítico .. | 23 |
| Figura 2. 8. Sistema de canais da zeólita A..... | 23 |
| Figura 2. 9. Arcabouço da sodalita | 26 |

3. USE OF INDUSTRIAL KAOLIN WASTE FROM THE BRAZILIAN AMAZON REGION FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE A

| | |
|--|----|
| FIG 1. XRD pattern of KC and MKC. K= kaolinite, M= muscovite, An= anatase, Q= quartz. | 41 |
| FIG 2. IR spectra of KC and MKC..... | 42 |
| FIG 3. DTA/TGA curve of KC sample..... | 43 |
| FIG 4. SEM images of KC and MKC..... | 43 |
| FIG 5. XRD patterns of products synthesized for different lengths of time. ZA= Zeolite A, HS= hydroxysodalite, M= muscovite, An= anatase, Q= quartz..... | 45 |
| FIG 6. XRD patterns of the products treated with different Na/Al ratios. ZA= Zeolite A, HS= hydroxysodalite, An= anatase, Q= quartz. | 46 |
| FIG 7. IR spectra of products obtained after different synthesis times. | 46 |
| FIG 8. IR spectra of products obtained with different Na/Al ratios. | 47 |
| FIG 9. SEM images of the products obtained after different synthesis times..... | 48 |
| FIG 10. SEM images of the products obtained with different Na/Al ratios. | 48 |

4. THERMAL ACTIVATION OF KAOLINITES FROM BRAZILIAN AMAZON KAOLIN RESIDUES BY ^{29}Si AND ^{27}Al MAS NMR

| | |
|---|----|
| Figure 1. XRD pattern of KJ. K = kaolinite, An = anatase..... | 56 |
| Figure 2. XRD pattern of KC heated at 550, 600, 700 and 800 °C. K= kaolinite, Q= quartz, An = anatase. | 57 |
| Figure 3. XRD pattern of KJ heated at 550, 600 and 700 °C. An = anatase..... | 57 |
| Figure 4. FTIR spectrum of KJ..... | 58 |
| Figure 5. DTA/TGA curve of the KJ sample. | 59 |
| Figure 6. SEM images of KJ sample. | 60 |
| Figure 7. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KC and KJ. | 62 |
| Figure 8. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KC and KJ..... | 63 |
| Figure 9. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KC heated at different temperatures ... | 64 |
| Figure 10. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KJ heated at different temperatures .. | 65 |
| Figure 11. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KC heated at different temperatures. | 67 |
| Figure 12. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KJ heated at different temperatures.. | 68 |
| Figure 13. Amount of zeolite NaA as a function of the heating temperature of KC and KJ. . | 69 |

5. SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA EMPREGANDO REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA. PRODUÇÃO DA ZEÓLITA KA, MgA E CaA

| | |
|---|----|
| Figura 1. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KC em 18 h de síntese. ZA: zeólita A, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo..... | 82 |
| Figura 2. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KC em 22 h de síntese. ZA: zeólita A, An: anatásio, Q: quartzo..... | 82 |
| Figura 3. Difratomograma do produto preparados a partir de KJ em 24 h de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,36. ZA: zeólita A, S: sodalita, An: anatásio..... | 84 |
| Figura 4. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,36. ZA: zeólita A, An: anatásio..... | 84 |
| Figura 5. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,45. ZA: zeólita A, An: anatásio..... | 85 |
| Figura 6. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,64. ZA: zeólita A, An: anatásio..... | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 7. Difractogramas do produto preparado a partir de KJ em 18 h de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,64 | 86 |
| Figura 8. Imagens ao MEV dos produtos sintetizados a partir de KC e KJ..... | 87 |
| Figura 9. Difractogramas de raios X da zeólita NaA produzida a partir de KC antes e após a troca catiônica..... | 88 |
| Figura 10. Difractogramas de raios X da zeólita NaA produzida a partir de KJ antes e após a troca catiônica..... | 89 |

6. ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA SODALITA BAYER A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNIA

| | |
|---|-----|
| Figura 1. Difractogramas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2. S: sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo | 97 |
| Figura 2. Difractogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2. S: sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, An: anatásio..... | 97 |
| Figura 3. Difractogramas dos produtos sintetizados a partir do KC a 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, C: cancrinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo | 98 |
| Figura 4. Difractogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, C: cancrinita, An: anatásio..... | 98 |
| Figura 5. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2..... | 99 |
| Figura 6. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2..... | 100 |
| Figura 7. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2..... | 100 |
| Figura 8. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2..... | 101 |
| Figura 9. Difractogramas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2. S:sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figura 10. Difratoformas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2. S:sodalita, K: caulinita, C: cancrinita, An: anatásio..... | 103 |
| Figura 11. Difratoformas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S:sodalita, K: caulinita, An: anatásio, Q: quartzo..... | 104 |
| Figura 12. Difratoformas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, An: anatásio | 104 |
| Figura 13. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2. | 105 |
| Figura 14. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2..... | 106 |
| Figura 15. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2..... | 106 |
| Figura 16. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2..... | 107 |

7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DE ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA

| | |
|---|-----|
| Figura 7. 1. Gráfico da eficiência de remoção dos metais pesados em zeólita A produzida a partir do rejeito de caulim do Capim | 114 |
| Figura 7. 2. Gráfico da eficiência de remoção dos metais pesados em zeólita A produzida a partir do rejeito de caulim do Jari | 114 |
| Figura 7. 3. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Langmuir em zeólita A-Capim..... | 116 |
| Figura 7. 4. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Langmuir em zeólita A-Jari | 117 |
| Figura 7. 5. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Freundlich em zeólita A-Capim | 117 |
| Figura 7. 6. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Freundlich em zeólita A-Jari | 118 |

LISTA DE TABELAS**2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Tabela 2. 1. Grupos Estruturais das zeólitas 17

3. USE OF INDUSTRIAL KAOLIN WASTE FROM THE BRAZILIAN AMAZON REGION FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE A

TAB 1. Complete chemical analysis of the kaolin waste..... 44

4. THERMAL ACTIVATION OF KAOLINITES FROM BRAZILIAN AMAZON KAOLIN RESIDUES BY ²⁹Si AND ²⁷Al MAS NMR

Table 1. Chemical analysis of the kaolin residues..... 61

5. SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA EMPREGANDO REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA. PRODUÇÃO DA ZEÓLITA KA, MgA E CaA

Tabela 1. Nomenclatura dos produtos de síntese 80

Tabela 2. Percentual de troca para cada cátion..... 88

7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DE ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA

Tabela 7. 1. Parâmetros dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich..... 115

SUMÁRIO

| | |
|--|-------|
| DEDICATÓRIA | iv |
| AGRADECIMENTOS | v |
| EPÍGRAFE | ix |
| RESUMO | x |
| ABSTRACT | xii |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | xiv |
| LISTA DE TABELAS | xviii |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. IMPORTÂNCIA DA PESQUISA | 1 |
| 1.2. OBJETIVOS | 3 |
| 1.3. ESTRUTURA DA PESQUISA | 4 |
| | |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1. CAULIM | 6 |
| 2.1.1. Considerações Gerais | 6 |
| 2.1.2. Geologia | 7 |
| 2.1.3. Processo de Beneficiamento de Caulim | 8 |
| 2.1.4. Mineralogia..... | 10 |
| 2.1.5. Metacaulinita..... | 11 |
| 2.2. ZEÓLITAS | 13 |
| 2.2.1. Considerações Gerais | 13 |
| 2.2.2. Definições e Estrutura das zeólitas | 15 |
| 2.2.3. O Processo de Síntese de Zeólitas | 19 |
| 2.3. ZEÓLITA A..... | 22 |
| 2.4. SODALITA | 25 |
| 2.5. O PROCESSO DE TROCA IÔNICA..... | 27 |
| 2.6. O PROCESSO DE ADSORÇÃO | 27 |
| REFERENCIAS | 29 |
| | |
| 3. USE OF INDUSTRIAL KAOLIN WASTE FROM THE BRAZILIAN AMAZON REGION FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE A | 37 |
| INTRODUCTION | 37 |

| | |
|--|----|
| MATERIALS AND METHODS | 40 |
| <i>Raw Materials</i> | 40 |
| <i>Hydrothermal synthesis process</i> | 40 |
| <i>Characterization techniques</i> | 40 |
| RESULTS AND DISCUSSION | 41 |
| <i>Characterization of starting materials</i> | 41 |
| <i>Characterization of synthesis products - Synthesis time and Na mass evaluation</i> | 44 |
| CONCLUSIONS | 49 |
| ACKNOWLEDGEMENTS | 49 |
| REFERENCES | 49 |
| | |
| 4. THERMAL ACTIVATION OF KAOLINITES FROM BRAZILIAN AMAZON KAOLIN RESIDUES BY ²⁹Si AND ²⁷Al MAS NMR | 52 |
| 1. Introduction | 52 |
| 2. Materials and Methods | 55 |
| 3. Results and Discussion | 56 |
| 4. Conclusions | 69 |
| Acknowledgements | 70 |
| References | 70 |
| | |
| 5. SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA EMPREGANDO REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA. PRODUÇÃO DA ZEÓLITA KA, MgA E CaA | 76 |
| 1. Introdução | 76 |
| 2. Materiais e Métodos | 79 |
| 2.1. Materiais | 79 |
| 2.2. Processo de Síntese | 79 |
| 2.3. Processo de troca catiônica | 81 |
| 3. Resultados e Discussões | 81 |
| 3.1. Processo de Síntese | 81 |
| 3.2. Processo de Troca Catiônica | 87 |
| 4. Conclusões | 89 |
| AGRADECIMENTOS | 90 |
| REFERENCIAS | 90 |

| | |
|--|------------|
| 6. ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA SODALITA BAYER A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNIA | 92 |
| INTRODUÇÃO..... | 92 |
| PARTE EXPERIMENTAL..... | 94 |
| RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 95 |
| Caracterização dos materiais de partida..... | 95 |
| Caracterização dos Produtos de Síntese..... | 96 |
| <i>Produtos sintetizados na Temperatura de síntese de 150°C- Influência da quantidade de Na no meio reacional</i> | <i>96</i> |
| <i>Produtos sintetizados na Temperatura de síntese de 200°C - Influência da Temperatura para a relação Na/Al=2</i> | <i>101</i> |
| <i>Influencia da Temperatura e da quantidade de sódio no meio reacional</i> | <i>103</i> |
| CONCLUSÕES..... | 107 |
| AGRADECIMENTOS..... | 108 |
| REFERENCIAS | 108 |
| | |
| 7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DE ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA | 110 |
| 7.1. INTRODUÇÃO | 110 |
| 7.2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 111 |
| 7.2.1. Adsorvente..... | 111 |
| 7.2.2. Adsorbato | 112 |
| 7.2.3. Experimento de adsorção em batelada..... | 112 |
| 7.2.4. Isotermas de adsorção..... | 112 |
| 7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 113 |
| 7.4. CONCLUSÕES | 118 |
| REFERENCIAS | 119 |
| | |
| 8. CONCLUSÕES..... | 120 |
| ANEXOS | 123 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

O Estado do Pará teve uma significativa participação em 2010 na Contribuição Financeira pela Exploração de Recursos Minerais, com 28% de um total de R\$ 1 bilhão, ficando apenas atrás de Minas Gerais, com 48%. Nesse ano, a produção mineral anual brasileira atingiu um novo recorde com um aumento aproximado de 67% em relação ao ano anterior, 2009. Segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), em uma pesquisa realizada sobre mineração no ano de 2009, no Brasil existem 7.809 empresas mineradoras, sendo que a maior parte delas está localizada na região sudeste (3.341) e a menor parcela no norte (429). Porém, no Pará estão localizados grandes depósitos de variados minérios, e como consequência disso, foi o segundo maior estado produtor de minério do país em 2010. O minério de Fe ocupa o 1º lugar na lista de produtos que geram as maiores rendas nas exportações brasileiras. Assim, esse cenário contribui para geração de emprego e renda, sendo que em 2010, o total de mão de obra empregada na mineração atingiu um valor de 160 mil trabalhadores. Estudos feitos pela Secretaria Nacional de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, do Ministério de Minas e Energia mostraram que para cada posto de trabalho da mineração são criadas 13 outras vagas (empregos diretos) ao longo da cadeia produtiva, sem contar os empregos indiretos (Instituto Brasileiro de Mineração- INBRAM 2010). Esses dados mostram a importância econômica que a atividade mineradora representa para o Brasil e para o Estado do Pará. Além disso, o advento da mineração também representou desenvolvimento do país em termos de infra-estrutura, e progresso para vida humana, com as mudanças tecnológicas.

Contudo, pela magnitude das jazidas e o elevado volume de produção das empresas mineradoras são geradas elevadas quantidades de resíduos e subprodutos, que são lançados e depositados no meio ambiente. Atualmente, a utilização desses rejeitos na produção de novos materiais é um dos grandes desafios existente no mundo todo.

No estado do Pará, onde se encontra as maiores empresas de beneficiamento de caulim, por exemplo, a utilização de resíduos originados pelas mesmas, já é uma realidade. Esses tipos de resíduos tem se mostrado uma excelente matéria-prima na produção de pozolanas, cerâmica e zeólitas (Flores & Neves 1997, Flores 2000, Barata & Dal Molin 2002, Lima 2004, Lima 2006, Angélica 2006, Martelli 2006, Barata 2007, Maia 2007, Maia *et al.*

2007, 2008, Moraes 2008, Paz, *et al.* 2010, Serra 2010, Rodrigues 2010, Moraes 2010, Menezes 2011, Santos 2011, Silva 2011).

Em 2010, o Brasil produziu aproximadamente 2.400 milhões de toneladas de caulim, que representam 7,8% da produção mundial, tornando-se o sexto maior produtor desse minério. Como já mencionado, as maiores empresas produtoras de caulim estão localizadas no Pará sendo elas: Imerys Rio Capim Caulim SA, que contribuiu com 39% da produção brasileira; Caulim da Amazônia SA (CADAM/ Vale), com 31%; Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys), com 24% (Instituto Brasileiro de Mineração- INBRAM 2010). Além disso, aproximadamente 97% das reservas brasileiras de caulim se encontram na região norte, no estado do Pará, Amapá e Amazonas (Mártires 2010). O grupo PPSA/ Imerys realiza o beneficiamento do caulim do Distrito Caulínico do Rio Capim, na região localizada a NE do Estado do Pará, entre a rodovia Belém-Brasília e a CADAM, da jazida do Morro do Felipe (Rio Jari), localizada no município de Vitória do Jari, extremo sul do Amapá, próximo ao rio Jari, na divisa com o município paraense de Almerim. Os caulins deste tipo de depósito apresentam altos teores de caulinita (geralmente acima de 90%) e são mais conhecidos como caulim “coating”, apropriado para aplicações do tipo cobertura de papel devido a sua elevada alvura, granulometria e viscosidade. Vale ressaltar que o Brasil, através dessas empresas, é o único país que produz caulim já beneficiado para o uso na indústria de papel (Mártires 2010).

Entretanto, somente nesse processo de beneficiamento são gerados por ano, aproximadamente 1/2 milhão de toneladas de resíduo constituído essencialmente por caulinita, decorrente da etapa de centrifugação. Contudo, o problema desse material é sua granulometria ($>2\mu\text{m}$), que é inadequada para produção de papel, sendo dessa maneira considerado como rejeito para esse processo. Porém, segundo as normas da ABNT- NBR (2004), o mesmo pode ser classificado como não-perigoso, por ser gerado a partir de um mineral não-metálico. Assim, o problema consiste na construção de grandes lagoas de sedimentação, onde esse rejeito é depositado, as quais ocupam grandes extensões e precisam de constante monitoramento.

Então, esse rejeito, por ser gerado de um caulim que já passou por tratamentos físicos e químicos, resultou de forma involuntária em um material de excelentes características para ser utilizado em síntese de zeólitas. Isso se deve ao fato de o mesmo ser constituído essencialmente por caulinita, um dos materiais mais utilizados na síntese de zeólitas. A razão disso está na proximidade das estruturas da caulinita e das zeólitas, após esse argilomineral ser ativado térmica ou mecanicamente. Na estrutura da caulinita o Al encontra-se em coordenação octaédrica e o Si em coordenação tetraédrica. Na transformação da caulinita para

metacaulinita, após o aquecimento, o Al passa da coordenação octaédrica para a tetraédrica e o Si permanece nela, resultando assim em uma estrutura não cristalina, com tetraedros de Al e Si (Brindley & Gibbon 1968, Breck 1974, Lambert *et al.* 1989, Kakali *et al.* 2002). Já as zeólitas apresentam estrutura cristalina e composta por tetraedros de Si e Al, que se unem através dos átomos de O, formando assim os arca-bouços (*frameworks* em inglês). Nessa união é gerada uma carga negativa, pela substituição do Al pelo Si nos tetraedros e também são gerados poros e canais definidos de tamanho moleculares. A carga negativa é contrabalanceada por cátions da família 1A e 2A, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis. Nos poros e canais se encontram os cátions trocáveis e a molécula de água, que também pode ser retirada da estrutura, favorecendo sua aplicação na adsorção, catálise e troca iônica (Breck 1974).

Sendo assim, a ativação térmica da caulinita é uma etapa primordial na síntese de zeólitas e para que essa seja bem sucedida é preciso uma reatividade máxima da metacaulinita. Então, a metacaulinita pode ser considerada altamente reativa quando essa apresentar um teor máximo de Al na coordenação tetraédrica.

Dessa forma, o desenvolvimento desse tipo de pesquisa além de ser uma iniciativa nas questões ambientais, por estar promovendo a utilização de um material, considerado como resíduo, na produção de outro material, de alto valor agregado, ainda avalia todo o seu processo de formação, para que esse novo material possa ser também utilizado para minimizar outros problemas ambientais, no caso da adsorção de metais pesados no tratamento de efluentes industriais.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho consiste em avançar na compreensão do método de produção da zeólita A e da sodalita com grau de pureza e ordem estrutural os mais elevados possíveis, partindo-se de rejeitos da indústria de caulim para cobertura de papel, existentes na região.

Os principais objetivos específicos são:

- Realizar a caracterização química e mineralógica dos rejeitos de caulim da região do Capim e Jari, assim como também um estudo sobre a ativação térmica da caulinita desses rejeitos, a várias temperaturas, para obter metacaulinitas altamente reativas.
- Determinar as condições ideais no processo de síntese da zeólita A de sódio, através do estudo das variáveis: temperatura e tempo de reação e disponibilidade de cátion no

meio reacional. E posteriormente realizar a troca iônica para produzir as outras formas catiônicas da zeólita A: de potássio (KA), magnésio (MgA) e a de cálcio (CaA).

- Estudar o processo de síntese da série sodalita nas mesmas condições do Processo Bayer e assim determinar suas condições ideais de temperatura, tempo e quantidade de cátion (Na^+) e dos anions, Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} na mistura reacional.
- Realizar a adsorção de uma mistura metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) em zeólita NaA e ajustar aos modelos Langmuir e Freundlich.

1.3. ESTRUTURA DA PESQUISA

Essa Tese intitulada “Desenvolvimento do Processo de Síntese da Zeólita A e da Sodalita a partir de Rejeitos de Caulim da Amazônia com Aplicações em Adsorção” foi dividida em oito capítulos. No primeiro capítulo são apresentados os argumentos que justificam a realização desse trabalho, os objetivos e a estrutura do mesmo. O segundo capítulo é dedicado a revisão bibliográfica, envolvendo pontos relevantes da pesquisa. Os demais capítulos referem-se a artigos científicos, tais como: Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A (Capítulo III); Thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin residues by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR (Capítulo IV); Síntese, Otimização e Caracterização da Zeólita NaA empregando rejeitos de Caulim da Região Amazônica. Produção da Zeólita KA, MgA e CaA (Capítulo V); Estudo do Processo de Síntese da Sodalita Bayer a partir de Rejeitos de Caulim da Região Amazônia (Capítulo VI) e Adsorção de misturas de metais pesados através de zeólita A sintetizada a partir de rejeitos de caulim da Amazônia (Capítulo VII). Sendo que o artigo do Capítulo III, já foi publicado na Clay Minerals, esse ano. Os artigos dos capítulos IV a VI foram submetidos para outras revistas e o artigo do Capítulo VII, ainda não foi submetido, pois futuramente serão usados outros modelos de adsorção para ajustar aos dados experimentais.

O artigo do Capítulo III mostra as melhores condições de síntese da zeólita A partindo-se do rejeito de caulim do Capim. Através da caracterização mineralógica e química desse rejeito, foi mostrado que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, que essa por sua vez, apresenta um elevado grau de ordem estrutural. Foi possível mostrar através desse artigo, a importância de se utilizar o rejeito industrial na produção de novos materiais.

No Capítulo IV foi verificado como é importante o estudo da ativação térmica da caulinita, pois mesmo ocorrendo à transformação de fases para metacaulinita, nem sempre as mesmas podem ser consideradas como reativas. Nesse artigo também foi realizada uma caracterização química e mineralógica do rejeito de caulim do Jari e com isso foi possível comparar os dois resíduos e verificar como essas diferenças influencia na obtenção da metacaulinita reativa.

No Capítulo V, com algumas informações obtidas nos dois capítulos anteriores e outras adquiridas nesse, foi sintetizada zeólita A de Na, a partir dos dois resíduos, com elevada pureza e grau de ordem estrutural. As fases KA, CaA e MgA foram produzidas através de troca catiônica, partindo-se da fase NaA.

O artigo do Capítulo VI refere-se à síntese da sodalita a partir desses rejeitos, em que se utilizaram as mesmas condições do Processo Bayer. Dados de Difração de Raios X e espectroscopia de infravermelho confirmaram a produção da série sodalita e a inserção dos ânions, utilizados na mistura reacional, na estrutura da mesma.

O Capítulo VII relata a adsorção de uma mistura de metais pesados em zeólita A, em que foi variada a concentração dos mesmos durante esse processo. Zeólita A mostrou-se como excelente adsorvente de Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

E finalmente, o Capítulo VIII expõe as conclusões gerais obtidas nesse trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAULIM

2.1.1. Considerações Gerais

O termo caulim é utilizado para designar tanto a rocha como o mineral. Em termos de rocha, significa que o caulim é predominantemente constituído pelo argilomineral caulinita e/ou um dos minerais do grupo da caulinita. Em termo de mineral, expressa o nome do grupo formado pelos argilominerais: caulinita, dickita, nacrita e halloysita. Contudo, caulinita é o mineral mais comum do caulim, sendo os demais raros. Todos esses minerais apresentam essencialmente a mesma composição química, com exceção da halloysita, que possui uma quantidade de água ligeiramente maior (Murray 2007).

O caulim tem sido amplamente utilizado devido as suas propriedades especiais como: tamanho fino de suas partículas, brilho, alvura, estrutura em camadas, etc. O processo de beneficiamento de caulim ocorre para remover impurezas minerais que afetam essas propriedades e depende da quantidade e natureza dessas. Assim, a qualidade e características resultantes do caulim são determinadas por sua futura utilização.

Segundo Monte *et al.* (2001), o caulim processado na usina contém de 85% - 95% de caulinita associado a outros minerais contaminantes, tais como: quartzo, mica, anatásio, rutilo, zircão, hematita e óxido de ferro hidratado. Apresenta em geral cor branca, devido ao baixo teor de ferro.

Suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (*filler*), no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, adsorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (Silva 2001).

A produção de zeólitas é outro tipo de utilização do caulim por ser fonte de Si e Al e devido à proximidade de suas estruturas, sendo essa uma das principais matérias primas na produção desse tipo de material microporoso.

2.1.2. Geologia

Os caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários. Os caulins primários são resultantes das alterações da rocha *in situ*, pela transformação de minerais como feldspato e outros aluminosilicatos para caulinita e sua classificação tem sido convencionalmente realizada de acordo com sua origem: intemperizado, hidrotermal e solfatara. No processo de intemperismo, em regiões de clima tropical (quente e úmido), as condições favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminosilicatos contidos em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas. No depósito hidrotermal, a alteração da rocha ocorre pela circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta. E no terceiro tipo de depósito primário (solfatara), as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapor de água rico em enxofre. Já os depósitos secundários de caulim, os quais são oriundos da deposição de materiais por correntes de água, pode ser classificados em três grupos: 1) caulim sedimentar, 2) areia caulínica, e 3) argilas plásticas (*ball clays*), refratárias e silicosas (*flint clays*). O caulim sedimentar apresenta como principal característica sua elevada percentagem de caulinita após beneficiamento (superior a 60% em peso), sendo seu produto resultante adequado para a indústria de papel. A areia caulínica contém menos de 20% de caulinita, enquanto as argilas plásticas, refratárias e silicosas são constituídas essencialmente por caulinita, porém com outros minerais associados (Bristow 1987).

As reservas brasileiras de caulim estão localizadas quase que totalmente na região norte do País, aproximadamente 97%, nos estados do Pará, Amapá e Amazonas (Sena & Mártires 2007).

Na região Amazônica existem duas áreas em que o caulim de origem sedimentar é beneficiado e processado para ser usado para indústria de papel. A primeira foi descoberta em 1967 e está localizada no Rio Jarí, um tributário da margem esquerda do Rio Amazonas (Monte *et al.* 2001, Murray 2007). Segundo Murray (2007), a 8 m do topo, o caulim é laterizado e contém uma quantidade considerável de gibbsita. O caulim próximo a laterita é fino, aproximadamente 90% menor que 2 μm e de tal modo é conhecido como caulim duro, no qual as partículas da caulinita são pequenas placas, não apresentando forma de *booklets* ou pilhas. Kotschoubey *et al.* (1999) verificou que esta área comporta os seguintes horizontes: a) substrato predominantemente arenítico alterado; b) espesso pacote caulínico, subdividido em

caulim inferior e caulim superior separados por um nível arenoso; c) crosta ferruginosa; d) horizonte bauxítico nodular 1; e) horizonte bauxítico nodular 2 e f) Argila de Belterra.

A segunda área encontra-se na região do Rio Capim, no nordeste do estado do Pará, entre a Rodovia Belém- Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim. Nesta região existem duas camadas ou horizontes principais de caulim: um inferior, na qual o caulim apresenta granulometria relativamente grossa; e outra superior de caulim com granulometria fina. O caulim da camada inferior é conhecido na indústria como caulim *soft* e apresenta um tamanho de suas partículas variando entre 50 a 60% menor que 2 μm , sendo este bem cristalizado. Na camada superior, as partículas de caulim são mais finas, em torno de 85% com tamanho de 2 μm ou até menor e é chamado de caulim duro (Murray 2007). Conhecido como *flint* ou *semi-flint*, esse tipo de caulim é considerado como estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura de papel (Carneiro *et al.* 2003).

2.1.3. Processo de Beneficiamento de Caulim

No Brasil existem três minas consideradas de grande porte, em relação à produção, sendo duas delas localizadas no Município de Ipixuna, no Estado do Pará e a terceira em Vitória do Jari, no Estado do Amapá. Essas três minas produzem caulim de alta qualidade para aplicação na indústria de papel, destinado quase que totalmente para o mercado internacional. Contudo, as empresas detentoras dessas minas se encontram no Estado do Pará. As empresas Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e a Pará Pigmentos SA (PPSA, pertencente à Imerys) operam as duas minas situadas na Bacia do Rio Capim (Ipixuna). A PPSA realiza o beneficiamento do caulim próximo à mina e o envia, através de um mineroduto, para o município de Barcarena, onde se localizam a usina de secagem, instalação de embalagem e o terminal portuário privativo. Já a IRCC realiza um pré-beneficiamento na mina e envia o produto via mineroduto até Barcarena, onde o beneficiamento é finalizado e o caulim é transportado através de um terminal privativo (Farias 2009). A empresa Caulim da Amazônia SA (CADAM), pertencente ao grupo Vale (Companhia Vale do Rio Doce) vem industrializando o caulim da jazida do Morro do Felipe desde 1976 (Kendall 1996). Essa mina é parte integrante de dez jazidas de caulim, situada em Magazão, município de Vitória do Jari, no Estado do Amapá. Assim, na CADAM, a mina, a lavra e o início do mineroduto situam-se no Amapá e a partir daí o minério é encaminhado para o beneficiamento no Pará, no município de Almerim (Monte *et al.* 2001).

Os processos de beneficiamento e remoção de impurezas dessas indústrias, em linhas gerais são semelhantes. Somente são encaminhados às unidades de beneficiamento, os caulins com menos de 10% de areia (resíduo com tamanho acima de 44 μm) e alvura a 78%. Da unidade de dispersão e desareamento, em que se proporciona uma recuperação em massa do caulim em torno de 88%, a polpa é transportada para a usina de beneficiamento onde ocorrem as etapas de centrifugação, separação magnética, alvejamento químico/floculação, filtragem, redispersão, separação e secagem (Monte *et al.* 2001).

Na centrifugação, são removidas partículas maiores que 2 μm . Em seguida, o produto das centrífugas (solução de partículas finas < 2 μm) será submetido ao separador magnético, para que impurezas como os óxidos de ferro e titânio, que dão a coloração rosa ao caulim, sejam removidas. A polpa de caulim com partículas menores que 2 μm e não-magnética é aglomerada através de soluções ácidas para melhorar eficiência da etapa de branqueamento químico. Após, a polpa é filtrada em filtro-prensa e, em seguida, redispersa para ser seca em secadores do tipo “spray-dryer”. A etapa final do beneficiamento consiste no armazenamento do caulim seco e pulverizado em silos de concreto (Barata 2007).

Esse processo de beneficiamento gera dois principais tipos de rejeitos: o primeiro, constituído por partículas de quartzo, e o segundo, mais volumoso, correspondendo em torno de 26% da produção, constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, o qual é armazenado em grandes lagoas de sedimentação em forma de solução aquosa. A Figura 2.1 apresenta uma foto de uma dessas lagoas de sedimentação da empresa PPSA.

A produção brasileira de caulim beneficiado em 2010 no Brasil alcançou aproximadamente 2.400 milhões de toneladas, apresentando crescimento em relação ao ano anterior, que foi de 2.030. Entre as principais empresas produtoras, a IRCC mantém a liderança da produção nacional respondendo por 39%, sendo seguida pela empresa CADAM com 31% e PPSA com 24% (Instituto Brasileiro de Mineração 2010). Dessa forma, somente o estado do Pará produziu 94% de caulim beneficiado em todo o Brasil, correspondendo assim uma quantidade de rejeito caulínico gerado de aproximadamente 586.560 mil toneladas.

Como esse rejeito é constituído essencialmente por caulinita com baixíssimas quantidades de impurezas, por ser gerado de um caulim que já passou por tratamentos físicos e químicos, vem sendo utilizado como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicação. Assim, foi utilizado como pozolanas para indústria de cimento por Barata & Dal Molin (2002), Barata (2007), Lima (2004), Lima (2006); agregados na construção civil por Flores (1997, 2000); produção de refratários por Martelli (2004) e sua mais recente utilização, na produção de zeólitas por Saldanha (2006), Maia (2007), Maia *et al.* (2007,

2008), Paz (2010), Moraes (2008), Serra (2009), Moraes (2010), Rodrigues (2010) Menezes (2011), Santos (2011), Silva (2011).



Figura 2. 1. Lagoa de sedimentação da empresa PPSA

2.1.4. Mineralogia

A estrutura da caulinita é composta de uma folha tetraédrica (Si_4O_{10}) ligada a uma folha octaédrica $[\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$ para formar uma simples camada. Essas folhas são contínuas na direção a e b e empilhadas uma por cima da outra na direção c (Grim 1953). A fraca ligação entre as camadas proporciona ao mineral um caráter placoso, quando visto ao microscópio eletrônico de varredura. Neste tipo de equipamento também é possível observar que as caulinitas ocorrem em uma variedade de formas, variando a partir de pequenas placas pseudo-hexagonais desorientadas, passando por pequenas pilhas de placas, para largas pilhas de espiral de placas, sendo elas individuais e tendo um contorno irregular (Bristow 1987).

A caulinita apresenta a seguinte fórmula estrutural: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, sendo sua composição teórica SiO_2 46,54%; Al_2O_3 39,50% e H_2O 13,96% (Murray 2007). Porém, esses valores teóricos podem variar de acordo com o processo de formação.

A estrutura em camada da caulinita consiste da repetição de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, dita 1:1 (T-O) e sua cela unitária é composta por seis centros octaédricos e quatro centros tetraédricos. Na folha octaédrica, somente quatro dos seis centros são ocupados, por isso a caulinita é dita dioctaédrica. A distância entre duas camadas 1:1 vizinhas corresponde ao espaçamento entre as camadas e no caso da caulinita equivale a 0,7

nm ou 7 Å (Bergaya *et al.* 2006). A Figura 2.2 apresenta a estrutura em camada 1:1 da caulinita.

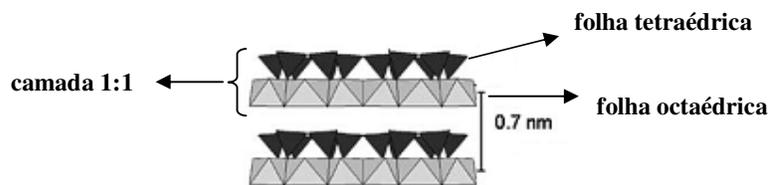


Figura 2. 2. Estrutura em camadas da caulinita (Fonte: adaptada de Bergaya *et al.* 2006)

A caulinita é um argilomineral eletricamente neutro, ou seja, não apresenta capacidade de troca catiônica, pois segundo Bergaya *et al.* (2006) a folha octaédrica apresenta cátions trivalentes em dois centros octaédricos, com uma vacância no terceiro e a folha tetraédrica apresenta Si^{4+} em todos os tetraedros, ou seja, não há substituição do Al^{3+} por Si^{4+} .

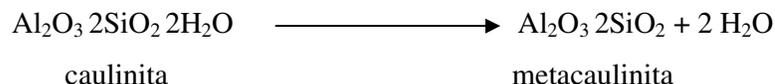
Com a ajuda de várias técnicas de espectroscopia, sendo uma delas infravermelho, numerosos estudos têm mostrado que a caulinita formada em condições de intemperismo, muitas vezes apresenta uma pequena quantidade de Fe^{3+} na folha octaédrica, substituindo o Al^{3+} (Meunier 2001). Devido à diferença dos raios iônicos entre o Al^{3+} (0,61 Å) e o Fe^{3+} (0,73 Å), este tipo de substituição acarreta um acréscimo no eixo b da cela unitária (0,0066 Å/ Fe^{3+}) e causa a ocorrência de defeitos no cristal (Brindley 1986, Petit & Decarreau 1990). E esses defeitos, por sua vez, causados por essa substituição iônica, geralmente diminui o grau de ordem estrutural da caulinita, como foi verificado através de Ressonância Paramagnética Nuclear (Mestdagh *et al.* 1980), espectroscopia de Mössbauer (Fish *et al.* 1983) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (Brindley *et al.* 1968). Segundo Murray (1986), os caulins que apresentam menor quantidade de defeitos geralmente ocorrem na forma de cristais hexagonais ou pseudo-hexagonais, com desenvolvimento dos cristais ao longo do eixo c.

2.1.5. Metacaulinita

A metacaulinita é o resultado do processo de ativação da caulinita, o qual é produzido através de tratamento térmico ou mecânico. É a eliminação da água através do grupo OH na estrutura do mineral, mais especificamente na folha octaédrica (Brindley & Gibbon 1968, Stoch & Waclawska 1981).

Durante o tratamento térmico, a caulinita passa por diferentes fases que dependem da temperatura de calcinação. A metacaulinita, uma fase não cristalina, é a primeira delas,

formada teoricamente a partir de 550 °C por uma reação endotérmica de dehidroxilação, como segue:



Nessa temperatura (550°C), as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor, ocorrendo um colapso na sua estrutura original convertendo-se em metacaulinita.

O grau de ordem estrutural da caulinita mostra elevada influencia na temperatura de dehidroxilação e formação da mullita (Bellotto *et al.* 1995, Gualtieri *et al.* 1995, Gualtieri & Bellotto, 1998). Dessa forma, caulim constituído de caulinita de alto grau de ordem estrutural e baixo nível de impurezas precisa de temperaturas de ativação térmica mais elevada que amostras de baixo grau estrutural (Chandrasekhar 1996).

Na transformação da caulinita para metacaulinita a rede Si-O da folha tetraédrica permanece intacta, enquanto a rede Al-O,OH da folha octaédrica se reorganiza, o átomo de Al passa da coordenação octaédrica para a tetraédrica (Brindley & Gibbon 1968, Breck 1974, Lambert *et al.* 1989, Kakali *et al.* 2002).

Rocha & Klinowski (1990) testaram a reatividade de metacaulinitas preparadas a várias temperaturas na síntese de zeólita X e constataram que o rendimento desse material foi máximo para as amostras (metacaulinitas) preparadas no intervalo de 750-800 °C, quando o teor de Al hexa-coordenado era mínimo e de Al penta e tetra- coordenado era máxima.

Assim, a reatividade de uma determinada metacaulinita pode ser explicada em termos da diferença estrutural da mesma. Em determinadas temperaturas, a estrutura da metacaulinita apresenta um elevado teor de Al em coordenação 4. Porém, a elevação da temperatura provoca um colapso da sua estrutura e um material pseudo amorfo é produzido, que é precursor da mullita, em que os átomos Al estão em sua grande maioria em coordenação 6 (Gualtiere *et al.* 1997). E como a estrutura das zeólitas é formada por tetraedros de Si e Al, a amostra de alto teor de Al (IV) se torna altamente reativas na síntese desses materiais microporosos. Então, entre os dois materiais amorfos, a metacaulinita é mais reativa na síntese de zeólitas.

2.2. ZEÓLITAS

2.2.1. Considerações Gerais

As zeólitas podem ser encontradas naturalmente ou podem ser sintetizadas em laboratório. No primeiro caso, as zeólitas são consideradas como um mineral, pois está dentro da definição clássica utilizada na mineralogia e geologia: “Mineral é uma substância sólida homogênea de ocorrência natural, com estrutura interna ordenada e composição química definida, mas não fixada e que tem sido formado como um resultado de processos geológicos” (Klein & Dutrow 2007). No segundo caso, é possível encontrar dois grupos de zeólitas sintéticas: aquele grupo que tenta imitar as condições naturais de formação, sintetizando equivalentes minerais e outro que produzem zeólitas que não são encontradas naturalmente, porém como possuem uma estrutura interna ordenada são consideradas substâncias cristalinas.

As zeólitas naturais são encontradas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas básicas, sendo disputada por colecionadores e expostas em museus por fazerem parte dos mais belos exemplares de cristais. São também encontradas como minerais acessórios em rochas ígneas e ocorrem como alteração de aluminossilicatos, tais como feldspato e feldspatóide. Em rochas sedimentares as zeólitas ocorrem como minerais autigênicos (Byrappa & Yoshimura 2001).

Em países como Estados Unidos, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coreia, as jazidas de zeólitas são exploradas comercialmente, por serem relativamente abundantes e apresentarem menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura* ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos (Resende & Monte 2005).

No Brasil, até o momento não se tem conhecimento de depósitos ou minas de zeólitas, existindo apenas ocorrências sem volume de lavra. Rezende & Angélica (1997) estudaram as principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil com destaque para zeólitas na Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), Analcima na Formação Adamantina -Bacia do Paraná (SP) e Heulandita na Formação Botucatu- Bacia do Paraná (MS).

As zeólitas foram descobertas pelo mineralogista sueco Crönstedt em 1756 através de um mineral (a estilbita), que intumescia quando aquecido por uma chama e por esse fato, o mesmo atribuiu a esse grupo de minerais o referido nome, que vem do grego e significa pedra que ferve (Breck 1974).

Apesar de todo o seu potencial, as propriedades das zeólitas somente foram constatadas a partir de 1845, quando Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (Luz 1995). Antes disso, segundo Guisnet & Ribeiro (2004), durante cerca de 200 anos após sua descoberta, as zeólitas foram essencialmente utilizadas pela beleza de seus cristais (joalheria).

A primeira síntese de zeólitas ocorreu em 1862, por St Clair Deville, que produziu levinita a partir de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de ensaio sob aquecimento (Breck 1974).

Para a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares, que são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. As zeólitas apresentam poros com abertura de até 2 nm, sendo dessa maneira classificada como material microporoso (McCusker *et al.* 2001).

Zeólitas são utilizadas como trocadora iônica devido ao desequilíbrio de cargas elétricas em sua estrutura cristalina. Os seus poros de tamanho uniforme e de dimensão moleculares permitem que sejam utilizadas também como peneira molecular na adsorção e na catálise. No peneiramento molecular, somente moléculas de poros compatíveis com os das zeólitas vão percorrer sua estrutura, enquanto outras vão ser excluídas (as maiores). Assim, esse material poroso se torna um adsorvente na adsorção seletiva, e um catalisador de seletividade de forma. Mas ainda há outra característica muito importante nas zeólitas: sua área superficial específica que tem um valor bem elevado em relação a outros aluminossilicatos, sendo este um importante fator na cinética de todos os processos de interação heterogênea (Breck 1974, Rabo 1974, Barrer 1978).

Uma das vantagens de se utilizar zeólita sintética é a possibilidade de variar sua relação Si/Al, de acordo com a necessidade específica. O aumento dessa relação resulta em uma alta estabilidade térmica, resistência ao meio ácido e hidrofobicidade, contudo a capacidade de troca iônica decresce (Zagorodni 2007).

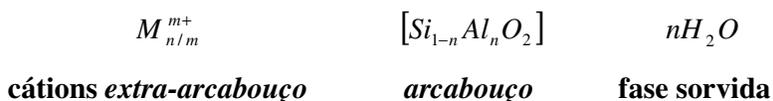
Em relação ao mercado mundial de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares, foi verificado um crescimento imenso desde sua introdução como material industrial, em 1954, sendo que em 2008 sua comercialização alcançou 1.8×10^6 t. A maior parte (72%) foi destinada para a produção de detergente, em que zeólita A (e recentemente a fase P) é utilizada no processo de troca iônica. O preço das zeólitas muda consideravelmente conforme sua aplicação. Nos Estados Unidos, para catálise, os preços variam de US\$ 3- 4/kg (para os

processos catalíticos no refinamento de petróleo) para cerca de US\$ 20/kg (para catalisadores especiais). Para adsorventes, de US\$ 5- 9/kg para acima de 10 dolares para cada kilograma, no caso de adsorventes especiais. Para produção de detergente o preço tem valor de cerca de US\$ 2/kg. Já as zeólitas naturais para aplicações gerais são vendidas por US\$ 0,04 – 0,25/kg e como adsorventes industriais por US\$ 1,50 – 3,50/kg (Davis & Inoguchi 2009 Apud Flanigen 2010).

2.2.2. Definições e Estrutura das zeólitas

Segundo Wright & Pearce (2010) as zeólitas podem ser definidas de forma rigorosa como aluminosilicatos com estrutura em arcabouço conectada tetraedricamente baseada no compartilhamento da extremidade dos tetraedros aluminato (AlO_4) e silicato (SiO_4). Para isso, no arcabouço, formado somente por sílica, ocorre a substituição do Si pelo Al. Essa substituição aliovalente ($Al^{3+} \leftrightarrow Si^{4+}$) fornece uma carga negativa geral para a estrutura, a qual é balanceada pela presença de cátions extra-arcabouço no interior do espaço poroso. Esses poros são também capazes de receber átomos neutros e moléculas de tamanho suficiente para entrar nesses. Atualmente, a definição e utilização do termo “zeólita” tem expandido e variado para envolver a composição e estrutura dos materiais não aluminosilicatos (Flanigen *et al.* 2010). O termo inclui estruturas de óxido tetraedral com átomos no arcabouço diferentes de Si e Al, em que as propriedades das zeólitas são mantidas (Broach 2010). “Zeólita e materiais semelhantes às zeolitas” são termos utilizados para tentar englobar todo o material de interesse. Mais recentemente, o termo “material nanoporoso” tem sido aplicado para zeólitas e peneiras moleculares (Flanigen *et al.* 2010).

Segundo McCusker *et al.* (2001) e Cundy & Cox (2003), a estrutura das zeólitas é formada por moléculas hospedeiras (tetraedros de Si e Al) e moléculas visitantes (cátions trocáveis e água). Para Payra & Dutta (2003), a composição das zeólitas pode ser mais bem descrita através de 3 componentes:



A estrutura dos materiais microporosos como as zeólitas, é composta por poros, que são os vazios formados entre os átomos ligados entre si e que estão arranjados de maneira ordenada (McCusker *et al.* 2001).

Os espaços porosos são definidos de acordo com suas características e assim têm-se as janelas, as cadeias, as cavidades e os canais. As janelas são os n-anéis, que definem as fases de um poro poliedral. As cadeias são os poros, cujas janelas são limitadas para ser penetradas por moléculas maiores que a água. As cavidades são os poros poliedrais não estendidos infinitivamente, os quais têm faces pouco definidas por um anel, é grande o suficiente para ser adentrado por espécies visitante maior que a água. Já os canais são poros de extensão infinita e seu tamanho efetivo é uma característica fundamental dos materiais microporosos e mesoporosos, que descreve a acessibilidade do sistema poroso para espécie visitante. Ele é geralmente definido em termos de seu menor n-anéis (descrição topológica) ou de sua abertura (descrição métrica). No caso da zeólita A, o sistema de canais tem poros de abertura de 8 anéis, com diâmetro livre de aproximadamente 0,41 nm (McCusker *et al.* 2001). A Figura 2.3 ilustra essas características dos poros.

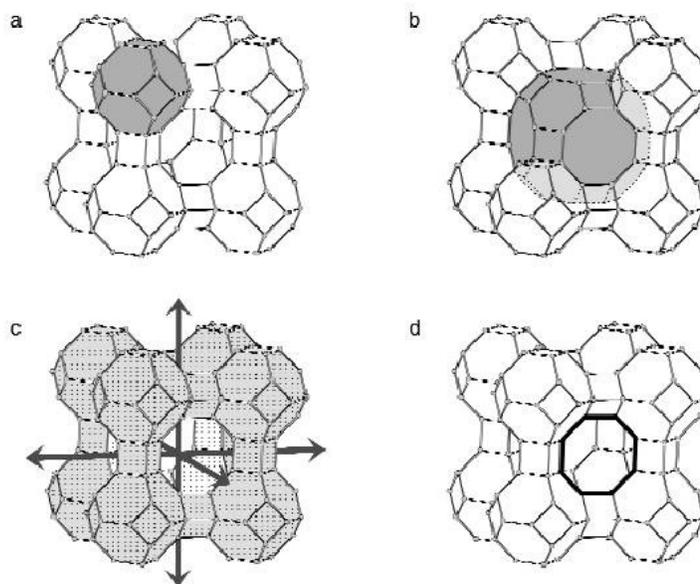


Figura 2. 3. Características dos poros: cadeia (a), cavidade (b), canais (c) e os 8 anéis definindo a largura do canal de 0,41 nm da zeólita A (d) (Fonte: McCusker *et al.* 2001)

A unidade de construção básica para o arcabouço é o tetraedro TO_4 , em que a letra T representa tipicamente um átomo de Si ou Al e os átomos periféricos são os O (Broach 2010).

As várias formas de representar as unidades primárias de construção ou básica da estrutura das zeólitas estão apresentadas na Figura 2.4.

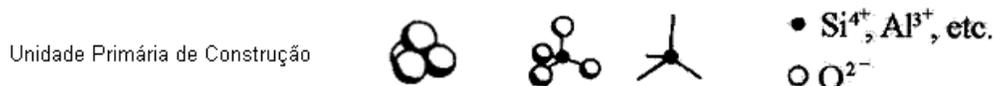


Figura 2. 4. Tetraedros (Fonte: adaptada de Byrappa & Yoshimura 2001)

Os tetraedros se unem através de compartilhamento de oxigênio para dar origem às unidades de construção secundárias (*SBU*, do inglês *Structural Base Units*), que segundo Breck (1974) são uma subunidade da estrutura, comum a determinadas zeólitas e podem ser utilizadas para classificar a tipologia do arcabouço zeolítico. A classificação consiste de 7 grupos, como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2. 1. Grupos Estruturais das zeólitas

| Grupo | Unidades de Construção Secundária |
|-------|--|
| 1 | Anel simples de 4 tetraedros (S4R) |
| 2 | Anel simples de 6 tetraedros (S6R) |
| 3 | Anel duplo de 4 tetraedros (D4R) |
| 4 | Anel duplo de 6 tetraedros (D6R) |
| 5 | Complexa 4-1 T_5O_{10} |
| 6 | Complexa 5-1 T_5O_{16} |
| 7 | Complexa 6-1 T_5O_{20} |

Fonte: Breck (1974)

As *SBU's* se combinam formando os poliedros, também conhecidos como cadeias e cavidades. Assim, os arcabouços também possuem sua classificação, como por exemplo: α -cavidade e β -cadeia ou cadeia sodalita, γ -cavidade ou cavidade gmelina e a ε -cavidade ou cavidade cancrinita. Essas denominações sodalita, gmelina e cancrinita referem-se às primeiras zeólitas conhecidas nas quais em suas estruturas são encontradas essas cavidades (Breck, 1974). As unidades de construção secundárias e as diferentes cavidades estão apresentadas na Figura 2.5.

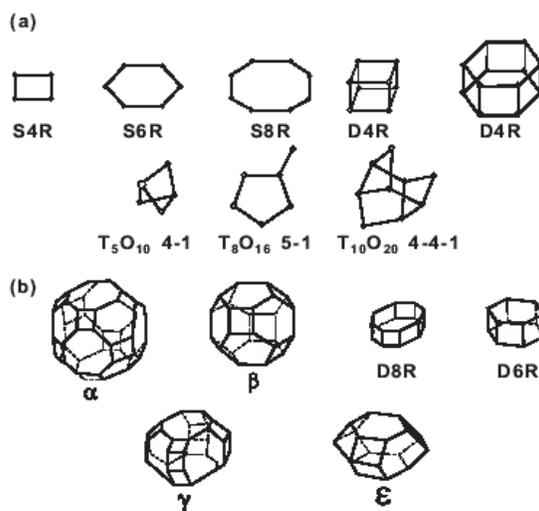


Figura 2. 5. Unidades Secundárias de Construção (a), Grupos Poliedros (b) (Fonte: Breck 1974)

A β - cadeia é formada por 6 anéis simples de 4 tetraedros (S4R) e 8 anéis simples de 6 tetraedros (S6R) e apresenta a seguinte notação $[4^6, 6^8]$. Essa notação, segundo a IUPAC, informa o número e os tipos de anéis que formam a cadeia, assim o expoente indica o número de anéis e a base o tipo de anéis (McCusker *et al.* 2001). A junção do DR4 e da β - cadeia forma o arcabouço da zeólita A, como pode ser visto na Figura 2.6.

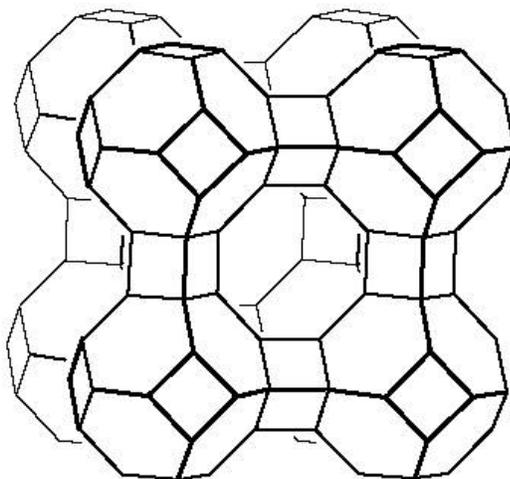


Figura 2. 6. Arcabouço da zeólita A (Fonte: McCusker & Baerlocher 2007)

Os canais e cadeias do arcabouço (*framework*) das zeólitas são geralmente preenchidos com os cátions extra-arcabouço (cátions trocáveis, que tem a função de balancear a carga negativa do arcabouço), com as moléculas de água, que podem ser removidas e/ou

com as espécies orgânicas. Todos eles podem surgir a partir da mistura de síntese ou podem ser resultados de tratamentos pós-síntese (McCusker & Baerlocher 2007).

Assim, os arcabouços zeolíticos são formados pelos tetraedros que estão ligados entre si formando os vazios, que proporcionam um tipo de arcabouço hospedeiro enquanto os cátions e a H₂O se beneficiam dessa característica.

2.2.3. O Processo de Síntese de Zeólitas

As zeólitas podem ser formadas em condições hidrotermais, ou seja, sua cristalização ocorre a partir de sistemas aquosos, que contém os componentes químicos necessários em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado (Breck 1974). A temperatura e a pressão envolvidas nesse processo são consideradas elevadas, com valores maiores que 100 °C e 1 bar, respectivamente (Yu 2007).

A síntese hidrotermal de zeólitas envolve poucos passos elementares no qual uma mistura de espécie Al e Si, cátions metálicos ou moléculas orgânicas e água são convertidos via uma solução supersaturada alcalina para um aluminosilicato cristalino microporoso. O processo químico complexo envolvido nesta transformação pode ser denominado como zeolitização (Byrappa & Yoshimura 2001).

Segundo Cundy & Cox (2005) em uma síntese característica de zeólita, possivelmente ocorre as seguintes etapas: (1) A mistura de um reagente amorfo, o qual contém os íons formadores de estrutura (tais como Si, Al, P, Ga, Zn, etc.), em um meio básico que resulta em uma fase parcialmente reagida, chamada de fase amorfa primária. (2) aquecimento da mistura reacional a temperaturas acima de 100 °C e pressão autogênica em autoclaves. (3) formação de uma fase secundária amorfa. (4) após o período de indução, a formação do núcleo acontece. (5) crescimento do material zeolítico a partir do sólido amorfo. Contudo, existe evidência que essa fase secundária amorfa (formada na etapa 3) já apresenta um grau de ordem estrutural considerável devido o efeito estruturante do cátion em solução (Kosanovic *et al.* 2008).

Por outro lado, o método mais apropriado para sintetizar a série sodalita é através da transformação hidrotermal da caulinita em solução concentrada de NaOH, pois a formação da sodalita ocorre mais rapidamente a partir de caulim. Então, nesse caso, o importante não é a formação de um gel precursor amorfo e sim sua reorganização em um produto cristalino (Benharrats *et al* 2003).

Inicialmente, os processos hidrotermais eram estudados em temperaturas acima de 200 °C e pressão correspondente elevada, na presença de um grande excesso de água. Porém, vários trabalhos de síntese de zeólitas alcançaram um enorme sucesso no início dos anos 40, quando a difração de raios-X proporcionou facilmente a identificação dos produtos e Barrer desenvolveu o gel de síntese. Essa abordagem se baseou partindo-se de componentes muito reativos em sistema fechado e empregando temperatura e condições de cristalização que foram mais típicos de componentes orgânicos do que de formação de minerais (Breck, 1974).

Segundo Breck (1974), um gel é definido como um aluminosilicato hidratado do metal, o qual é preparado a partir de qualquer um dos casos: uma solução aquosa, sistema coloidal, sólidos ou aluminosilicatos reativos, tal como a metacaulinita (caulinita tratada termicamente) e vidro. Outros aluminosilicatos, como a halloysita também são utilizados na síntese de zeólitas, sendo que não é necessário realizar nenhum tratamento na halloysita antes de ser misturada com a base fonte de cátion (Breck 1974, Novembre *et al.* 2005).

Os géis de síntese são cristalizados em sistema hidrotermal fechado em temperaturas variando, desde a ambiente até 300 °C, em alguns casos. A pressão é aproximadamente igual à pressão de vapor de água saturada na correspondente temperatura. O tempo necessário para cristalização varia de poucas horas para alguns dias. O gel tem um grande papel no processo de síntese, pois a cristalização das zeólitas é atribuída pela sua alta reatividade. Assim, fatores como a concentração da base e a alta atividade da superfície, devido ao tamanho pequeno das partículas da fase sólida de interesse, também tem grande influência (Breck 1974).

Nos aluminosilicatos, o íon alumínio pode existir em coordenação 4 ou 6, em contraste com o sílcio, que está sempre em coordenação 4. Nas zeólitas, o átomo de Al está em coordenação 4 com o oxigênio e estas estruturas apresentam alta facilidade de cristalização comparada aos outros aluminosilicatos, em que o íon alumínio está localizado ou em uma estrutura ordenada ou em coordenação 6 (Breck 1974).

O processo de síntese da maioria das zeólitas partindo-se de caulinita passa por duas etapas. Na 1ª, a caulinita é tratada, ou por meio térmico ou por meio mecânico, para resultar na metacaulinita. Já na 2ª, a metacaulinita é reagida com a fonte do cátion e com outra fonte de Si, no caso de zeólitas com relação Si/Al maior que 1, em condições (temperatura, tempo e relação cátion/Al) apropriadas para cada tipo de zeólita pretendida (Breck 1974, Kim *et al.* 2000, Alkan *et al.* 2005, Saldanha 2006, Maia *et al.* 2007, Mignoni *et al.* 2008, Muzzi *et al.* 2008).

Outra maneira de sintetizar zeólitas com alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de argilomineral envolve o aumento dessa relação na argila de partida pela lixiviação de alumina,

através de tratamento ácido. Um exemplo disso ocorreu na síntese da zeólita Y com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,1$ preparada a partir de lixiviação ácida do metacaulim, utilizando uma composição geral de 4,8 Na_2O . Al_2O_3 . 9,6 SiO_2 . 192 H_2O (Breck 1974).

Dessa forma, as condições de síntese de zeólitas, como a origem e tratamento do material de partida, temperatura, tempo, relações Si/Al e alcalinidade do meio têm grande influência na composição do produto final, assim como também o grau de pureza dos materiais de partida. Contudo, segundo Kallai & Lapidés (2007), no caso da síntese utilizando diretamente caulinita de vários caulins, verificou-se que as impurezas contidas nessas diferentes amostras não influenciaram no produto final. O mesmo não ocorreu quando essas mesmas amostras de caulinitas passaram pelo processo de calcinação, antes da síntese, pois foram obtidos diferentes produtos.

As zeólitas sintéticas representam estruturas metaestáveis que podem, em determinadas condições, ser transformadas em outro tipo de zeólita, termodinamicamente mais estável (Byrappa & Yoshimura 2001). Para Breck (1974), esse é um dos prováveis motivos para o qual a maioria das zeólitas sintéticas não ter um correspondente mineral. Essas zeólitas são fases de não-equilíbrio e não vão existir quando a fase de equilíbrio prevalecer.

Segundo Strohmaier (2010) a concentração de hidróxido pode ter grande efeito na transformação da fase metaestável para a mais densa. Em muitos casos, a fase metaestável é o alvo da síntese e a mesma se cristaliza primeiro. Para longo tempo de síntese, essa fase pode ser transformada naquela mais estável. Assim, é importante determinar o correto nível de íon hidróxido para que a fase que se deseja possa ser recuperada, antes que a outra, mais estável inicie sua formação.

A zeólita A, em determinadas condições de síntese, é uma fase metaestável que tende a se transformar para hidroxisodalita com o tempo. Maia (2007) realizou a síntese de zeólita A e verificou que para a temperatura de 110 °C, o tempo ideal para que somente essa zeólita fosse formada seria 24 h, após esse tempo inicia-se a cristalização da hidroxisodalita. Assim, também foi verificado nesse mesmo trabalho que o teor de sódio ideal para que somente zeólita A fosse produzida foi de 1,26 (relação Na/Al na mistura reacional) para valores maiores como 1,40, hidroxisodalita foi sintetizada juntamente com zeólita A. Essa transformação de fases também ocorre em outras zeólitas. Dessa forma, a estabilidade de uma zeólita pode ser alcançada a partir da escolha da composição da mistura reacional e das condições de síntese que sejam assim favoráveis a ela (Rabo 1974).

2.3. ZEÓLITA A

A zeólita A é uma daquelas substâncias cristalinas que não possuem um equivalente mineral, porém, pelo número de publicação, há um grande interesse no seu processo de síntese devido às suas características muito atrativas, sendo uma delas a sua capacidade de variar o tamanho de seu poro.

A síntese da zeólita A ocorreu pela primeira vez em 1969, por Milton e Breck. É uma zeólita normalmente sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica (Breck 1974). Outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica, deste modo é uma zeólita que possui poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3 Å), Na (4 Å) e Ca (5 Å) e pode ser chamada com um nome que lembre essa variação de comportamento. Assim, tem-se: zeólita 3A ou KA, zeólita 4A ou NaA e zeólita 5A ou CaA (Breck 1974, Rabo 1974, Barrer 1978).

Dessa forma, para zeólita A na forma sódica, é possível a remoção de moléculas de CO₂ a partir de CH₄. A fase KA pode ser usada para remoção de água em álcool e alcano, enquanto a CaA permite a entrada de n-alcano e exclui alcanos ramificados (Guan *et al.* 2001).

As unidades secundárias de construção da zeólita A são o anel duplo de 4 tetraedros (D4R), a β- cadeia [4⁶, 6⁸] (cadeia sodalita) e a α- cavidade [4¹², 6⁸, 8⁶] (McCusker *et al.* 2001, Lobo 2003). A conexão do D4R e da cadeia sodalita produz a α- cavidade, com 11, 4 Å (a larga cavidade no centro da estrutura) e dois sistemas de canais que são conectados para permitir o movimento dos íons Na⁺ e moléculas de água (Grizzeti & Artioli 2002, Broach 2010). Essas SBU's formam o arcabouço da zeólita A e resulta em um sistema de canais tridimensionais apresentando anéis de 8 membros com abertura do poro com um diâmetro livre de aproximadamente 0,41 nm em todas as três direções (McCusker *et al.* 2001). A Figura 2.7 apresenta as unidades secundárias de construção da zeólita A e seu arcabouço e a Figura 2.8, a forma do seu sistema de canais.

A estrutura cristalina da zeólita A pertence ao grupo espacial Fm-3c (a = 24,6 Å) e possui 8 cadeias por cela unitária. A fórmula química da zeólita A geralmente obtida nas produções industriais se aproximada da seguinte: $[\text{Na}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{216}] [\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}]\text{-LTA}$ (Lobo 2003).

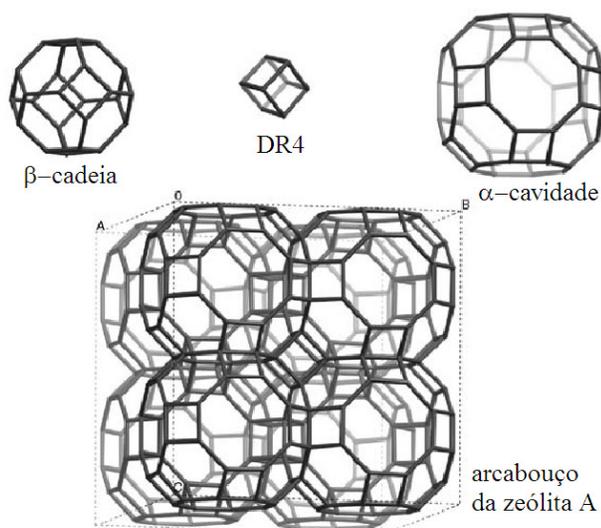


Figura 2. 7. As unidades secundárias de construção da zeólita A e seu arcabouço zeolítico (Fonte: adaptada de Lobo 2003)

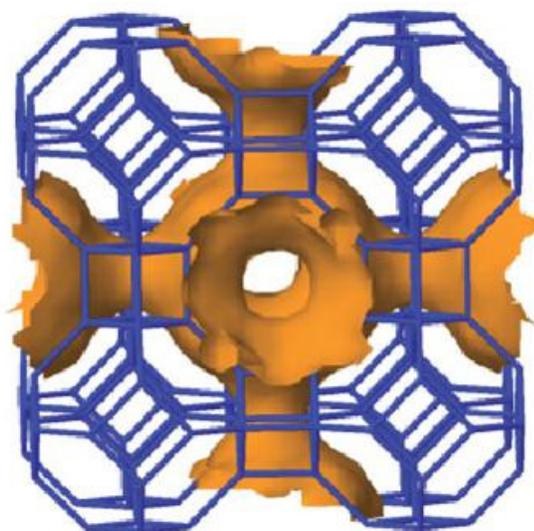


Figura 2. 8. Sistema de canais da zeólita A (Fonte: Broach 2011)

Sendo uma zeólita de baixo conteúdo de Si, ou seja, sua relação Si/Al é igual a 1, pode ser facilmente sintetizada partindo-se de caulinita. Sua síntese passa por duas etapas: (1) a transformação da caulinita para metacaulinita e (2) a reação da caulinita com NaOH. Na etapa 1, é feita a ativação da caulinita para a forma não cristalina metacaulinita, que é mais reativa. Essa ativação pode ser feita através de tratamento térmico (calcinação) ou por tratamento mecânico (moagem) e suas condições experimentais vão depender da origem e características da caulinita. Na etapa 2, ocorre a zeolitização em condições que também vai depender da caulinita de partida.

A seguir serão apresentados alguns trabalhos de pesquisa de síntese de zeólita A, no qual utilizaram caulim, como fonte de Si e Al.

Gualtiere *et al.* (1997) realizaram a síntese da zeólita A de Na a partir de um caulim, constituído por caulinita de alto grau de ordem estrutural, que foi aquecido nas temperaturas de 600 e 800 °C. Os resultados revelaram, pela alta reatividade da caulinita ativada a 600 °C, que o histórico da ativação térmica tem grande influencia na cinética de formação da zeólita A. Isso pode ser explicado pela diferença estrutural do material precursor ativado a diferentes temperaturas. A 600 °C, a estrutura da metacaulinita apresenta principalmente Al em coordenação 4. Já a 800 °C ocorre um colapso da estrutura da metacaulinita e um material pseudo-amorfo (precursor da mullita) é formado com elevado Al hexa-coordenado. Assim, a formação da zeólita A é favorecida a partir da metacaulinita.

Rocha *et al.* (1991) sintetizaram zeólita A partindo-se de caulim, composto por caulinita de alto grau de ordem estrutural, com baixíssimo grau de impureza (3% de mica) e Fe₂O₃ igual a 0,42%. Metacaulim foi obtida pela calcinação desse caulim nas temperaturas 550, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 h. Essas amostras foram reagidas com uma solução de NaOH (5M) e aquecidas em autoclave a 90 °C em vários tempos: 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. O átomo de Al da metacaulinita preparada a 700 °C mostrou-se mais fortemente afetado pela alcalinidade da solução reagente (alta reatividade da metacaulinita) do que pelas outras amostras calcinadas. Através de DRX e RMN, verificou-se que zeólita A inicia sua cristalização a partir do tempo de 120 min.

Murat *et al.* (1992) estudaram a síntese de zeólitas a partir de 2 amostras de caulim com diferenças no conteúdo de Fe estrutural e cristalinidade: caulim bem cristalizado (0,6% de ferro total como Fe₂O₃) e caulim pouco cristalizado (1,3% de ferro total como Fe₂O₃). Essas amostras foram termicamente ativadas no intervalo de temperatura de 600-1100 °C por 3 h. Primeiramente foi obtido um gel, preparado por envelhecimento de uma mistura de metacaulinita, água e NaOH sólido por 12 h. O tratamento hidrotermal desse gel foi realizado a 100 °C em intervalo de tempo de 0 a 8 h. Através de DRX, foi verificado que zeólita A cristaliza somente a partir de amostras de caulim bem cristalizado preparado em temperaturas menores que 900 °C e de amostras de caulim pouco cristalizado preparado a 850 °C.

Kim *et al.* (2000) investigaram o efeito do processo mecânico e químico da caulinita na formação das zeólitas A e X. O caulim foi submetido à moagem nos tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos para ocorrer a ativação da caulinita. Logo em seguida, as amostras de caulim tratado com uma solução de NaOH (1,25 M) foram agitadas com agitador magnético, a 60 °C por 24h, em um banho de água. Através de DRX observou-se que zeólita A começa a

cristalizar nos produtos de amostras de caulinita moída a partir de 15 minutos e as intensidades dos picos dessa zeólita aumentam com o progresso do tempo de moagem. No entanto, no produto de amostras moídas por 120 minutos, as intensidades dos picos da zeólita A diminuem levemente, devido à formação da zeólita X. Isto implica que a formação das zeólitas A e X é influenciada pelo estado de ativação da caulinita, em que zeólita A com razão molar Si/Al igual a 1 é formada predominantemente na amostra com baixo grau de ativação, dentro de 60 minutos. Ao contrário, quando o grau de ativação (tempo de moagem) é aumentado, o componente AlO é facilmente dissolvido em solução de NaOH. E durante a reação, a formação de zeólita X com razão molar Si/Al de 1/2 é promovida devido ao aumento de SiO livre nas partículas moídas.

A síntese da zeólita A também foi estudada utilizando como precursor a caulinita de um rejeito de beneficiamento de caulim para papel do distrito caulinitico da região do Capim, Pará. O tratamento térmico para produzir a metacaulinita foi realizado em mufla a 700 °C por 2 h. O processo de síntese ocorreu em autoclaves, em que eram misturadas a metacaulinita, a solução de NaOH (5N) e água, variando-se temperatura, tempo e relação Na/Al. Foi verificado que as condições ideais de síntese da zeólita A são as seguintes: T = 110 °C, t = 24 h e Na/Al = 1,26 (Maia 2007, Maia *et al.* 2007).

Por outro lado, Muzzi *et al.* (2008) utilizaram na síntese da zeólita A o caulim *flint* também da região do Capim, sendo este material todo descartado no beneficiamento do caulim *soft*, que por sua vez é usado na cobertura de papel. Como em todos os processos de síntese da zeólita A, o caulim primeiramente foi aquecido para produzir metacaulinita (800 °C/ 3h). Posteriormente, a metacaulinita foi reagida com uma solução de NaOH em temperatura de 80 °C e tempos variando de 24 para 144 h. Em 24 h de reação foi possível sintetizar zeólita A e a partir de 96 h, hidroxisodalita também se formou.

2.4. SODALITA

O arcabouço da sodalita consiste no compartilhamento pelas extremidades dos tetraedros SiO₄ e AlO₄, formando os anéis de 4 e 6 tetraedros e resultando na β-cadeia ou cadeia sodalita, a qual é comum em muitas zeólitas. Cada cadeia sodalita é preenchida com o grupo Na₄Cl, que faz o balanço de carga com arcabouço negativo (Mead & Weller 1995).

Segundo Johnson *et al.* (1999) a sodalita pode ser descrita pela fórmula geral M₈[AlSiO₄]₆X₂, em que M é o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com grupo M₄Cl localizado no centro de cada cadeia. As β-cadeias podem conter também

uma variedade de sais encapsulados $M^+ A^-$, hidróxido $M^+ OH^-$ e/ ou moléculas de água. (Engelhardt *et al.* 1992). A junção das β -cadeias forma o arcabouço da sodalita (Figura 2.9).

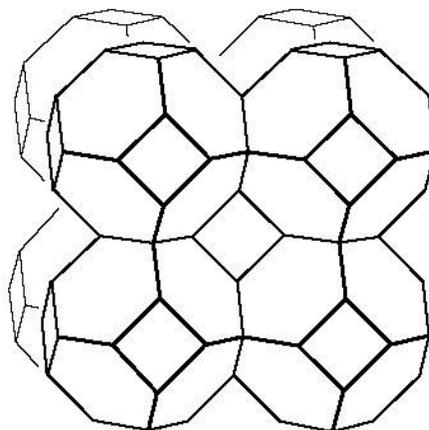


Figura 2. 9. Arcabouço da sodalita (Fonte: McCusker & Baerlocher 2007)

A sodalita que apresenta o OH^- inserido na sua estrutura é conhecida por hidroxisodalita, com abertura de poro de tamanho pequeno de 0,27 nm (2,7 Å). Devido a esse tamanho característico do poro, a hidroxisodalita pode ser uma ideal candidata na separação de pequenas moléculas, tais como NH_3 (2.55 Å), He (2.6 Å), H_2O (2.65 Å) e dependendo das condições de processo, H_2 (2.95 Å) a partir de uma mistura de gases ou de líquidos (Breck 1974).

Embora a metacaulinita ofereça uma estrutura que a torna mais reativa que a caulinita na síntese de zeólitas, na preparação das muitas variedades de sodalita, muitos pesquisadores optaram pela caulinita (Breck 1974, Barrer 1978, Engelhardt *et al.* 1992, Buhl *et al.* 1996, Buhl *et al.* 1997, Smith *et al.* 2008). Outros como Benharrats *et al.* (2003) e Kallai & Lapidés (2007), ao utilizar essas duas fontes de átomos de Si e Al, constataram que a sodalita é mais facilmente formada através da caulinita e zeólita A cristaliza-se com mais facilidade a partir de metacaulinita. Como essas duas zeólitas são fases metaestáveis, partindo-se de metacaulinita, sodalita cristaliza após a zeólita A.

Outra observação que deve ser chamada atenção é que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim, como foi verificado no trabalho de Kallai & Lapidés (2007) que utilizaram 8 tipos de caulins de diferentes localidades na síntese de zeólitas, e em todos os produtos foi verificada somente a síntese da hidroxisodalita. Assim, ao reagir a caulinita com uma solução de NaOH de suficiente concentração, o produto obtido foi hidroxisodalita, sem nenhuma diferença significativa entre as amostras, independente do tipo de caulinita utilizada. Entretanto, nos experimentos em que as diferentes metacaulinitas

derivadas das 8 caulinitas foram utilizadas na síntese, foram verificados diferentes produtos nos vários tempos de cristalização estudados.

A sodalita também é muito conhecida por ser o principal produto formado, de forma involuntária, no processo Bayer. (Whittington *et al.* 1998, Barnes *et al.* 1999, Armstrong & Dann 2000). Muitas vezes, ela é descartada juntamente com o rejeito (lama vermelha), resultando assim, em aspectos positivos e negativos, pelo fato de que na sua estrutura são inseridas impurezas, contidas no licor, que são prejudiciais para o processo, mas por outro lado, a perda de sódio é um dos maiores custos nesse processo (Smith *et al.* 2008).

2.5. O PROCESSO DE TROCA IÔNICA

A troca iônica é uma propriedade característica revelada pela maioria das peneiras moleculares e ocorre pela substituição isomórfica de um cátion por outro de diferente carga no interior de um arcabouço cristalino inicialmente neutro (Townsend & Harjula 2002).

Os trocadores iônicos são materiais sólidos que apresentam habilidade de capturar íons da solução e deixar uma quantidade equivalente de outros íons na mesma (Helfferich & Pouloupoulos 2007).

O processo de troca iônica mostrou-se como uma simples alternativa para modificar a estabilidade, o comportamento em adsorção, a seletividade e a capacidade catalítica e outras propriedades das zeólitas (Afzal *et al.* 2000). Sendo a troca catiônica um importante processo de modificação pós- síntese, o mesmo é usado de forma rotineira durante a preparação de peneiras moleculares para maior parte das aplicações industriais (Townsend & Harjula, 2002).

Segundo Barrer (1978) a propriedade de peneiramento molecular da zeólita pode ser profundamente modificada pela troca catiônica. Assim, existem claras diferenças entre as fases Na, Ca e Ba- mordenita e Na e Ca- chabazita. Breck (1974) observou o mesmo para zeólita A, nas fases KA, NaA e CaA e para zeólita X, nas fases NaX e CaX.

2.6. O PROCESSO DE ADSORÇÃO

No processo de adsorção, um ou mais componente de uma corrente de gás ou líquido é adsorvido na superfície de um sólido e assim é realizada a separação (Geankoplis 1998). Segundo Foust (1982) o material adsorvido não dissolve no sólido, mas permanece na superfície ou nos poros do mesmo. A estrutura porosa é a propriedade mais importante dos materiais adsorvente, a qual é decisiva para a utilização dos mesmos. Características como o

total número de poros, sua forma e tamanho determinam a capacidade de adsorção e a taxa de adsorção dinâmica do material (Helfferich & Pouloupoulos 2007).

O processo de adsorção é muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da pressão, ou da temperatura, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido (Foust 1982).

Segundo Yang (2003) a separação por adsorção pode ocorrer através de três mecanismos: efeito estérico, efeito de cinética ou efeito de equilíbrio. O efeito estérico pode ser explicado pela propriedade de peneiramento molecular das zeólitas e de outras peneiras moleculares. As zeólitas seletivamente adsorvem ou rejeitam moléculas baseadas na diferença do tamanho molecular, forma e outras propriedades, tais como polaridade (Kirk-Othmer 2004).

O processo de adsorção é um dos métodos mais utilizados na redução de concentração de metais pesados em águas residuais. Contudo, em muitos casos dependendo do adsorvente utilizado, esse processo se torna inviável no ponto de vista econômico (Hui *et al.* 2005). O uso de zeólitas como adsorvente apresenta várias vantagens, tanto econômicas, como na eficiência de remoção de metais e na recuperação da mesma (Pitcher *et al.* 2004).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas que é uma relação entre a quantidade adsorvida de um determinado material e a concentração do mesmo no fluido (Pena 2000).

A isoterma do tipo linear passa pela origem das coordenadas e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. As isotermas que são convexas para cima são consideradas favoráveis, pelo fato de que se pode obter uma carga relativamente elevada do sólido para uma baixa concentração do fluido (McCabe *et al.* 1998).

Segundo Arroyo (2000), as isotermas derivadas teóricas ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. As mais conhecidas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

REFERENCIAS

- Afzal M., Yasmeen G., Saleem M., Butt P. K., Khattak A. K., Afzal J. 2000. TG and DTA Study of the Thermal Dehydration of Metal-Exchanged Zeolite 4A Samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **62**: 721-727.
- Alkan M., Hopa C., Yilmaz Z., Guler H. 2005. The effect of alkali concentration and solids/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**: 176-184.
- 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, 2006, Beijing, China. Supplementary Issue of the Chinese Journal of Geochemistry*, 25, p. 25.
- Armstrong J. A., Dann S. E. 2000. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. *Microporous and Mesoporous Materials*, **41**: 89-97.
- Arroyo P. A., Barros M. A. S. D., Querino M. V., Ferreira Jr. I.A., Sousa-Aguiar E. F. 2000. Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos, *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 31-38.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 2004. NBR-10004. Amostragem de Resíduos, Rio de Janeiro.
- Barata M. S.; Dal Molin D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, **2**: 69-78.
- Barata M. S. 2007. Aproveitamento dos Resíduos Caulínicos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 396p.
- Barnes C. B., Addai-Mensah J., Gerson A. R. 1999. The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials* **31**: 287- 302.
- Barrer R. M. (ed.) 1978. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press.
- Bellotto M., Gualtieri A., Artioli G., Clark S. M. 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxilation. *Physical Chemical Mineral*, **22**: 207-214.
- Benharats N., Belbachir N., Legrand A. P., Caillierie J. B. D. 2003. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Minerals*, **38**: 49- 61.
- Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (eds.) 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltda, 1224p.

- Breck, D. W. (ed.) 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. Wiley, N. York, 771 pp.
- Brindley G. W., Gibbon D. L. 1968. Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science*, **162**: 1390- 1391.
- Brindley 1986; Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**: 239- 249
- Bristow C. M. 1987. World kaolins. Genesis, Exploitation, and Application. *Industrial Minerals*, **238**: 45-59.
- Broach R. W. 2010. Zeolite Types and Structures Introduction. In: S. Kulprathipanja (ed.) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 27-59.
- Buhl J-C., Hoffmann W., Buckermann W. A., Muller-Warmuth, W. 1997. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR. *Solid State Nucl. Magn. Res.*, **9**: 121–128.
- Byrappa K., Yoshimura M. (eds) 2001. *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. William Andrew Publishing, New Jersey, 870 pp.
- Carneiro B. S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S., Neves R. F. 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, **49**: 237–244.
- Chandrasekhar S. & Ramaswamy S. 2002. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, **2**: 133-142
- Cundy C. S. & Cox P. A. 2003. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chem. Rev.*, **103**: 663- 701.
- Cundy, C. S. & Cox, P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism *Microporous Mesoporous Mater.*, **82**: 1-78.
- Engelhardt G., Felsche J., Sieger P. 1992. The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**: 1173- 1182.
- Farias J. O. G. 2009. *Outras rochas e minerais industriais. Perfil do Caulim*. Ministério de Minas e Energia - MME
- Flanigen E. M., Broach R. W., Wilson S. T. 2010. Introduction. In: S. Kulprathipanja (ed.) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 1-26.
- Flores S. M. P. & Neves R. F. 1997. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica* **43**: 283-284.

- Flores S. M. P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. Tese de Doutorado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 191p.
- Foust A. S., Wenzel L. A., Clump C. W., Maus L., Andersen L. B. (eds.). 1982. Principios das Operações Unitarias, LTC, 684 pp.
- Fysh S. A., Cashion J. D., Clark P. E. 1983. Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I-structural iron. *Clays and Clay Minerals*, **31** (4): 285-292.
- Geankoplis C. J. (ed.) 1998. Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. Compañía Editorial. Continental, S.A. de C.V. México, 1008 pp.
- Gualtieri A., Bellotto M., Artioli G., Clark S. M. 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation. *Physical Chemical Mineral*, **22**: 215-222.
- Gualtiere A., Norby P., Artioli G., Hanson J. 1997. Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. *Physical Chemical Minerals*, **24**: 191-197.
- Gualtieri A., Bellotto, M. 1998. Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physical Chemical Mineral*, **25**: 442-452.
- Guan G., Kusakab K., Morooka S. 2001. Gas permeation properties of ion-exchanged LTA-type zeolite membranes. *Separation Science and Technology*, **36** (10): 2233- 2245.
- Guisnet M. & Ribeiro F. R. 2004. *Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Grim R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. McGraw- Hill, New York 384 pp.
- Grizzetti R. & Artioli G. 2002. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. *Microporous and Mesoporous Materials*, **54**: 105-112.
- Helfferrich V. J. & Pouloupoulos S. G. (eds.). 2007. *Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis*, Elsevier, 602 pp.
- Hui K. S., Chao C. Y. H., Kot S. C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B*, **127**: 89-101
- Instituto Brasileiro de Mineração (INBRAM). 2010. *Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira*. 5ª edição.
- Johnson G. M., Mead P. J., Weller M. T. 1999. Structural trends in the sodalite family. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**: 3709-3714.
- Kakali G., Perraki T., Tsvivilis S., Badogiannis E. 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, **20**: 73- 80.

- Kallai L. H., Lapidés I. 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH-comparison of different samples (Part I). *Applied Clay Science*, **35**: 99-107.
- Kendall, T. 1996. Dancing to a new tune. *Industrial Mineral*, p.: 27- 37.
- Kim W., Zhang Q., Saito F. 2000. Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**: 217-222.
- Kirk- Othmer (ed.). 2004. Encyclopedia de Chemical Technology.
- Klein C., Dutrow B. (eds.) 2007. *Mineral Science*. John Wiley & Sons Inc, New York, 675 pp.
- Kosanovic C., Bosnar S., Subotic B., Svetlicic V., Mistic T., Drazic G., Havancsak K. 2008. Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment. *Microporous Mesoporous Mater.*, **110**: 177-185.
- Kotschoubey B., Duarte A. L. S., Truckenbrodt W. 1999. Cobertura Bauxítica e Origem do Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, Estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências*, **29**: 331- 338.
- Lambert J. F., Millman W. S., Fripiat J. J. 1989. Revisiting kaolinite dehydroxylation: a ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**: 3517- 3522.
- Lima J. M. 2004. Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos. Dissertação Mestrado, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 107 p.
- Lima F. S. S. 2006. Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 133p.
- Lobo R. F. 2003. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (eds.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, United States of America.
- Luz A. B. 1995. *Zeólitas: Propriedades e Usos industriais*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral. n. 68, 35 p.
- Maia A. A. B. 2007. Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação como Adsorvente. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 93p.
- Maia A. A. B., Saldanha E., Angélica R. S., Souza C. A. G., Neves R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 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. *Cerâmica*, **54**: 345- 350.

- Martelli M. C. 2006. Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 148 p.
- Mártires R. A. C. 2010. Caulim. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- McCabe W. L., Smith J. C., Harriott P.(eds.). 1998. *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1112 pp.
- McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. 2001. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.*, **73**: 381- 394.
- McCusker L. B. & Baerlocher C. 2007. Zeolite structures. In: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (eds.) *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier Amsterdam, p.: 13-38.
- Mead P. J. & Weller M. T. 1995. Synthesis, structure, and characterization of halate sodalites. *Zeolites*, **15**: 561-568.
- Menezes R. A. 2011. Cinética de obtenção da zeólita 5A a partir da zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 30 p.
- Meunier A. (ed.) 2001. *Clays*. Springer Germany, 470 pp.
- Mignoni M. L., Petkowicz D. I., Machado N. R. C. F., Pergher S. B. C. 2008. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Applied Clay Science*, **41**: 99- 104.
- Mestdagh M. M., Vievoye L., Ilerbillon A. J. 1980. Iron in kaolinite: II The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals* **15**: 1-13.
- Monte M. B. M., Carvalho E. A., Ferreira O., Cabo, S. S. 2001. Cadam. In: J. A. Sampaio, A. B. Luz, F. F. Lins (eds.). *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro, p.: 16-23
- Moraes M. C. 2008. Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do rio Capim. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 71 p.
- Moraes C. G. 2010. Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 107 p
- Murat M., Amokrane A., Bastide J. P., Montanaro L. 1992. Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite. Some Observations on Nucleation and Growth. *Clay Minerals*, **27**:119-130.

- Murray H. H. 1986. Clay. In: W. Gerhartz (ed.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, Barcelona, p.: 109- 136.
- Murray H. H. (ed.) 2007. *Applied Clay Mineralogy. 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier, Amsterdam, 180 pp.
- Muzzi L., Varajão A. F. D. C., Yvon J., Gonçalves M. A. 2008. Mineralogical Characterisation and Evaluation of Adsorption Properties of Synthesised Zeolites from the Flint Kaolin from the Rio Capim Kaolin District, Brazil. In: Ninth International Congress for Applied Mineralogy. Austrália. 529- 536.
- Novembre D., Di Sabatino B., Gimeno D. 2005. Synthesis of Na-A zeolite from 10 Å halloysite and a new crystallization kinetic model for the transformation of Na-A into HS zeolite. *Clays and Clay Minerals*, **53** (1): 28-36.
- 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*, **33**: 579-583.
- Payra P. & Dutta P. K. 2003. Zeolites: A Primer. In: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. United States of America, Marcel Dekker.
- Pena, R. S. 2000. Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 159 p.
- Petit S., Decarreau A. 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals*, **25** (2): 181-196.
- Pitcher S. K., Slade R. C. T., Ward N. I. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci. Total Environ.*, **334**:161-166.
- Rabo, J.A. (ed.) 1974. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. American Chemical Society, Washington, 796 pp.
- Resende N. G. A. M., Angélica R. S. 1999. Sedimentary zeolites in Brazil. *Miner. Petrogr. Acta*, **52**: 71- 82.
- Resende N. G. A. M., Monte M. B. M. 2005. *Zeolitas Naturais*. Rio de Janeiro, CETEM, Capítulo 33, 21 p.
- Rocha J., Klinowski J., Adams J. M. 1991. Synthesis of Zeolite Na-A from Metakaolinite Revisited. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **87**: 3091-3097.
- Rodrigues E. C. 2010. Reciclagem de resíduo da indústria de beneficiamento de caulim para a produção de zeólitas utilizadas como peneiras moleculares. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 55 p.

- Saldanha E. 2006. Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 131 p.
- Santos S. C. A. Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos estático e dinâmico. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 112 p.
- Sena G. L. S., Mártires A. C. 2007. Caulim. *Sumário Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- Serra M. S. 2009. Influência da temperatura de calcinação do rejeito de caulim e da concentração de íons Na^+ na síntese de zeólitas cuja razão Si/Al é 1,3, via processo hidrotermal. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 62 p.
- Silva S. P. 2001. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- Silva L. N. 2011. Cinética da transformação hidrotermal de rejeito caulínico em sodalita com base nos dados de DRX *ex situ*. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará. 95 p.
- Smith P., Wingate C., Silva L. 2008. Mobility of included soda in sodalite. *In: Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop*.
- Stoch L., Waclawska I. 1981. Dehydroxylation of Kaolinite Group Minerals I. Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite. *Journal of Thermal Analysis*, **20**: 291-304.
- Strohmaier K. G. 2010. Synthesis Approaches. *In: J. Cejka, A. Corma, S. Zones (eds.) Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 57- 86.
- Townsend R. P. & Harjula R. 2002. Post-synthesis modification I. *In: H. G. Karge & J. Weitkamp. Molecular Sieves*, vol. 3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.: 2-5.
- Zagorodni A. A. 2007. Ion Exchange Materials Properties and Applications. Elsevier BV, Stockholm, 475 pp.
- Yang R. T. (ed.) 2003. Adsorbentes. *Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience.
- Yu J. 2007. Synthesis of Zeolites. *In: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (eds.) Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier Amsterdam, p.: 39-103.
- Whittington B.I., Fletcher B.L., Talbot C., 1998. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions. *Hydrometallurgy*, **49**: 1-22.

Wright P. A & Pearce G. M. 2010. Structural Chemistry of Zeolites. In: J. Cejka, A. Corma, S. Zones (eds.) Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 171- 207.

3. USE OF INDUSTRIAL KAOLIN WASTE FROM THE BRAZILIAN AMAZON REGION FOR SYNTHESIS OF ZEOLITE A

A. A. B. MAIA*, R. S. ANGÉLICA AND R. F. NEVES

Universidade Federal do Pará, Campus do Guamá, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Belém-Pará-Brazil

(Received 28 October 2010; revised 28 November 2010; Editor: John Adams)

ABSTRACT: Production of kaolin for the paper coating industry in the Brazilian Amazon region generates huge amounts of waste, most of which is kaolinite. It is known that such materials can be used to synthesize zeolites. The use of kaolin waste for zeolite synthesis could, in principle, help social and economic development while providing valuable materials for industry. Additionally, there is a significant environmental appeal if such wastes could be used instead of new raw materials.

This study focused on production of zeolite A. Samples of the raw material were first calcined (700 °C/ 2h) to obtain metakaolinite for further reaction with NaOH solution. Different parameters were evaluated to optimize the synthesis conditions of zeolite A. The results showed that zeolite A with a high degree of structural order was generally obtained as the only zeolitic product. The following synthesis conditions were used: temperature 110 °C, time 24 h and a Na/Al ratio of 1.36. Hydroxysodalite was also obtained under specific conditions.

KEYWORDS: kaolin industrial waste, Brazilian Amazon region, kaolinite, zeolite A, hydroxysodalite

INTRODUCTION

Over the years, millions of tons of industrial wastes from different kinds of processes and industries are generated and disposed worldwide into the environment. The disposal of some of these residues is a problem, because of their hazardous contents. Many projects, promoting the reuse of wastes and decreasing the need of land filling, have been successful and much effort has been put in the development of new methods and strategies. In the Amazon region, in northern Brazil, where mining industry is one of the most important economic activities, large quantities of different kinds of wastes have been generated and the reuse of such material is indeed one of the present day's challenges.

Two areas in this region hold the most important high-grade kaolin deposits for the paper coating industry: a) Capim Region, northeast of Pará state, with two mines, belonging to IRCC (Imerys Rio Capim Caulim Company) and PPSA (Pará Pigmentos Company, recently purchased by Imerys); and b) Jari Region, Amapá State, with one mine owned by CADAM (Caulim da Amazônia SA) (Murray *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2009). The high quality kaolin is shipped to North and South American, European and Asian paper-coating markets. The kaolins are beneficiated to remove deleterious impurities and to enhance certain physical and optical properties including brightness, whiteness, opacity, particle size, shape and distribution, and low-shear and high-shear viscosity (Murray, 2006). Mining of this kaolin produces two types of waste, a quartz-rich residue and another composed mainly of coarse-grained kaolinite, which are both deposited in basins that occupy large areas. Both residues are considered a potential valuable resource because they are inert and non-hazardous materials that can be easily reused. The second type of kaolin waste previously mentioned exhibits appropriate characteristics for the production of high-reactivity metakaolinite, plus several other products because they are extremely fine and mainly composed of kaolinite. One of the main potential applications involves the production of zeolites (Saldanha, 2006; Maia, 2007; Maia *et al.*, 2007, 2008; Paz *et al.*, 2010), ceramics and refractories (Flores, 2000; Martelli, 2006), and cements (Barata, 2007). All of this work has been carried out as part of different Masters and PhD programs at the Instituto de Geociências of the Universidade Federal do Pará in northern Brazil.

Zeolites have, in their internal structure, interconnected channels and cavities of molecular dimensions containing charge compensating cations, thus allowing ion exchange. Zeolites are largely used for various adsorption and catalytic applications because of their unique structural and textural properties. Methods that convert clay minerals such as kaolinite and halloysite to zeolites have attracted attention due to low cost and simple techniques (Breck, 1974; Dermotier *et al.*, 1999; Gualtiere *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2000; Alkan *et al.*, 2005; Heller-Kallai and Lapidés 2007; Maia *et al.*, 2007; Rigo *et al.*, 2009; San Cristóbal *et al.*, 2010).

Kaolinite consists of dioctahedral 1:1 layer structures, with a single tetrahedral sheet and a single octahedral sheet. The Al has 6-fold coordination in an octahedral sheet, while the Si is coordinated 4-fold in a tetrahedral sheet. Metakaolinite is obtained by kaolinite dehydroxylation. This process causes a major alteration around the Al ions, which convert to 4-fold coordination, but the Si-O network persists in a distorted form (Brindley, 1968; Lambert *et al.*, 1989; Massiot *et al.*, 1995; Kakali *et al.*, 2001).

The conversion of kaolinite and metakaolinite to zeolite by alkaline attack has been investigated by several authors (Barrer, 1974; Breck, 1974; Engelhardt *et al.*, 1992; Heller-Kallai and Lapidés, 2007; Maia, 2007; San Cristóbal *et al.*, 2010). The differences between the synthesis products when kaolinite and metakaolinite are used as starting materials have been well characterized. Barrer (1974), Breck (1974), Engelhardt *et al.* (1992), Buhl *et al.* (1997), Heller-Kallai and Lapidés (2007) and Rigo *et al.* (2009) have studied reactions of kaolinite with NaOH, and found that the primary product was always hydroxysodalite. However, when metakaolinite is reacted with NaOH, the synthesis product commonly obtained is zeolite A (Barrer, 1974; Breck, 1974; Chandrasekhar *et al.*, 1997; Dermotier *et al.*, 1999; Gualtiere *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2000; Alkan *et al.*, 2005; Heller-Kallai and Lapidés 2007; Rigo *et al.*, 2009; San Cristóbal *et al.*, 2010). Maia (2007) found the same result when using kaolinite and metakaolinite from kaolin waste from the Capim region.

Kim *et al.* (2000) investigated a process for synthesizing zeolites A and X from mechanically activated kaolinite produced by dry grinding. The process consists of grinding kaolinite for periods of 5 to 120 min and subsequent reaction with NaOH solution at 60 °C for 24 h. The crystallization of zeolite A and X is influenced by the activated state of the kaolinite. Alkan *et al.* (2005) studied kaolinites from Turkey, and showed the reactions of metakaolinite with varied alkali concentrations and solid/liquid ratios in autoclaves at 105 °C for 2 h. Higher NaOH concentrations resulted in increasing hydroxysodalite formation in the reaction mixture, but the use of higher values of the solid/liquid ratio resulted in a product in which zeolite A was the main constituent. Heller-Kallai and Lapidés (2007) used kaolinite samples from eight different localities and showed that hydroxysodalite is the main product obtained when it is reacted with NaOH of sufficient concentration, independent of the kaolinite used. On the other hand, when metakaolinite was obtained by heating of those eight different kaolinites and reacted with NaOH at 93 °C for different periods of time, some differences in the resulting products were observed. Zeolite A was the dominant crystalline product during the first 72 h, but the rate of zeolite A formation and the composition of the products' assemblage differed. Hydroxysodalite was only detected after 120 h of reaction.

Thus, efficient synthesis of zeolite A from kaolinite consists of two steps: (i) the activation of kaolinite to produce metakaolinite and (ii) hydrothermal reaction of the metakaolinite with aqueous alkali media. A mineralogical study of the kaolinite starting material needs to be performed prior to the zeolite A synthesis process to predict the optimized synthesis conditions.

In the present work, the synthesis parameters were evaluated (time of reaction and NaOH mass variations). The aim of the work was to confirm the practicality of producing a high value product from at least some of the Amazon kaolin waste. Potentially, such use could lead to a reduction in the consumption of virgin natural resource and reduce the scale of waste tipping.

MATERIALS AND METHODS

Raw Materials

Samples of kaolin waste (Capim region) were supplied from kaolin processing industries for paper coating, located in the Pará State, and commercial NaOH was used. The total chemical composition of the waste was analyzed by combined methods, which included ICP-emission and ICP mass spectrometry.

Activation Process of kaolinite

The kaolin sample was previously dried at 100 °C for 2 h before heating at 700 °C for 2 h in a muffle furnace to obtain metakaolinite.

Hydrothermal synthesis process

The synthesis process was carried out using a stainless steel autoclave (46.5 mL total volume). In the first series of experiments, the following conditions of synthesis times were evaluated: 12, 24 and 48 h at the Na/Al molar ratio of 1.26. In the second series, three different Na/Al molar ratios were evaluated: 1.26, 1.36 and 1.45, at the optimal time of 24 h, obtained in the first series. All the experiments were kept at 110 °C, whose temperature was already investigated by the authors (Maia *et al.*, 2007). In each experiment, 1.75 g of metakaolinite, 5 N NaOH solution (corresponding to the Na/Al molar ratios that were used in the series of experiments) and 20 mL of distilled water were introduced into the autoclave and placed in a regulated oven without stirring. A standard procedure of washing the solid filtered products was carried out. The experimental products were washed with distilled water until the final wash water had approximately pH=7. They were further dried at 100 °C for 4 h.

Characterization techniques

The starting material and synthesized products were characterized by XRD, FTIR, DTA-TGA and SEM techniques, as follows.

X-ray powder diffraction (XRD) analyses were carried out with a PANalytical X'Pert Pro MPD (PW3040/60) diffractometer using a high-speed solid-state linear detector (X'Celerator). X-ray powder patterns were collected on randomly powdered samples in θ/θ scanning mode using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) with a Ni K β filter. The scan range was 5° to 75° 2θ , with the following instrumental conditions: $1/8^\circ$ divergent slit, $1/4^\circ$ anti-scatter slit, 0.02° 2θ step size and 20s per step.

Thermal analysis thermogravimetry (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were simultaneously carried out on a PL Thermal Science thermoanalyzer (N $_2$ atmosphere, heating rate $20^\circ\text{C}/\text{min}$).

Fourier transformed infrared spectrometry (FTIR) was performed using a Perkin Elmer 1760 X FTIR spectrometer in the $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ range with sample preparation as KBr discs.

Scanning electron microscopy (SEM) analyses were carried out on a Zeiss LEO 1430 microscope. The samples were previously sputtered with gold using Emitech K 550 equipment.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of starting materials

Fig. 1 shows the XRD patterns of kaolin waste from the Capim region (KC) and metakaolin (MKC) obtained by calcination of kaolin waste at 700°C for 2 h. This revealed that the kaolin waste was mainly composed of kaolinite, and metakaolin displays a typical amorphous pattern of metakaolinite. In both diffractograms, small amounts of anatase, quartz and muscovite were observed, which is characteristic of the sedimentary geological origin of such material.

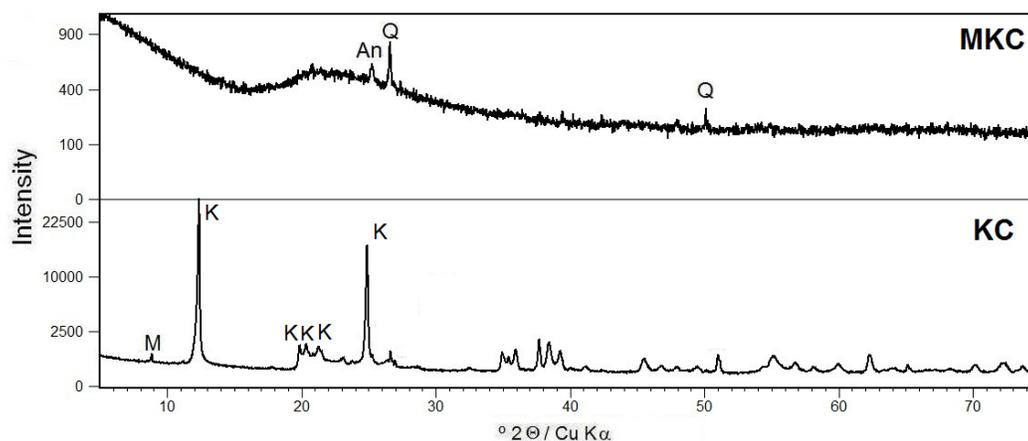


FIG 1. XRD pattern of KC and MKC. K= kaolinite, M= muscovite, An= anatase, Q= quartz.

The FTIR spectra of the KC and MKC samples are shown in Fig. 2. The FTIR spectrum of KC showed the main functional bands of kaolinite, detected at 3700, 3625 and 3612 cm^{-1} due to OH stretching. These bands are in good agreement with the 3706, 3653 and 3621 cm^{-1} bands for kaolinite from flint kaolins samples of the same mining sites in the Capim region reported by Carneiro *et al.* (2003). The bands located at 1087 and 1005 cm^{-1} are assigned to Si-O stretching, the band at 795 cm^{-1} was assigned to ν_s (Si-O-Si) and the bands 461 and 425 cm^{-1} are assigned to the Si-O vibrational deformation. The Al-OH deformation are related to the 785 and 690 cm^{-1} bands. In the FTIR spectrum of MKC, the vibrational band at 1090 cm^{-1} was assigned to the stretching of Si-O bonds in SiO_2 , while the band located at 800 cm^{-1} was assigned to the Al-O bonds in Al_2O_3 . These spectra proved the conversion of kaolinite to the metakaolinite phase (Alkan *et al.*, 2005).

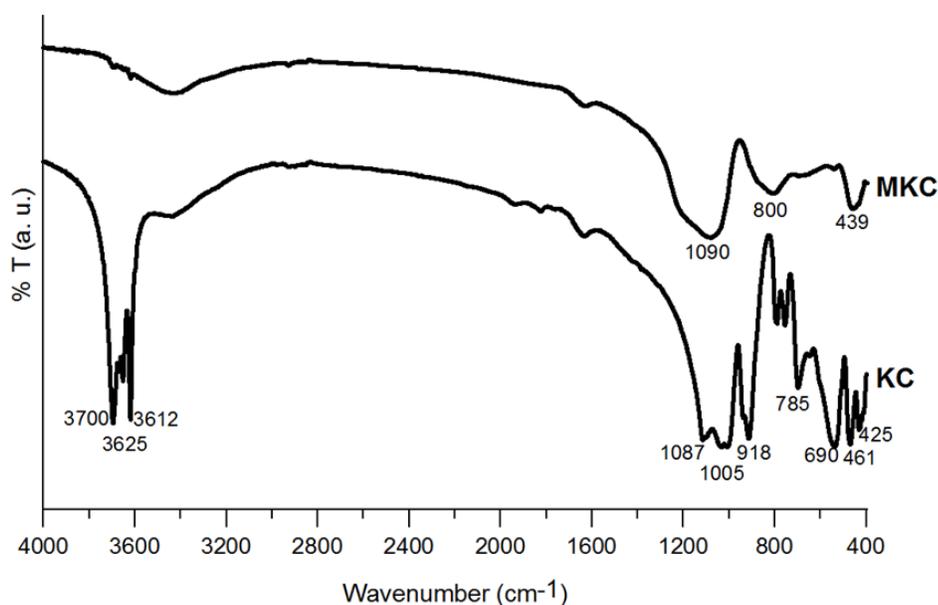


FIG 2. IR spectra of KC and MKC.

Fig. 3 shows the DTA-TGA curves of the KC. In the DTA curve, two endothermic peaks were clearly observed, one at 93 °C due to the release of adsorbed water in pores and on the surface, and one at 545 °C due to the dehydroxylation of kaolinite, i.e., kaolinite-metakaolinite transformation. This process is slow and metakaolin is extremely disordered (Schneider *et al.*, 2005). An exothermic peak was observed at 990 °C due to mullite crystallization after metakaolinite formation. In samples with kaolinites with a high degree of

structural order, mullite crystallizes above 1000 °C (Schneider et al., 2005). In the TG curve, the dehydroxylation of kaolinite resulted in a mass loss of 13.9%.

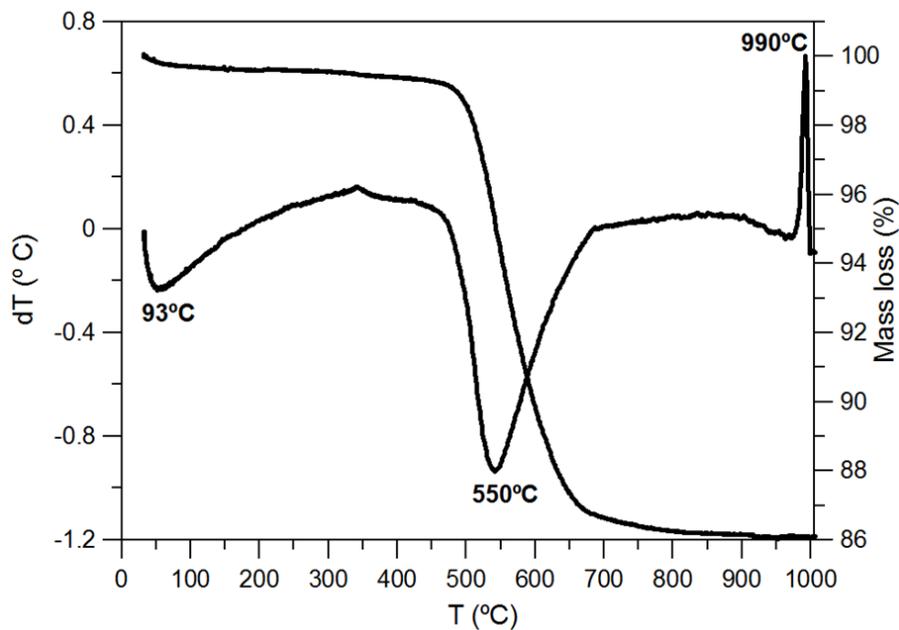


FIG 3. DTA/TGA curve of KC sample.

SEM images of the KC and MKC samples are given in Fig. 4. The image of KC shows aggregates of parallel plates exhibiting a typical pseudo-hexagonal morphology, characteristic of kaolinite crystal stacking. In the MKC sample, one observes particle agglomerates with the pseudo-hexagonal morphology that remain unchanged.

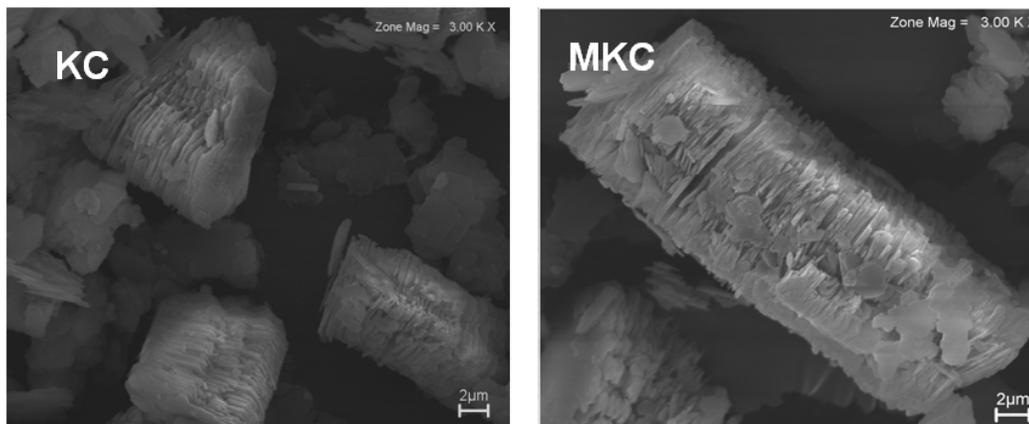


FIG 4. SEM images of KC and MKC.

Total chemical analyses of the kaolin waste are given in Table 1. The amount of Al_2O_3 , SiO_2 and H_2O are in good agreement with the theoretical composition of kaolinite (39.5% Al_2O_3 , 46.54% SiO_2 , 13.96% H_2O), which implies that this waste is chiefly constituted by this clay mineral. Other oxides were detected in small amounts: Fe_2O_3 , which may be present as isomorphic substitution in the kaolinite structure, and TiO_2 , which is present entirely as anatase, as confirmed by XRD. The amount of SiO_2 present is related to the kaolinite and minor impurities (quartz and muscovite).

TAB 1. Complete chemical analysis of the kaolin waste.

| Component | % |
|-------------------------|-------|
| SiO_2 | 46.50 |
| Al_2O_3 | 38.40 |
| Fe_2O_3 | 0.69 |
| TiO_2 | 0.96 |
| CaO | <0.01 |
| MgO | <0.01 |
| Na_2O | <0.01 |
| K_2O | 0.10 |
| LOI | 13.60 |

Characterization of synthesis products - Synthesis time and Na mass evaluation

XRD patterns of the obtained products at reaction times of 12, 24 and 48 h and at different Na/Al ratios of 1.26, 1.36 and 1.45 are given in Fig. 5 e 6 respectively. The results showed that zeolite A was synthesized in all reaction times used. The product synthesized after 12 h exhibited high background, indicating that some metakaolinite probably did not react with NaOH. Up to 48 h, the peak intensity of zeolite A increased slowly, and hydroxysodalite formation was observed, although zeolite A was the only crystalline phase detected and with a high degree of structural order after 24 h reaction (Fig. 5). In summary, increasing synthesis time leads to hydroxysodalite formation together with zeolite A formation, although in the last case, it was the major phase. Similar observations were made by Heller-Kallai & Lapidés (2007). The study of zeolite A formation kinetics by Gualtiere *et al.* (1997) indicated that the main process is simultaneous nucleation and growth, with competition between the two phases. Thus, zeolite A crystals start to dissolve just after the hydroxysodalite has crystallized.

In the second series of experiments, zeolite A was obtained as the only zeolitic material at Na/Al molar ratios of 1.26 and 1.36, although in the last case, it was synthesized

with a high degree of structural order. It was confirmed by comparing peak intensities and peak broadening (FWHM) values for the zeolite A main peak. It was clear that the highest Na/Al ratio (1.45) favored hydroxysodalite formation, with zeolite A as the main phase (Fig. 6). Such behavior is in a good agreement with the results of Alkan *et al.* (2005). Zeolite A is unstable in strongly alkaline environments and converts to zeolite P or hydroxysodalite (Breck, 1974). According to the XRD data, the increasing Na/Al ratio improves the structural order degree of zeolite A, indicating that these zeolitic materials (zeolite A and hydroxysodalite) are competing phases, as shown by Gualtiere *et al.* (1997).

Fig. 7 and 8 shows the FTIR spectra of the products obtained after 12, 24 and 48 h and treated with Na/Al ratios of 1.26, 1.36 and 1.45, respectively. Bands at around 3600 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} , attributed to zeolitic water, were observed in all products. Also, a band at around 1000 cm^{-1} was observed, characteristic of the Si-O-Al bonds in TO_4 tetrahedra (Dermotier *et al.*, 1999), which confirmed the presence of zeolitic material. Another band was observed at around 531 cm^{-1} for the obtained all products. This band proved the presence of zeolite A (Alkan *et al.*, 2005). Similar observations were made by Markovic *et al.*, (2003) who found a band at 557 cm^{-1} connected with vibrations of D4R (double four rings), which are dominant SBUs (secondary building unit) in the zeolite A structure. Another characteristic zeolite A band was observed at around 466 cm^{-1} in all products, which was assigned to the rocking stretching vibration (Markovic *et al.*, 2003), while the band at around 700 cm^{-1} , characteristic of hydroxysodalite (Breck, 1974 and Alkan *et al.*, 2005), was observed in the products with 1.45 Na/Al ratios and after 48 h reaction as confirmed by XRD data.

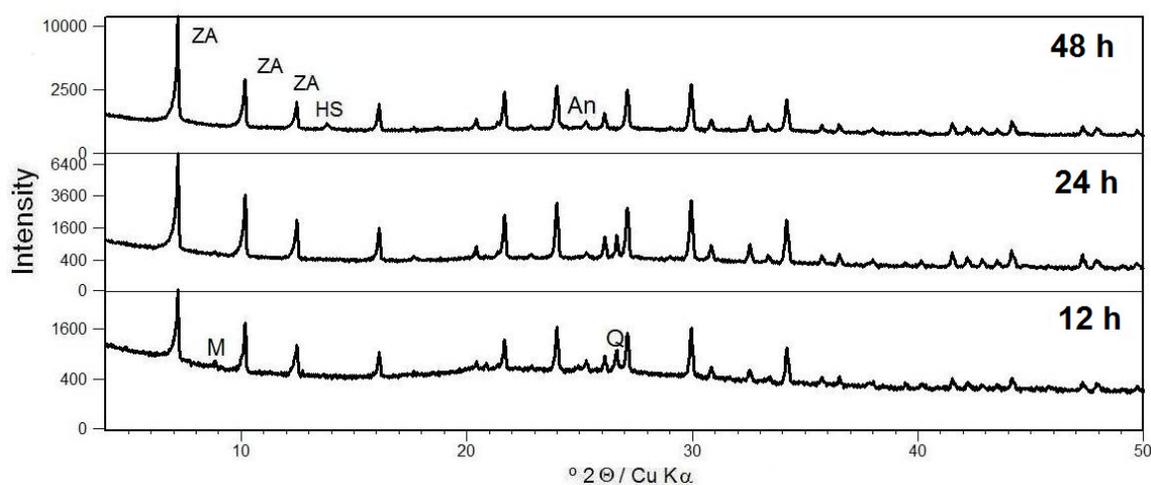


FIG 5. XRD patterns of products synthesized for different lengths of time. ZA= Zeolite A, HS= hydroxysodalite, M= muscovite, An= anatase, Q= quartz.

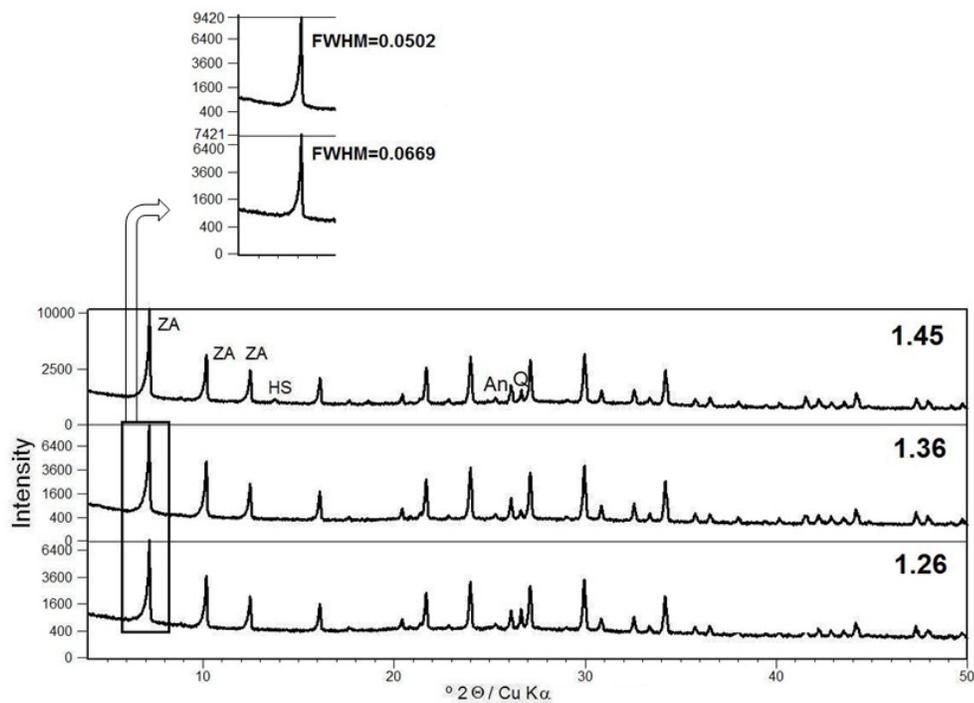


FIG 6. XRD patterns of the products treated with different Na/Al ratios. ZA= Zeolite A, HS= hydroxysodalite, An= anatase, Q= quartz.

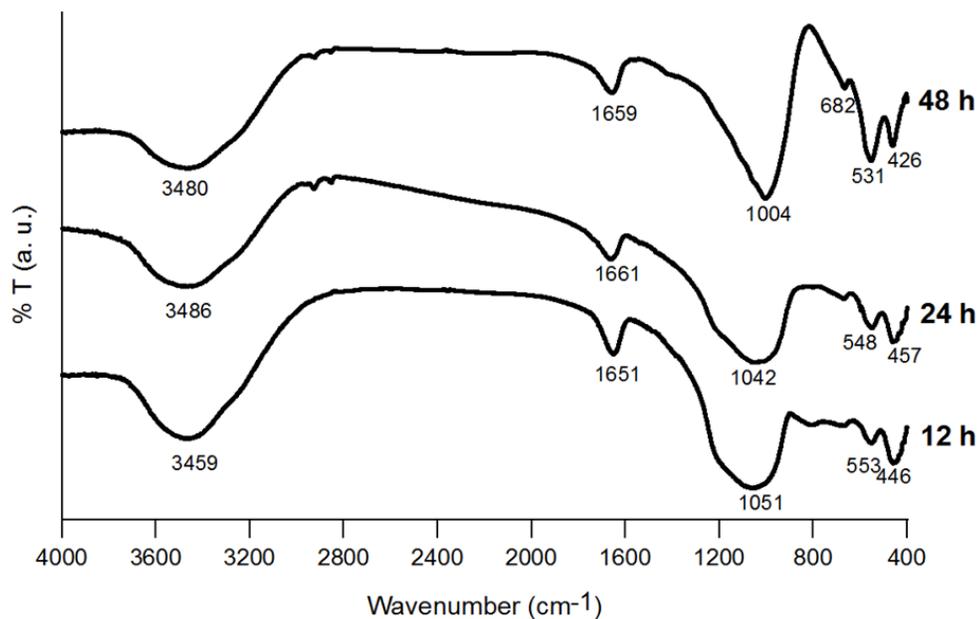


FIG 7. IR spectra of products obtained after different synthesis times.

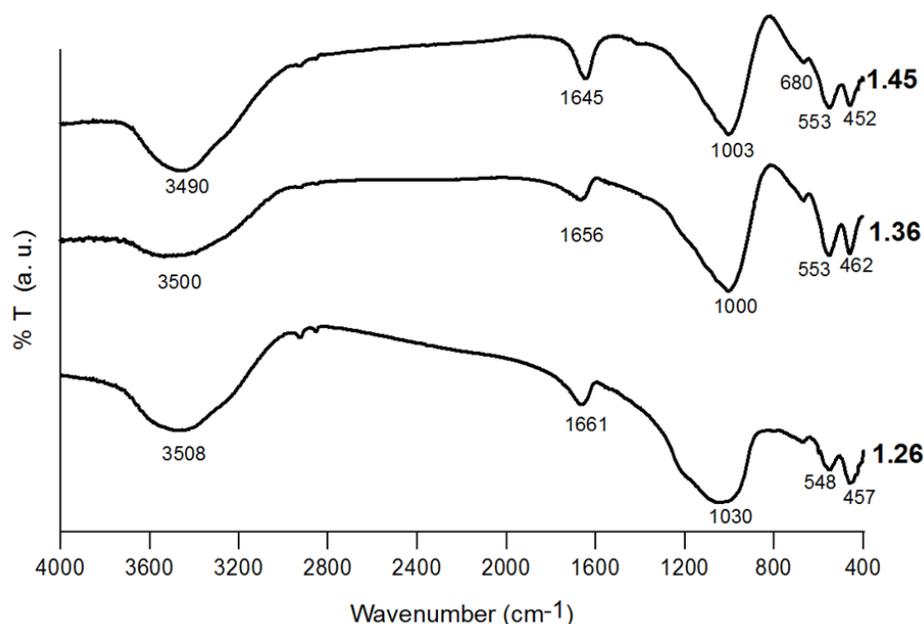


FIG 8. IR spectra of products obtained with different Na/Al ratios.

SEM images of the products reacted for synthesis times of 12, 24 and 48 h and prepared with different Na/Al ratios of 1.26, 1.36 and 1.45 are given in Fig. 9 and 10, respectively. The product synthesized after 12 h showed aggregates of parallel plates. They are remnants of metakaolinite, pseudomorphs after kaolinite booklets, which probably did not react with NaOH and they coexist with well-developed zeolite A cubic crystals. Images of products synthesized with a Na/Al ratio of 1.26 and 1.36 at 24 h showed cubic crystals typical of zeolite A. Other morphologies were not found, which confirmed the XRD and FTIR data. Collectively, this indicated that zeolite A was the only zeolitic material produced under these synthesis conditions. On the other hand, upon increasing the Na/Al ratio to 1.45 and after 48 h of reaction, well-developed cubes of zeolite A were observed, along with cotton-ball-like crystals as described by Barnes *et al.* (1998) for sodalite.

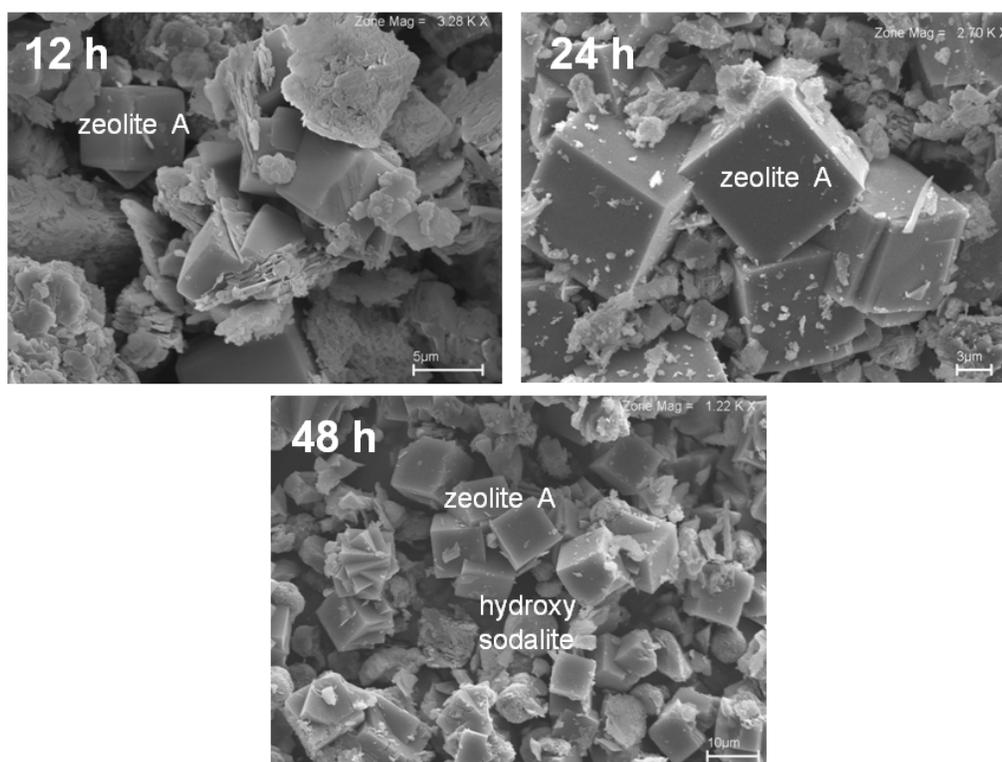


FIG 9. SEM images of the products obtained after different synthesis times.

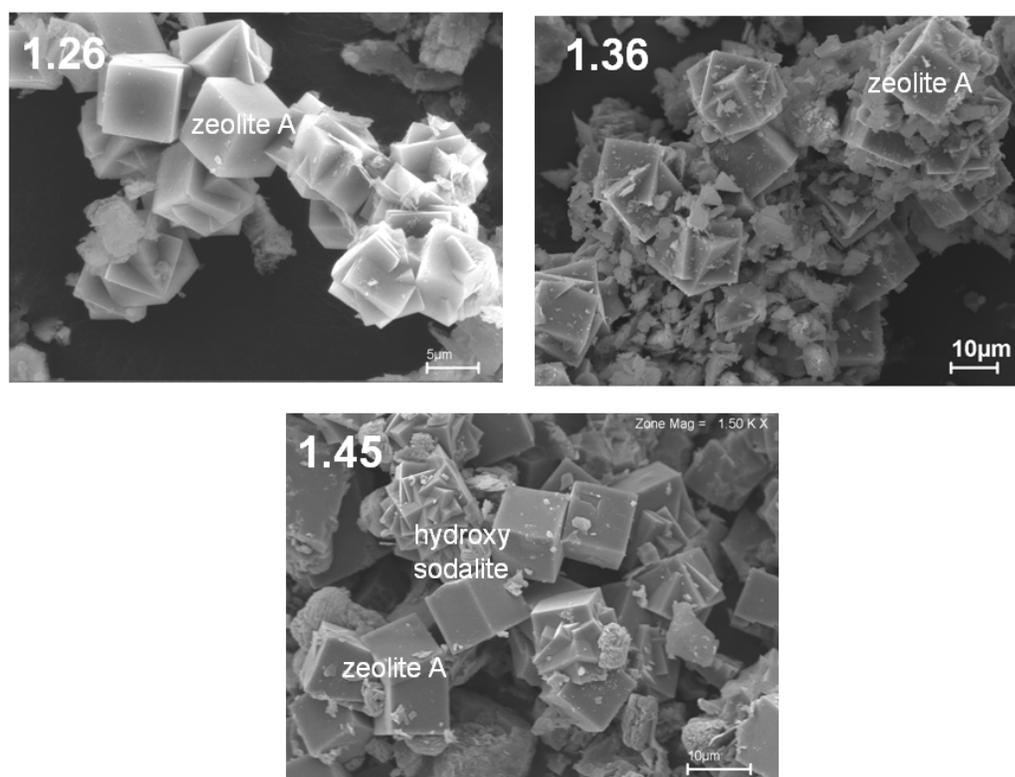


FIG 10. SEM images of the products obtained with different Na/Al ratios.

CONCLUSIONS

The Brazilian Amazon Kaolin waste consists mainly of kaolinite. Quartz, anatase and muscovite are accessory minerals in the kaolin. They are removed during processing (magnetic separation, centrifugation, etc.) and dumped into kaolin waste basins.

Zeolite A plus hydroxysodalite were synthesized using the kaolin waste as starting materials.

Zeolite A crystallized with a high degree of structural order after calcined kaolinite waste was treated at 700 °C for 2 h (metakaolinite), and was the only zeolitic material produced under the following synthesis conditions: 110 °C, 24 h and Na/Al ratio 1.36.

The zeolite A was of extremely low impurity level, i.e. in terms of heavy metals contents. The reason is that the wastes are derived from sedimentary kaolin deposits whose contents of most trace elements, including traditional harmful metals (e.g., Hg, Cd, Pb, As, etc.), are extremely low or almost below detection limits.

Kaolin waste from the Amazon region can be easily used as starting materials for zeolite synthesis. Additionally, there is a significant environmental advantage to using waste instead of new raw materials. Such an approach could enhance the value of the whole reserve. These zeolites can be used for a range of different industrial purposes, and this process would aid the social and economic development of the region.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are very grateful to CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), who financed this research (Projects 472.252/2004-6 and 474.058/2006-9), along with a PhD scholarship for the first author (Ana A. B. Maia) and a grant for the second (Rômulo S. Angélica, 304.566/2007-1).

REFERENCES

- Alkan M., Hopa C., Yilmaz Z. & Guler H. (2005) The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**, 176–184.
- Barata M. S. (2007) Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região Amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (pozolanas). PhD Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Barnes M. C., Addai Mensah J. & Gerson A. R. (1999) The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**, 287–302.

- Barrer R. M. (1982) *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, London.
- Breck D. W. (1973) *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*, Wiley, Nova York.
- Brindley G. W. & Gibbon, D. L. (1968) Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science*, **162**, 1390–1391.
- Buhl J-C., Hoffmann W., Buckermann W.A. & Muller-Warmuth, W. (1997) The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **9**, 121–128.
- Carneiro B. S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S. & Neves R. F. (2003) Mineralogical and geochemical characterization of the hard kaolin from the Capim region, Pará, northern Brazil. *Cerâmica*, **49**, 237–244.
- Chandrasekhar S., Raghavan P., Sebastian G. & Damodaran A. (1997) Brightness improvement studies on kaolin based zeolite 4A. *Applied Clay Science*, **12**, 221–231.
- Costa M. L., Sousa D. J. L. & Angélica R. S. (2009) The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern amazon. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**, 219–234.
- Demortier A., Gobeltz N., Lelieur J. P. & Duhayon C. (1999) Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na–A from metakaolin. *International Journal of Inorganic Materials*, **1**, 129–134.
- Engelhardt G., Felsche J. & Sieger P. (1992) The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 1173–1182.
- Flores S. M. P. (2000) Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. PhD Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Gualtieri A., Norby P., Artioli G. & Hanson J. (1997) Kinetics of formation of zeolite Na–A [LTA] from natural kaolinites. *Physics Chemistry Mineral*, **24**, 191–199.
- Heller-Kallai L. & Lapidés I. (2007) Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica – Comparison of different samples (part 2). *Applied Clay Science* **35**, 99–107
- Kakali G., Perraki T.; Tsivilis S. & Badogiannis E. (2001) Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science*, **20**, 73–80.
- Kim W., Zhang Q. & Saito F. (2000) Syntheses of Zeolite-A and X from kaolinite activated by mechanochemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**, 217–222.
- Lambert J. F., Millman W. S. & Fripiat J. J. (1989) Revisiting kaolinite dehydroxylation: a ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of American Ceramic Society*, **111**, 3517–3522.

- Maia A. A. B. (2007) Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Maia A. A. B., Saldanha E., Angélica R. S., Souza C. A. G. & Neves R. F. (2007) The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of Zeolite-A. *Cerâmica*, **53**, 319–324.
- Maia A. A. B., Angélica R. S. & Neves R. F. (2008) Thermal stability of the Zeolite-A synthesized after kaolin waste from Amazon region. *Cerâmica*, **54**, 345–350.
- Markovic S., Dondur V. & Dimitrijevic R. (2003) FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. *Journal of Molecular Structure*, **654**, 223–234.
- Martelli M. C. (2006) Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil, PhD Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Massiot D., Dion P., Alcover J. F. & Bergaya F. (1995) ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled Rate Thermal Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, **78**, 2940–2944.
- Murray H. H. Current industrial applications of clays (2006) *Applied Clay Science*, **12**, 106–112.
- Murray H. H., Alves C. A. & Bastos C. H. (2007) Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals*, **42**, 145–151.
- 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*, **33** (3), 579–583.
- Rigo R. T., Pergher S. B. C., Petkowicz D. I. & Santos, J. H. Z. (2009) A new procedure for A zeolite synthesis from natural clays. *Química Nova*, **32** (1), 21–25.
- Saldanha E. (2006) Síntese e Caracterização de Analcina Obtida a partir de Rejeito de Caulim com Aplicação em Adsorção. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- San Cristóbal A.G., Castelló R., Martín Luengo M.A. & Vizcayno, C. (2010) Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins. A comparative study. *Applied Clay Science*, **49**, 239–246.
- Schneider H., Okada K. & Pask, J. A. (1994) Mullite and Mullite Ceramics. John Wiley and Sons, England.

4. THERMAL ACTIVATION OF KAOLINITES FROM BRAZILIAN AMAZON KAOLIN RESIDUES BY ^{29}Si AND ^{27}Al MAS NMR

A. A. B. Maia*^a, R. S. Angélica^a, R. F. Neves^a, H. Pöllmann^b, C. Straub^b, K. Saalwaechter^b

^aUniversidade Federal do Pará, Campus do Guamá. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém-Pará, Brasil.

^bMartin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Von-Seckendorffplatz 3, 06120- Halle, Alemanha.

Abstract: The study of thermal activation of kaolinite, at various temperatures, to produce highly reactive metakaolinite from Brazilian Amazon kaolin wastes have been studied using ^{27}Al and ^{29}Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR). They are wastes generated from paper industries localized in Pará state and are originated of Capim and Jari region. The mineralogical and chemical characterization of Jari kaolin waste was carried out by XDR, FTIR, DTA-TGA, SEM and chemical analyses. The results showed that the Jari kaolin waste is mainly composed of kaolinite, such as that one from Capim region and was too revealed that the waste from Jari region is constituted of kaolinite of low degree of structural order. The ideal temperature to produce highly reactive metakaolinite is: 600 °C for Jari kaolin waste and 700 °C for Capim kaolin waste. It confirms that the degree of structural order of kaolinite has elevated influence in its dehydroxylation temperature. These results were confirmed when zeolite NaA was synthesized starting of metakaolins produced at temperatures used in this work.

Keywords: residue, kaolinite, metakaolinite, reactivated

1. Introduction

The Kaolin deposits from the Brazilian Amazon (Capim and Jari districts) are very famous due their noble industrial properties, including very high whiteness, whose main application is the paper industry as coating and filler. For that reason, their geological setting, genesis and mineralogy have been the focus of several publications (Carneiro *et al.*, 2003; Costa *et al.*, 2009; Costa and Moraes, 1998; Hurst and Bosio, 1995; Kotschoubey *et al.*, 1996; Kotschoubey *et al.*, 1999; Montes *et al.*, 2002; Murray, 2007; Murray *et al.*, 2007; Mussel *et al.*, 2008; Santos Jr *et al.*, 2007; Scorzelli *et al.*, 2008; Souza *et al.*, 2006, 2007a, 2007b). Besides the geological studies and due to economic and environmental reasons, several work has also been carried out in the characterization and further applications of kaolin wastes

generated from the industries located in the Capim and Jari districts (Angélica, 2006; Barata *et al.*, 2005; Flores and Neves, 1997; Maia *et al.* 2007, 2008, 2011; Paz, *et al.*, 2010). The wastes are mainly composed of coarse-grained kaolinite, which can be an excellent starting material to be used in several industrial applications, i.e, ceramic, cement (pozolans) and zeolite production. According to Maia *et al.* (2011) the use of Capim kaolin waste resulted in zeolite A with extremely low impurity level. It is important to show the advantage to utilize wastes instead of new raw materials, in economical term, besides of the encouragement at the environmental cause with adding value to industrial wastes.

For zeolite synthesis, previous activation of kaolinite via thermal or mechanical process is necessary in order to obtain high reactive metakaolinite. In the course of such transformation reaction, the kaolinite structure undergoes an important modification, mainly in the octahedral sheet, where Al changes from 6- to 4-fold coordination, while Si remains in the 4-fold coordination in the tetrahedral sheet (Breck, 1974; Brindley and Gibbon, 1968; Kakali *et al.*, 2002; Lambert *et al.*, 1989). As a consequence, metakaolinite could be considered highly reactive when it presents maximum amount of tetrahedral Al.

Rocha and Klinowski (1990) investigated the thermal transformations of kaolinites with different degrees of structural order by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) and observed differences in the dehydroxylation process at diverse temperatures. They detected that in the range 480-500 °C, the 4- and 5-fold coordinated Al were already present in the sample constituted by kaolinite with low degree of structural order, while in the sample with high order kaolinite only traces were detected. According to Bellotto *et al.* (1993), Gualtieri *et al.* (1995) and Gualtieri and Bellotto (1998), the degree of structural order of kaolinite plays an important role in the temperature-induced reaction kinetics (dehydroxylation and mullite formation). Kaolin constituted of low-defects kaolinite and low impurity level has a higher activation temperature in comparison with high-defects kaolinite (Chandrasekhar, 1996). He *et al.* (2003) studied the thermal transformations of low-defects kaolinite from North China and verified that at 550 °C, it was still possible to observe characteristic XRD peaks. In metakaolinite prepared at 750 °C, the authors used Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR), to attest the high amount of 4-fold coordinated Al.

Consequently, the kaolinite structure is a considerable factor in the study of metakaolinite reactivity and therefore the cause of its low degree of structural order turns important to be evaluated.

Mestdagh *et al.* (1980) used Nuclear Paramagnetic Resonance spectroscopy to show the presence of Fe in the kaolinite structure in replacement of octahedral Al and that such substitution possibly accounts for its low degree of structural order. Fish *et al.* (1983) and Brindley *et al.* (1986) found the same results by Mössbauer and Electronic Paramagnetic Resonance spectroscopy, respectively. Petit and Decarreau (1990) provided evidence that this substitution causes defects in the structure due to the difference of ionic radii between Al^{3+} (0,61 Å) and Fe^{3+} (0,73 Å), which promoted an increase in the b axis of the unit cell (0,0066 Å for Fe^{3+}). Stone and Torres-Sanchez (1988) examined the presence of structural Fe in kaolinites of different degree of structural order by Proton Nuclear Magnetic Resonance in nine kaolin samples which exhibited Fe_2O_3 contents varying between 0.06 and 1.86 wt %. Their results showed that only one part of the iron is associated within the structure, except for kaolin of lower amount of Fe_2O_3 , which display high degree of structural order. In this study, a broadening of the NMR signals was observed, which can only be associated to the presence of Fe^{3+} . On the other hand, they concluded that high amount of iron in the kaolinite structure is not the cause of its low degree of structural order, but accompanies it during its formation.

The use of ^{27}Al NMR is one of the best instrumental technique to attest the Fe to Al substitution in the kaolinite structure, in case of low amount of Al in octahedral coordination, which according to Engelhardt and Michel (1986) can be determined by peak intensity. Then, a complete characterization of kaolin to the production of highly reactive metakaolinite turns this analysis in an important tool, whereas this information will be utilized in diverse application, as in the zeolites, cement and ceramic production. As consequence of the increasing to use of Amazonia kaolin waste in the zeolite synthesis, it is necessary mineralogical and chemical characterization of this waste for the purpose to these process exhibit excellent results. It was already realized for Capim kaolin waste when it was utilized in production of zeolite A and sodalite (Maia *et al.*, 2011). Even then, the mineralogical and chemical characterization of Jari kaolin waste will carry out in this work. The aim of this work was to study the reactivity of metakaolinites from Capim and Jari kaolin wastes produced at different temperatures by ^{27}Al and ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (MAS NMR). Besides, the synthesis of zeolite A was carried out from metakaolinites analyzed by MAS NMR to test their reactividad in this process.

2. Materials and Methods

Samples of kaolin residues from Capim (KC) and Jari (KJ) region were supplied by the kaolin processing industries located in the Pará State, northern Brazil. The chemical composition of KJ was obtained by combined methods, which included ICP-optical emission spectroscopy and ICP mass spectrometry. A thorough chemical and mineralogical characterization of the Capim sample (KC) was presented by the authors in Maia *et al.* (2011).

A thermal treatment in both KC and KJ wastes was carried out at temperature interval from 550 °C (theoretical dehydroxylation temperature) up to 800 °C. The temperatures used in the thermal activation of kaolinite were: 600, 700 and 800 °C, for KC and 550, 600 and 700 °C, for KJ for 2 h.

The KJ was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), Thermal analysis thermogravimetry (TGA), Differential thermal analysis (DTA) and Scanning electron microscopy (SEM) analyses. All these techniques were also used in the characterization of KC and were described by Maia *et al.* (2011). XRD analyze was used to evaluate the kaolinite-metakaolinite transformation. The kaolinites from Capim (KC) and Jari (KJ) kaolin wastes and their correspondent metakaolinites were examined by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR.

The synthesis of zeolite NaA was carried out using metakaolinites produced at the same temperature, which were analyzed by MAS NMR, 600, 700 and 800 °C for KC e 550, 600 and 700 °C for KJ. The synthesis conditions and procedure were the same used by Maia *et al.* (2011). The zeolite NaA yield was with reference at intensity of their more intense XRD peak.

^{27}Al and ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance spectra of samples were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer at 104.2 and 79.5 MHz, respectively, with a 400 MHz spinning frequency. A solution of AlCl_3 was used as the external standard reference with a 3.6 s pulse width and a 0.1 s recycle delay for the ^{27}Al spectra and tetramethylsilane (TMS) as the external reference with a 2.6 s pulse width and a 2 s recycle delay for ^{29}Si spectra. Measures were carried out in the NMR Laboratory of the Physical Faculty in Martin-Luther University/ Halle-Wittenberg in Halle, Germany. The decomposition of ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectra was performed using the PEAKFIT simulation program.

3. Results and Discussion

The XRD pattern of KJ (Figure 1) clearly shows that this waste is mainly constituted by kaolinite. Anatase was found as accessory mineral, which is characteristic of the sedimentary geological origin of such material. The same mineralogical composition was found for the Capim sample (Maia *et al.*, 2011). The comparison of the XRD patterns from both samples shows that the KC displays a high degree of structural order. In the 19-23° 2 θ interval in XRD pattern of KJ, which accordingly with Delgado *et al.*, (1994) occur larger tendency of fault in the kaolinite structure, was observed one unique band in replacement of the two peaks from first triplet, exhibiting their low degree of structural order. Nevertheless, for kaolinite with high degree of structural disorder, the junction of two or three reflections to former one unique band depends of this disorder degree (Thorez, 1976). Thus, for KJ, the disorder degree could be considered not so pronounced.

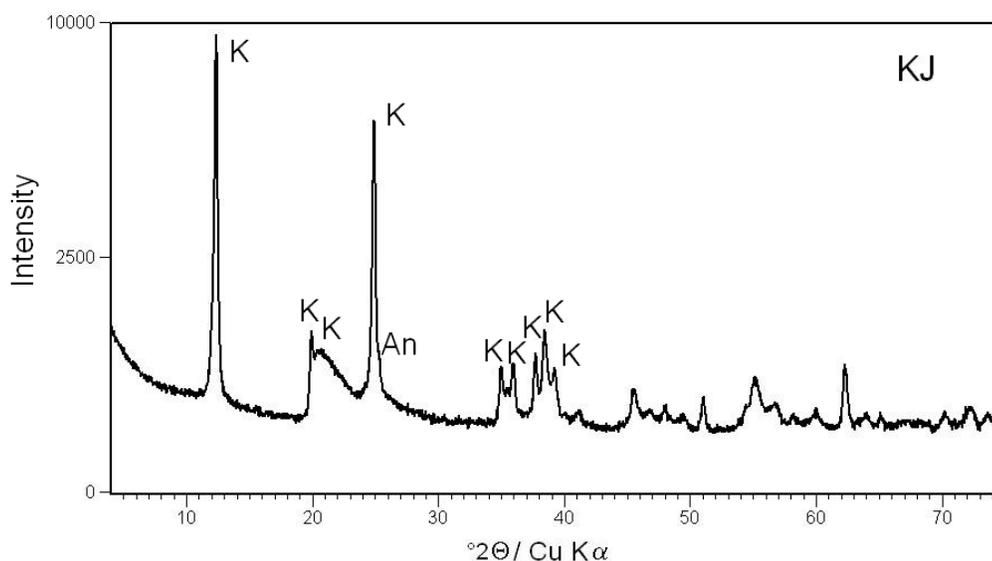


Figure 1. XRD pattern of KJ. K = kaolinite, An = anatase.

Figure 2 and 3 show the XRD patterns thermal transformation products from KC and KJ, respectively. For the materials produced from KC, at 550 °C was verified that characteristics peaks of kaolinite were still present, indicating that not occurred the total phases transformation. However, in the 600-800°C temperature interval, this peak disappeared and an intense broad background in the range 18-28° 2 θ appeared, indicating the presence of metakaolinite (He *et al.*, 2003). In the case the materials prepared with heating of KJ, all temperatures (550, 600 e 700 °C) were sufficient to formation of metakaolinite. Therefore, the degree of structural order of kaolinite displays significant influence in the

temperature-induced reaction kinetics of the dehydroxylation as was verified by Bellotto *et al.* (1993), Gualtieri *et al.* (1995) e Gualtieri and Bellotto (1998).

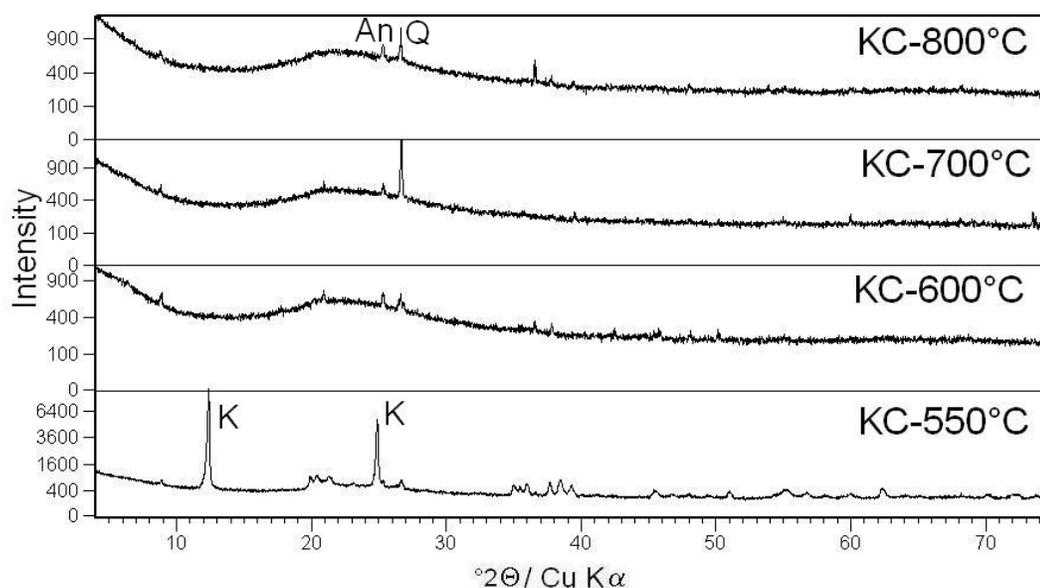


Figure 2. XRD pattern of KC heated at 550, 600, 700 and 800 °C. K= kaolinite, Q= quartz, An = anatase.

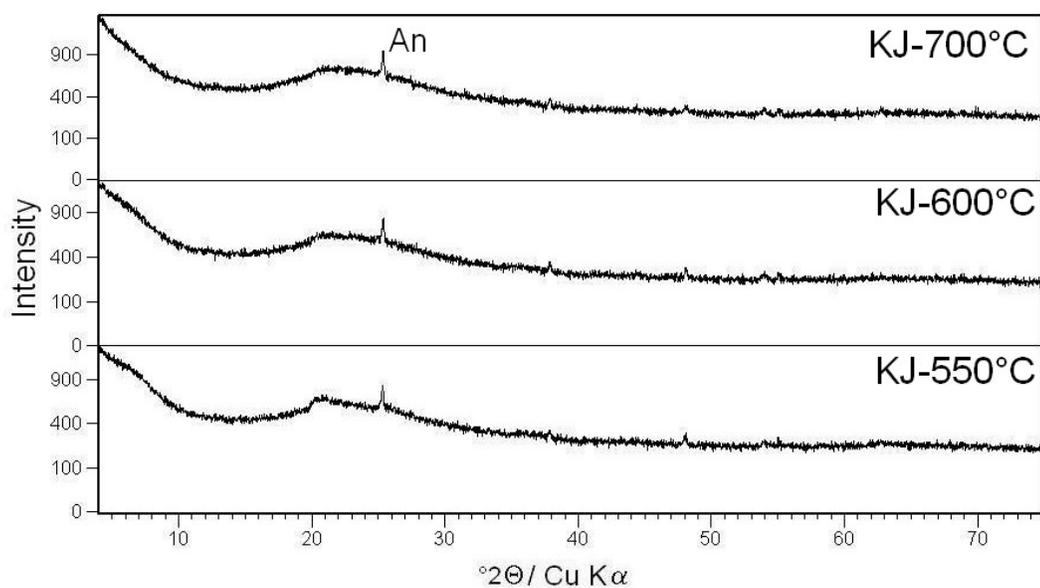


Figure 3. XRD pattern of KJ heated at 550, 600 and 700 °C. An = anatase.

In the FTIR spectrum of KJ (Figure 4) were found bands around at 3695, 3671, 3652 e 3620 cm^{-1} , characteristic of OH group. The bands at 3695, 3669 e 3653 cm^{-1} are assigned to the inner-surface hydroxyls (Rocha and Klinowski, 1990) and at 3620 cm^{-1} due to inner hydroxyls (Alkan *et al.*, 2005; Rios *et al.*, 2009; Rocha and Klinowski, 1990). The intensity of

the band at 3669 cm^{-1} was low, indicating that kaolinite of KJ display high quantity of fault (Farmer, 2000; Murat, 1983). In other hand, González Jesús *et al.* (2000) and Mussel *et al.* (2008) had not found this band in kaolinites, which they analyzed. It could indicate that the degree of structural disorder of KJ kaolinite is probably not so accentuate. Bands in the region $1000\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ belong to Si–O stretching (Flanigen *et al.*, 1971; Percival *et al.*, 1974), at 795 and 755 cm^{-1} are assigned to ν_s (Si–O–Si) and at 469 and 429 cm^{-1} are characterized to the deformation vibration of Si–O (Alkan *et al.*, 2005; Saikia *et al.*, 2003). These bands were found in the FTIR spectrum of KJ. Bands located at 938 and 915 cm^{-1} was observed to KJ and are in good agreement with the bands at 940 e 910 cm^{-1} for Al–O–H bending modes reported by Lambert *et al.* (1989) and Percival *et al.* (1974). The band around 540 cm^{-1} was observed and is associated with Al (O,OH)₆ octahedra in kaolinite (Frost and Vassallo, 1996; Kakali *et al.*, 2001; Lambert *et al.*, 1989; Madani *et al.*, 1990; Rocha & Klinowski, 1990). The bands located at 3436 and 3599 cm^{-1} are assigned to the presence of Fe within the crystal structure of kaolinite (van Ophen and Fripiat, 1979). Only the band around 3438 cm^{-1} was found in FTIR spectrum of the KJ indicating the presence structural Fe in Jari kaolinite.

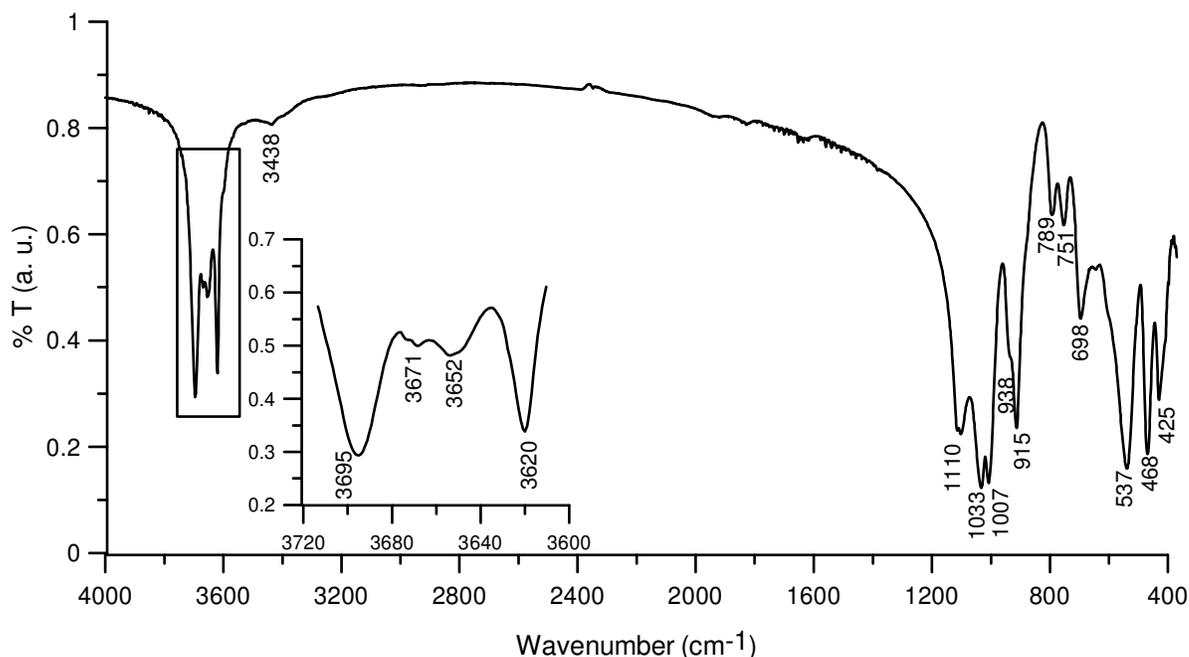


Figure 4. FTIR spectrum of KJ

The DTA-TGA pattern of the KJ (Fig. 5) exhibits one characteristic endothermic peak at $536\text{ }^{\circ}\text{C}$ due to the loss of hydroxyl groups from the kaolinite structure and the formation of the metastable metakaolinite phase. The KC endothermic peak temperature is larger ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$), as was showed by Maia *et al.* (2011) and it probably can be assigned to high degree of

structural order of the KC kaolinite, which needs a high amount of heat for the structure to be destroyed. An exothermic peak was observed at 978 °C which for some researches correspond to the formation cubic spinel and amorphous silica and the thermodynamically stable mullite phase forms via exothermic reaction over 1100 °C (Ptacek *et al.*, 2010; Sperinck *et al.*, 2011) and for other at crystallization mullite phase (Chandrasekhar and Ramaswamy, 2002; Chen *et al.*, 2000; Gougazeh and Buhl, 2011; Sei *et al.*, 2006). The endothermic and exothermic peaks in KC (showed by Maia *et al.*, 2011) and KJ DTA curves aren't very weak indicating either presence of small amount of impurities in the wastes or both are mainly composed of kaolinite. In the TG curve, the dehydroxylation of kaolinite corresponds in a mass loss of 15.3%. Maia *et al.* (2011) showed in the TG pattern of the KC that the dehydroxylation begins at 470 °C and ends at 700 °C, while in present work, the dehydroxylation begin and end interval for KJ is 455- 600 °C. Gastuche *et al.*, (1962) showed, by graphic the dependence of the amount of aluminium in four-fold co-ordination (determined by ^{27}Al NMR) on the percentage kaolin dehydroxylated ($\alpha\text{H}_2\text{O}$), that the amount of Al^{IV} (aluminium in four-fold co-ordination) in metakaolinite is superior to the maximum dehydroxylation degree. Consequently, metakaolinite reactivated is higher when it is prepared the temperature which corresponds to the maximum dehydroxylation degree.

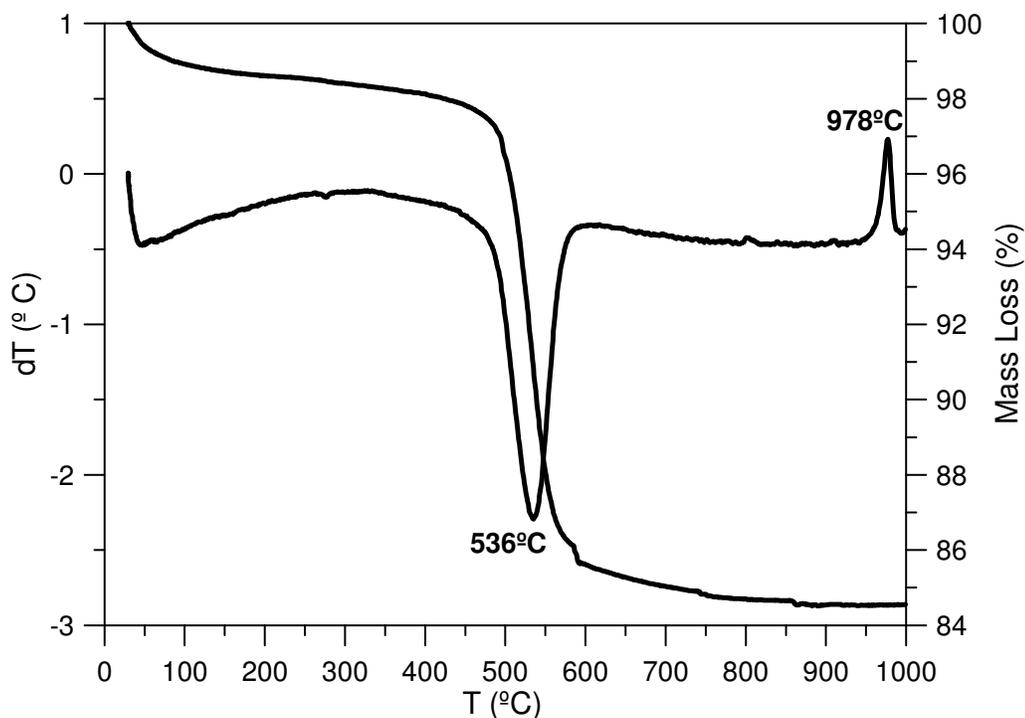


Figure 5. DTA/TGA curve of the KJ sample.

The SEM images in Figure 6 show that kaolinite of KJ consist of thin plates agglomerated exhibiting a typical morphology and with lengths of 1 μm . These characteristics are typical of kaolinite with low degree of structural order.

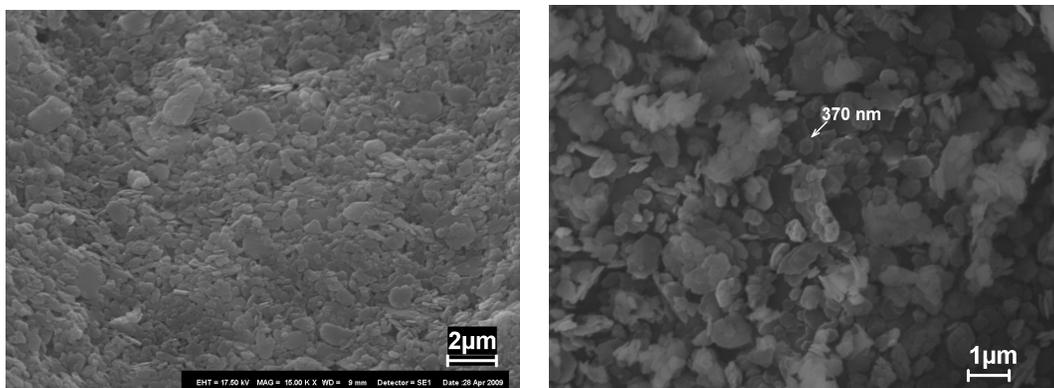


Figure 6. SEM images of KJ sample.

The chemical composition data of Jari waste kaolin (Table 1) show that this material is chiefly constituted of kaolinite, since the amount of Al_2O_3 , SiO_2 and H_2O are in good agreement with the its theoretical composition. TiO_2 is present entirely in the form of anatase, as confirmed by XRD. The Fe_2O_3 content was higher to KJ that KC, however in both wastes was not detected by XRD no crystalline form of this oxide. For Jari beneficiated Kaolin to 1.81% of total Fe, 1.5% is assigned to structural Fe (Araújo, 1995) whereas for Capim kaolin after beneficiation to 0.98% of Fe_2O_3 , 0.69% corresponds to structural Fe (Mussel *et al.*, 2008). The last value is in good agreement with the found by Maia *et al.* (2011), indicating that Fe content total of Capim waste is assigned to structural Fe and possibly all Fe mineral impurity was removed during o beneficiation process. Scorzelli *et al.* (2008) showed the presence of hematite before and after beneficiation process of kaolin from Capim and Jarí region by Mössbauer spectroscopy, although this mineral were not detected by XRD. Thus, remaning Fe of KJ (0.31%) could be assigned at the hematite. How verified by XRD, FTIR and DTA-TGA analysis Jari kaolinite displays high degree of structural disorder and it can be probably associated at the presence of structural Fe.

Table 1. Chemical analysis of the kaolin residues.

| Componente | KJ (%) | KC (%) * | Theoretical composition of kaolinite |
|--------------------------------|--------|----------|--------------------------------------|
| SiO ₂ | 44,98 | 46,50 | 46.54 |
| Al ₂ O ₃ | 37,34 | 38.40 | 39.5 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,72 | 0,69 | |
| TiO ₂ | 1,14 | 0,96 | |
| CaO | 0,02 | <0,01 | |
| MgO | 0,01 | <0,01 | |
| Na ₂ O | 0,09 | <0,01 | |
| K ₂ O | <0,01 | 0,10 | |
| LOI | 14,40 | 13,60 | 13.96 |

* Maia *et al.* (2011)

Figure 7 presents ²⁹Si MAS NMR spectra of KC and KJ kaolinites. The ²⁹Si spectrum kaolinites consist of a single sharp peak at – 90 ppm with FWHM of 1.5 ppm for KC and - 91.1 ppm with FWHM of 2.1 ppm for KJ. He *et al.* (2003) and Rocha and Klinowski (1980) found approximated values of 91.5 and 2.5 ppm (peak position and FWHM), which are characteristic of layered silicates and assigned to a Q³ Si environment (Si linked, via oxygens, to three other Si atoms). Komarneni *et al.* (1985) showed that there is no difference in the breadth of ²⁹Si resonances for highly ordered and highly disordered kaolinite. However, our and of Stone & Torres-Sanchez (1988) results it was not verified. In this study the kaolinite with low degree of structural order (KJ) display the broader peak. Stone & Torres-Sanchez (1988) assigned the broadening peak with a interaction of proton with Fe containing in samples. Thus, the ²⁹Si NMR peak profile could be affected for the degree of structural order of kaolinite, which possibly is affected for the presence of Fe.

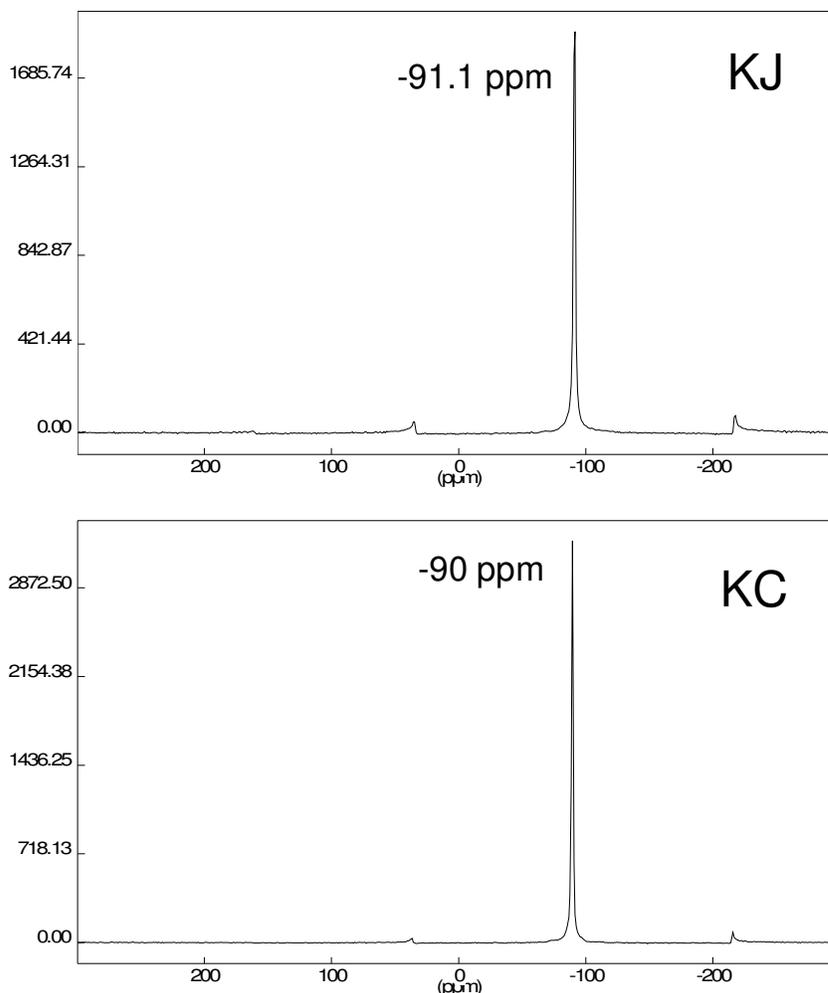


Figure 7. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KC and KJ.

Figure 8 shows ^{27}Al MAS NMR spectra of KC and KJ kaolinites. The ^{27}Al NMR spectrum of KC and KJ kaolinite contains one peak around to 3 ppm, assigned to Al in octahedral coordination. The intensity and broadening (FWHM) of these peaks are different. KJ kaolinite displays broader peak that KC kaolinite. According to Fyfe *et al.* (1983), the characteristic peaks of ^{27}Al NMR spectra are affected by the local environment: sharp resonances usually indicate short-range order while broad resonances indicate short-range disorder in the structure. It evidences the low degree of structural order of KJ kaolinite, as showed in the XRD, FTIR, ATD-TG analyses. The intensity of this peak to kaolinite KJ is lower in relation at KC (that is higher), indicating that there is lower amount of Al in octahedral coordination and it could be consequence of Fe substitute Al in structure of KJ kaolinite.

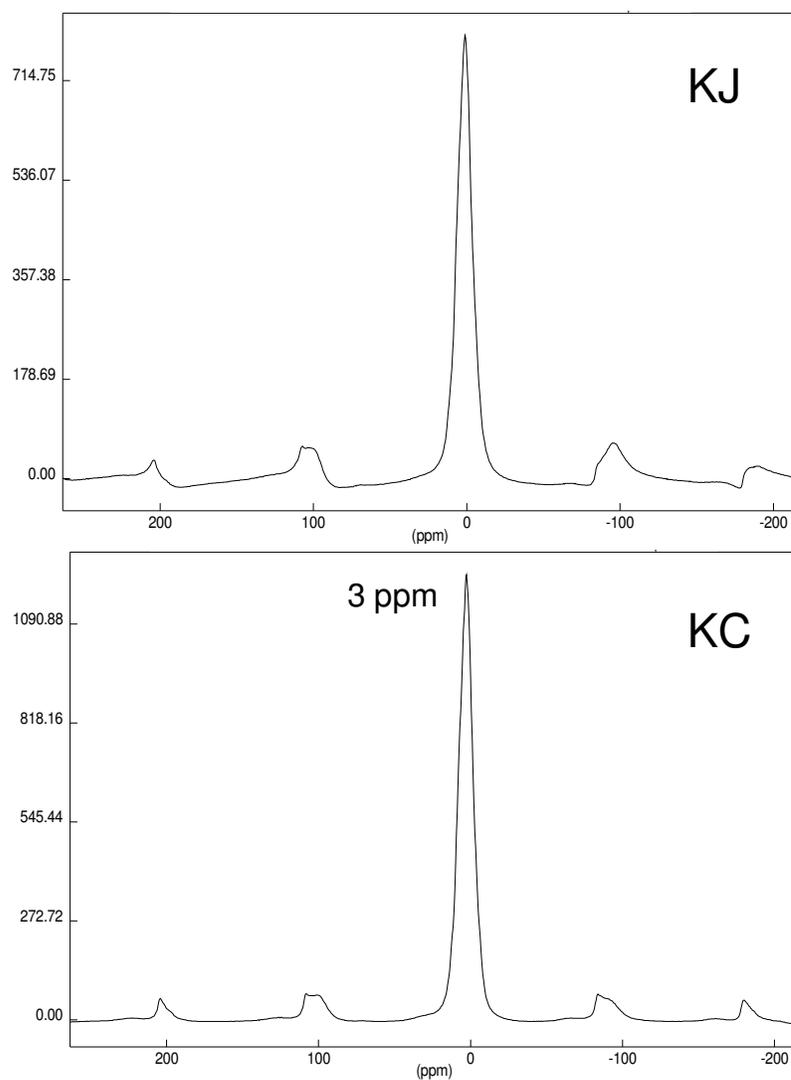


Figure 8. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KC and KJ.

The ^{29}Si spectra of samples prepared from both the kaolin waste at 550-700 °C (KJ) and at 600-800 °C (KC) are showed in the Figures 9 and 10, respectively. In these spectra was observed only one peak in interval from -99 to -101 ppm characteristic of dehydroxylated phases, metakaolinite (Engelhardt and Michel, 1986; He *et al.*, 2003; Rocha and Klinowski, 1990). The broadening of this peak (FWHM \approx 20ppm) is other evidence of the material amorphous presence (He *et al.*, 2003; Massiot *et al.*, 1995; Rocha and Klinowski, 1990).

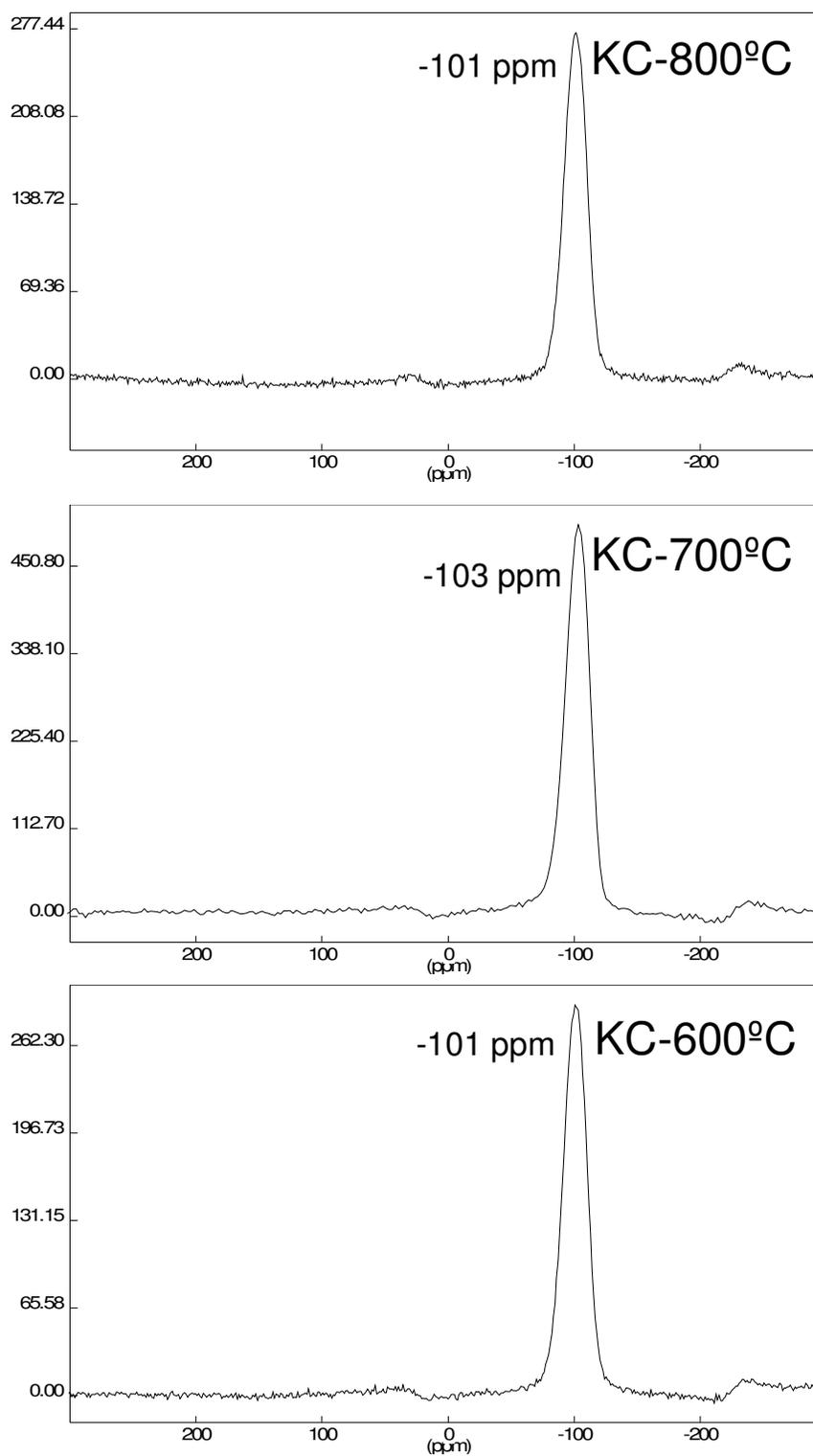


Figure 9. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KC heated at different temperatures

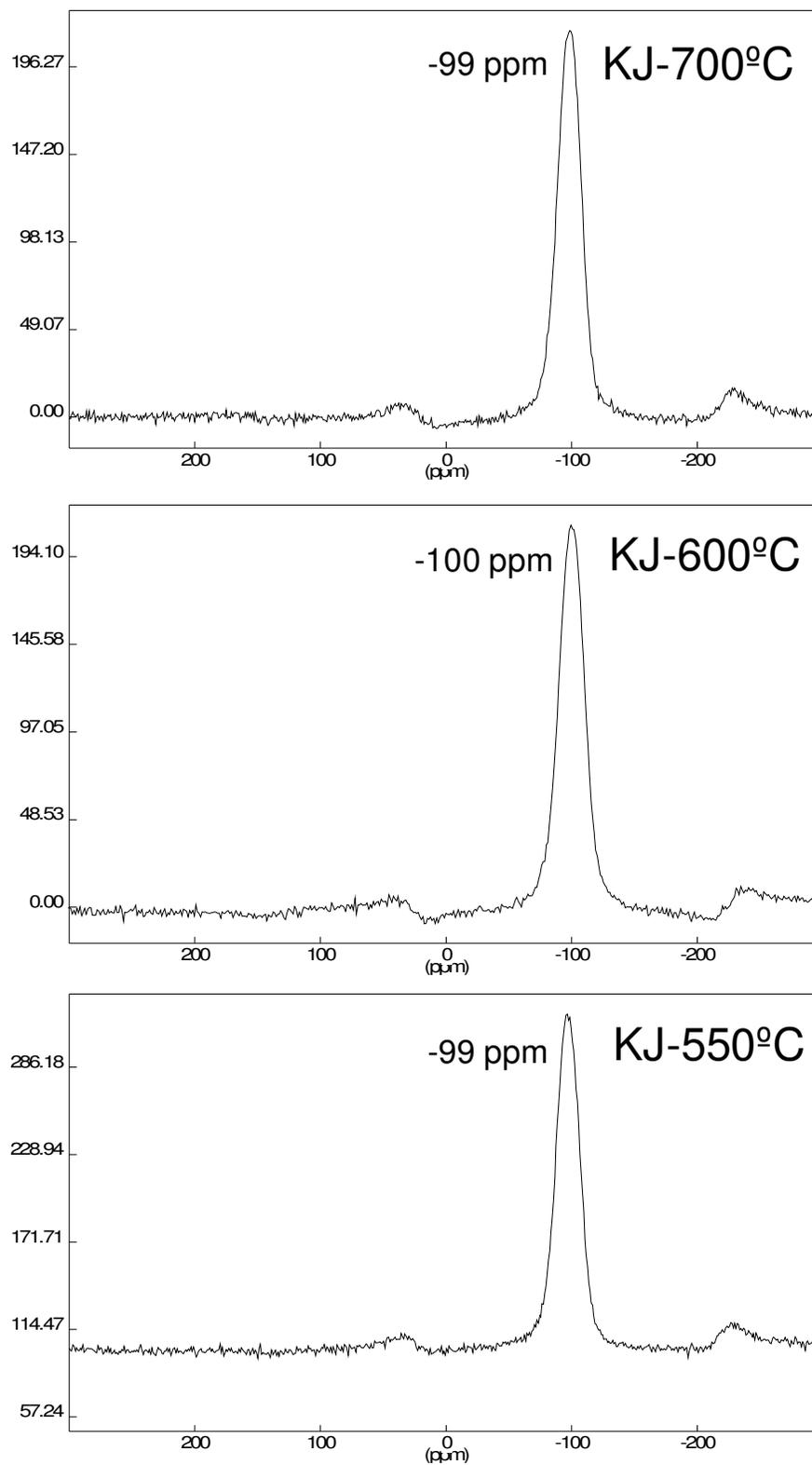


Figure 10. ^{29}Si MAS NMR spectra of the kaolinite of KJ heated at different temperatures

The ^{27}Al spectra of materials prepared from KC and KJ at different temperatures are presents in the Figures 11 and 12, respectively. After the heating the spectra of this materials show that the intensity of peak at 3 ppm decreases and two additional peak appear near at 57 and 27 ppm, which correspond at 5-coordinated Al ($^{\text{V}}\text{Al}$) and 4-coordinated Al ($^{\text{IV}}\text{Al}$), respectively (He *et al.*, 2003; Massiot *et al.*, 1995; Rocha and Klinowski, 1990; Sanz *et al.*, 1988). Among the metakaolinites prepared from KC that one heated at 700 °C presents higher amount of $^{\text{IV}}\text{Al}$, indicating that is a highly reactive material (Figure 11). In the case of metakaolinite prepared from KJ, 600 °C was the ideal temperature to produce a material with high reactivated (Figure 12). The temperature to obtain a metakaolinite with high reactivated was lower for KJ kaolinite, which demonstrated its high degree of structural disorder, as confirmed by XDR, FTIR, DTA/TG analysis. According to Bellotto *et al.* (1993), Gualtieri *et al.* (1995) e Gualtieri and Bellotto (1998), the degree of structural order kaolinite display large influence in it dehydroxylation temperature.

Thus, by MAS NMR study was showed that there are differences among the produced metakaolinites, from the same or different kaolins, at various temperatures and this study was essential to select the more reactive material, which is difficult to be established by X-ray diffraction methods.

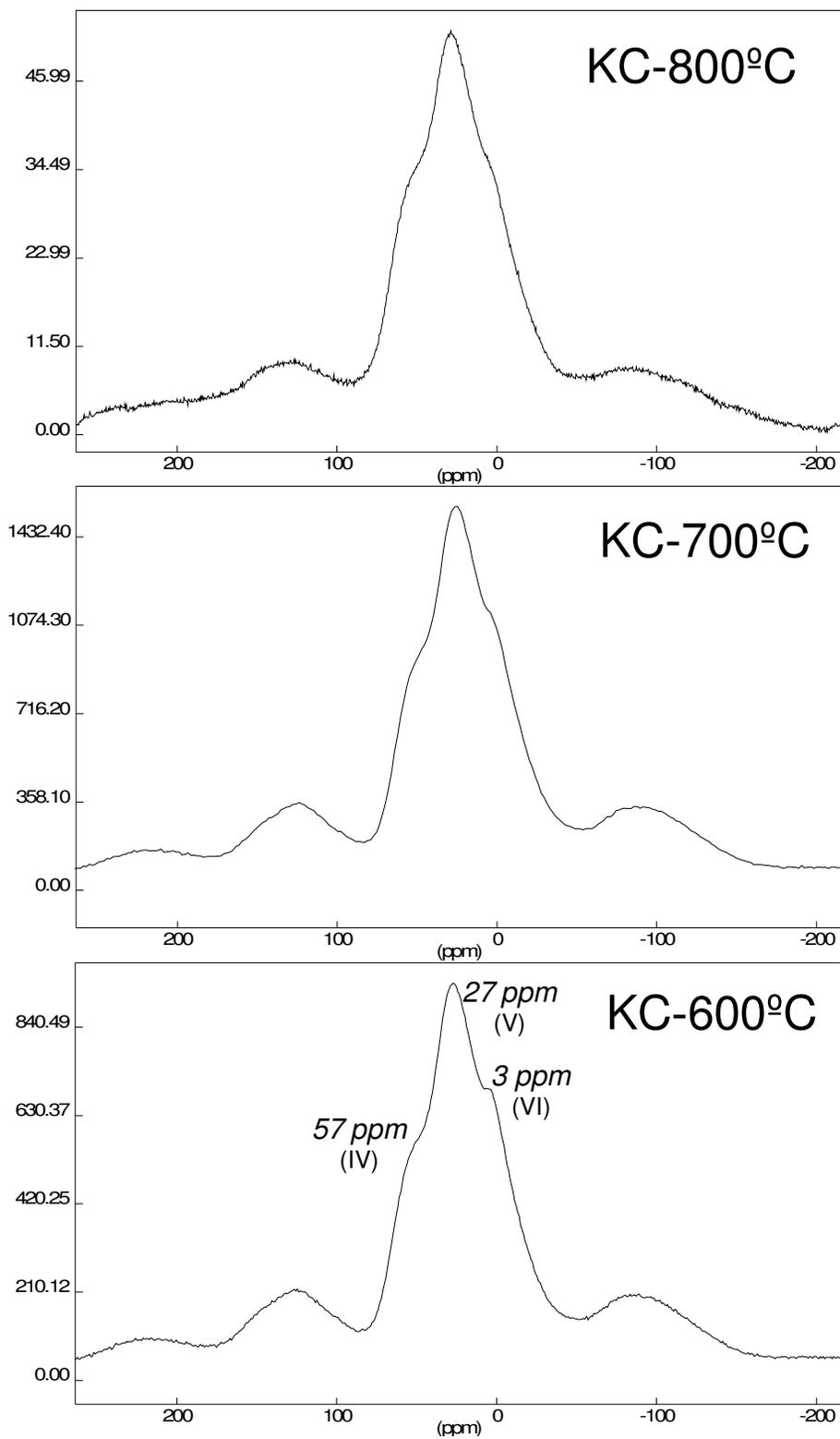


Figure 11. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KC heated at different temperatures.

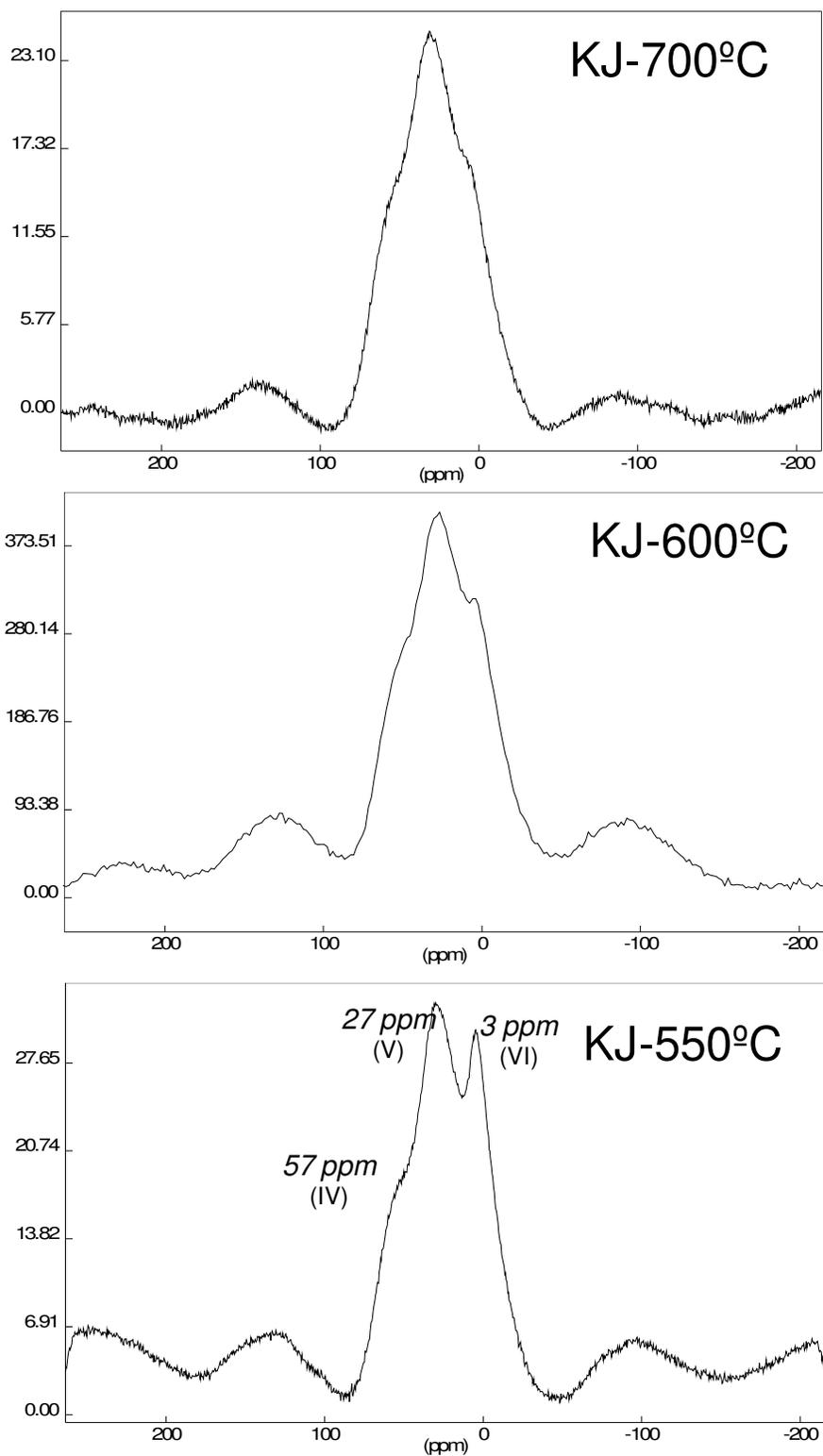


Figure 12. ^{27}Al MAS NMR spectra of the kaolinite of KJ heated at different temperatures

The yield of zeolite A synthesis as a function of temperature used to produced the metakaolinite, which was utilized in this process, is illustrated in graphics form by means of the Figure 13. The maximum yield of zeolite A occurred when it was synthesized with metakaolin, produced at 700 °C for KC and 600 °C for KJ, in other words, when the Al in tetrahedral coordination amount was maximum. It demonstrates the important of the study of the metakaolinite reactivated to reach easy results.

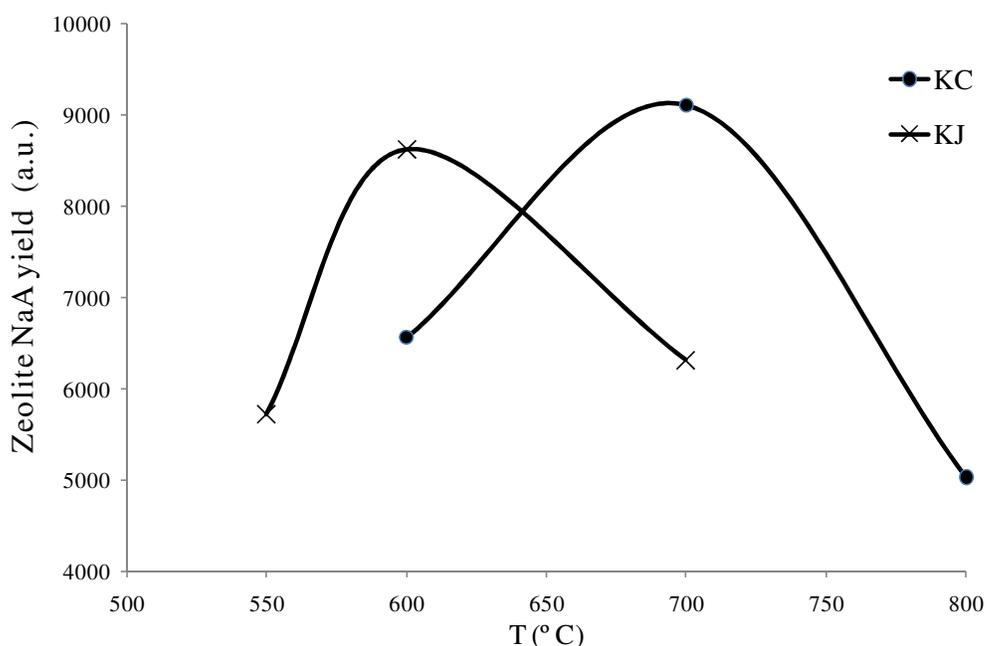


Figure 13. Amount of zeolite NaA as a function of the heating temperature of KC and KJ.

4. Conclusions

The Jari kaolin waste is chiefly constituted of kaolinite as that one of Capim region. Anatase is the accessory mineral of Jari kaolin waste, common to kaolins from this region. Jari kaolinite display low degree of structural order compared at Capim kaolinite. The reason of it could be due to presence of Fe within kaolinite structure in substitution of Al.

MAS-NMR spectroscopy was an important tool used in this work to distinguish the diverse coordination aluminum (tetra, penta and octahedrally coordinated) and also the different chemical environments of tetrahedrally coordinated silicon. It shows that there are differences among the metakaolinites produced, from either the same or different kaolin, at various temperatures, which is difficult to be established by X-ray diffraction analysis. As a result, the ideal temperature to produce highly reactive metakaolinite is: 600 °C for Jari kaolin

waste and 700 °C for Capim kaolin waste. It confirms that the degree of structural order of kaolinite has elevated influence in its dehydroxylation temperature.

NMR study (^{27}Al and ^{29}Si signals) of metakaolinites formed from Capim and Jari kaolin wastes, at different temperatures has evidenced the strong influence that the find of ideal temperature in the thermal activation of kaolinite has on the yield of zeolite formed.

The use of Brazilian Amazon kaolin waste in synthesis of zeolites or other process is important for the reason that the adding value to industrial wastes is, indeed, one of the present day's challenges.

Acknowledgements

We are very grateful to CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) and DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) who financed the present PhD scholarship for the first author (Ana A. B. Maia).

References

- Alkan, M., Hopa, C., Yilmaz, Z., Guler, H., 2005. The effect of alkali concentration and solis/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, 176-184.
- Angélica, R.S., 2006. Possible uses of kaolin wastes and transformed materials from the Amazon region (northern Brazil) for environmental applications. In: 7th International Symposium on Environmental Geochemistry, 2006, Beijing, China. Supplementary Issue of the Chinese Journal of Geochemistry, 25, p. 25. (Tem o DOI)
- Araújo, S. M. O., 1995. Viabilidade da extração de ferro remanescente de um caulim na Amazônia previamente branqueado. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Barata, M. S.; Angelica, R. S. ; Poellmann, H. ; Costa, M.L., 2005. The use of wastes derived from kaolin processing industries as a pozzolanic material for high-performance mortar and concretes. *European Journal of Mineralogy* 17(1), p. 10.
- Bellotto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., Clark, S.M., 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation. *Physical Chemical Mineral* 22, 207-214.
- Breck, D. W., 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. N. York, Wiley.
- Brindley, G. W., Gibbon, D. L., 1968. Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science* 162, 1390- 1391.

- Brindley, G. W., Kao, C. C., Harrison, J. L., Lipsicas, M., Raythatha, R., 1986. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals* 34, 239- 249.
- Carneiro, B. S., Angélica, R. S., Scheller, T., Castro, E. A. S., Neves, R. F., 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica* 49, 237-244.
- Chandrasekhar, S., 1996. Influence of metakaolinisation temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Min.* 31, 253-261.
- Chandrasekhar, S., Ramaswamy, S., 2002. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science* 2, 133-142
- Chen, P.Y., Lin, M.L., Zheng, Z., 1997. On the origin of the name kaolin and the kaolin deposit of the Kauling and Dazhou area, Kiangsi, China. *Applied Clay Science* 12, 1-25.
- Costa, M. L., Moraes, E. L., 1998. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. *Mineralium Deposita* 33, 283- 297.
- Costa, M. L., Souza, D. J. L., Angélica, R. S., 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences* 27, 219-234.
- Delgado, R., Delgado, G., Ruiz, A., Gallardo, V., Gamiz, E., 1994. The crystallinity of several Spanish kaolins: correlation with sodium amylobarbitone release. *Clay Minerals* 29, 785-797.
- Engelhardt, G., Michel, D., 1986. High- Resolution Solid-State NMR of silicate and zeolite. Germany, John Wiley & Sons.
- Farmer, V.C., 2000. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56, 927–930.
- Flanigen, E.M., Khatami, H., Szymanski, H.A., 1971. Infrared studies of zeolite frameworks. *Adv Chem Ser* 101:201-229
- Flores, S. M. P, Neves, R. F., 1997. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica* 43, 283-284.
- van Olphen, H., Fripiat, J.J., 1979. *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals*. Pergamon Press, Oxford, New York.
- Frost, R. L., Vassallo, A. M., 1996. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 44 (5), 635-651.

- Fyfe C.A., Thomas J. M., Klinowski J., Gobbi G.C., 1983. Magic-angle-spinning NMR (MAS-NMR) spectroscopy and the structure of zeolites. *Angew Chem. (Eng. Edition)* 22, 259-336.
- Gastuche, M. C., Toussaint, F., Fripiat, J. J., Touilleaux, R., Van Meersche, M., 1962. Study of intermediate stages in the kaolin→metakaolin transformation.
- González Jesús, J., Huertas, F. J.; Linares, J., Ruiz Cruz, M. D., 2000. Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200°C. *Applied Clay Science* 17, 245-263.
- Gougazeh, M., Buhl, J. C. H., 2010. Geochemical and mineralogical characterization of the Jabal Al-Harad kaolin deposit, southern Jordan, for its possible utilization. *Clay Minerals* 45, 301-314
- Gualtieri, A., Bellotto, M., Artioli, G., Clark, S. M., 1995. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation. *Physical Chemical Mineral* 22, 215-222.
- Gualtieri, A., Bellotto, M., 1998. Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physical Chemical Mineral* 25, 442-452.
- He, H. P., Guo, J. G., Zhu, J. X., Hu, C., 2003. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite from North China. *Clay Minerals* 38, 551–559.
- Hurst, V. J.; Bosio, N. J. 1995. Rio Capim Kaolin Deposits, Brazil. *Economic Geology* 70, 990- 992.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Applied Clay Science* 20, 73- 80.
- Komarneni, S., Fyfe, C. A., Kennedy, G. J., 1985. Order-disorder in 1:1 type clay minerals by solid-state ²⁷Al and ²⁹Si magic-angle-spinning NMR spectroscopy. *Clay Minerals* 20, 327-334.
- Kotschoubey, B., Truckenbrodt W., Hieronymus, B., 1996. Depósitos de caulim e argila "semi-flint" no nordeste do Pará. *Revista Brasileira de Geociências* 26, 71-80.
- Kotschoubey, B., Duarte, A. L. S., Truckenbrodt, W., 1999. Cobertura Bauxítica e Origem do Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, Estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências* 29, 331- 338.
- Lambert, J. F., Millman, W. S., Fripiat, J. J., 1989. Revisiting kaolinite dehydroxylation: a ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study. *Journal American Chemical Society* 111, 3517- 3522.

- Madani, A., Aznar, A., Sanz, J., Serratos, J. M., 1990. Silicon-29 and Aluminum-27 NMR study of zeolite formation from alkali-leached kaolinites: influence of thermal preactivation. *J. Phys. Chem.* 94 (2), 760-765
- Maia, A. A. B., Saldanha, E., Angélica, R. S., Souza, C. A. G., Neves, R. F., 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica* 53, 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. *Cerâmica*, 54, 345- 350.
- 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* 46, 127–136
- Massiot, D., Dion, P., Alcover, J. F., Bergaya, F., 1995. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* 78, 2940-2944.
- Mestdagh, M. M., Vievoys, L., Ilerbillon, A. J., 1980. Iron in kaolinite: II The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals* 15, 1-13.
- Montes, C. R., Melfi, A. J., Carvalho, A., Vieira-Coelho, A. C., Formoso, M. L. L., 2002. Genesis, Mineralogy and Geochemistry of kaolin deposits of the Jari River, Amapá State, Brazil. *Clays and Clay Minerals* 50 (4), 494-503.
- Murat, M., 1983. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II - Influence of mineralogical properties of the raw-kaolinite on the reactivity of metakaolinite. *Cement and Concrete Research* 13, 511-518.
- Murray, H. H. 2007. *Applied Clay Mineralogy*, 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Amsterdam, Elsevier.
- Murray, H. H., Alves, C. A., Bastos, C. H., 2007. Mining, processing and applications of the Capim Basin kaolin, Brazil. *Clay Minerals* 42, 145-151.
- Mussel, W. N., Murad, E., Criscuolo, P. S. R., Pinheiro, P. G., Fabris, J. D., 2008. Variation of mineralogy during the beneficiation of Capim kaolin from Pará, Brazil. *Clay Minerals* 43, 381–391.
- 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* 33, 579-583.
- Percival, H. J., Duncan, J. F., Foster, P. K., 1974. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J Am Ceram Soc* 57, 57-61
- Petit, S., Decarreau, A., 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites. *Clay Minerals* 25 (2), 181-196.

- Ptacek, P., Kubátová, D., Havlica, J., Brandstetr, J., Soukal, F., Opravil, T., 2010. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 501, 24-29.
- Rios, C. A., Williams, C. D., Fullen, M. A., 2009. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science* 42, 446-454.
- Rocha, J., Klinowski, J., 1990. ^{29}Si and ^{27}Al Magic-angle-spinning NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite. *Physical Chemical Mineral*, 17, 179-186.
- Saikia, N. J., Bharali, D. J., Sengupta, P., Bordoloi, D., Goswamee, R. L., Saikia, P. C., Borthakur, P. C., 2003. Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science* 24, 93-103.
- Sanz, J., Madani, A., Serratosa, J. M., 1988. Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation. *Journal of the American Ceramic Society* 71, 418-421.
- Santos Jr., A. E. A., Rossetti, D. F., Murray, H. H. 2007. Origin of the Rio Capim kaolins (northern Brazil) revealed by $\delta^{18}\text{O}$ and δD analyses. *Applied Clay Science* 37, 281-294.
- Scorzelli, R. B., Bertolino, L. C., Luz, A. B., Duttine, M., Silva, F. A. N. G., Munayco, P., 2008. Spectroscopic studies of kaolin from different Brazilian regions. *Clay Minerals* 43, 129-135.
- Sei, J., Morato, F., Kra, G., Staunton, S., Quiquampoix, H., Jumas, J. C., Olivier-Fourcade, J., 2006. Mineralogical, crystallographic and morphological characteristics of natural kaolins from the Ivory Coast (West Africa). *Journal of African Earth Sciences* 46, 245-252.
- Sperinck, S., Raiteri, P., Marks, N., Wright, K. 2011. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin-a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.* 21, 2118-2125.
- Souza, D. J. L., Varajão, A. F. D. C., Yvon, J., 2006. Geochemical evolution of the Capim River kaolin, Northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 329-331.
- Souza D. J. L., Varajão, A. F. D. C., Yvon, J., Da Costa, G. M., 2007a. Mineralogical, micromorphologica and geochemical evolution of the kaolin fácies deposit from the Capim region (northern Brazil). *Clay Minerals* 42, 69-87.
- Souza D. J. L., Varajão, A. F. D. C., Yvon, J., Scheller, T., Moura, C.A.V., 2007b. Ages and possible provenance, of the sediments of the Capim River kaolin, northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 24, 25-33.

- Stone, W. E. E., Torres-Sanchez, R. M., 1988. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy applied to Minerals. Part 6- Structural Iron in Kaolinites as viewed by Proton Magnetic Resonance. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 84 (1), 117-132.
- Thorez, J., 1976. Identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay minerals. Dison: Lelotte.

5. SÍNTESE, OTIMIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA EMPREGANDO REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNICA. PRODUÇÃO DA ZEÓLITA KA, MgA E CaA

Ana A. B. Maia*, Roberto F. Neves, Rômulo S. Angélica

Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Campus Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém-Pará, Brasil.

Hebert Pöllmann

Institut für Geowissenschaften, Mineralogie Martin-Luther Universität Halle- Wittenberg, Von-Seckendorffplatz 3, 06120- Halle, Alemanha.

Synthesis, optimization and characterization of zeolite NaA using kaolin residues from Amazon region. Production of KA, MgA and CaA zeolite.

Abstract: The main purpose of this work is the utilization of kaolin residues from Capim (KC) and Jari (KJ) regions, northern Brazil, in the synthesis of zeolite NaA. The XRD results revealed that zeolite A was produced, with high purity and structural order degree in the following conditions: 1.64 Na/Al ratio for both residues and time of synthesis of 18 h for KC and 20 h for KJ. The cation exchange process between Na from zeolite A and K, Mg and Ca in the solutions was very efficient. The XRD data indicated that KA, MgA and CaA phases were successfully obtained.

Keywords: residue, kaolinite, zeolite A

1. Introdução

Embora já existam muitas pesquisas relacionadas ao processo de síntese da zeólita A partindo-se de caulim e sua otimização, é importante levar em consideração que as diferentes características desse argilomineral oriundos de diversas regiões podem influenciar diretamente no rendimento do produto final de síntese. Nesse sentido, o conhecimento do caulim de partida, através de sua completa caracterização é indispensável, além de um estudo das variáveis do processo para que se possa obter o máximo de rendimento possível na síntese. Rocha *et al.* (1991) realizaram a síntese de zeólita A utilizando um caulim, constituído por caulinita de alto grau de ordem estrutural, depois de aquecido no intervalo de temperatura 550-900 °C durante 1 hora. Nesse trabalho foi verificado que a metacaulinita preparada a 700 °C mostrou-se mais reativa na síntese de zeólita A.¹ Então, para esse caso foi

importante o conhecimento da temperatura ideal de ativação térmica da caulinita para obter um máximo de zeólita formada. Heller-Kallai e Lapidés (2007) verificaram que a produção de zeólitas a partir de oito metacaulinitas, obtidas através do aquecimento de oito diferentes caulins na mesma temperatura e tempo (900 °C/2 h), utilizando as mesmas condições de síntese, resultou na diferença na constituição dos produtos e da taxa de formação da zeólita A para cada caulim de partida. A síntese foi realizada a 93°C para o tempo de 168 h e durante as 72 h de síntese, zeólita A foi a fase dominante, após isso somente hidroxisodalita foi detectada. Após 3 horas de reação, inicia a síntese de zeólita A somente para duas amostras, nas quais se utilizou caulins que apresentam um alto grau de ordem estrutural e mínima quantidade de impureza. E em 26 horas de síntese cristais de zeólita A apresentam tamanhos bem maiores para essas amostras comparadas as outras, porém zeólita X também foi produzida. Zeólita A e X também foram encontrados em 26 h de síntese, para o caso de quatro caulins que apresentam elevado grau de ordem estrutural, mas uma quantidade considerável de mica ou quartzo ou ambos em adição com anatásio. Já para os dois caulins de baixo grau de ordem estrutural e somente um mineral encontrado como impureza, zeólita A foi produzida como único material zeolítico. Segundo os autores nenhuma relação poderia ser estabelecida entre a taxa de reação e o grau de ordem estrutural da caulinita e as impurezas encontradas no caulim.² Porém, ficou claro nesse estudo, que de alguma forma o grau de ordem estrutural e a composição mineralógica do caulim influencia no produto final em síntese de zeólitas, pelo fato de que foram usadas as mesmas condições de aquecimento do caulim e de síntese. Maia *et al.* (2011b) mostraram a importância do estudo da reatividade da metacaulinita, obtidas a partir de dois diferentes rejeitos de caulim da região amazônica, na síntese de zeólita A. Esses rejeitos são constituídos basicamente de caulinita e baixíssima quantidade de impurezas e foram aquecidos a temperaturas que variaram de 550 a 800 °C por 2 h. Foi verificado através de RMN, que a temperatura de ativação térmica da caulinita depende do grau de ordem estrutural da mesma. Assim, para o rejeito com caulinita de alto grau estrutural, a temperatura ideal para obter a máxima reatividade da caulinita é 700 °C e para o caso do outro rejeito com caulinita de baixo grau de ordem estrutural, 600 °C. Esses resultados foram confirmados ao sintetizar zeólita A utilizando metacaulinitas, produzidas a partir desses rejeitos nas mesmas temperaturas de aquecimento verificadas durante o estudo (550- 800 °C). Portanto, o rendimento da zeólita A foi maior para as temperaturas encontradas como ideal para obter maior reatividade da metacaulinita, o que mostra mais uma vez, a importância da escolha da temperatura de ativação da caulinita.³

A reatividade de uma determinada metacaulinita pode ser explicada em termos da diferença estrutural da mesma. Dessa forma, em determinadas temperaturas, que vai depender do grau de ordem estrutural da caulinita, a estrutura da metacaulinita apresenta um elevado teor de Al em coordenação 4. Porém, com aumento da temperatura, ocorre um colapso na estrutura da metacaulinita e um material pseudo amorfo é produzido, que é precursor da mullita, em que os átomos Al estão em sua grande maioria em coordenação 6. E como a estrutura das zeólitas é formada por tetraedros de Si e Al, a amostra de alto teor de Al (IV) se torna altamente reativas na síntese desses materiais microporosos.

Contudo, além da preocupação da escolha da temperatura ideal de ativação da caulinita, é preciso também atentar para a etapa 2 do processo de síntese de zeólitas, em que as condições de produção desses materiais são escolhidas. As zeólitas sintéticas representam estruturas metaestáveis que podem, em determinadas condições, ser transformadas em outro tipo de zeólita, termodinamicamente mais estável.⁴ Dessa forma, a estabilidade de uma zeólita pode ser alcançada a partir da escolha da composição da mistura reacional e das condições de síntese que sejam assim favoráveis a ela.⁵

Gualtiere *et al.* (1997) verificaram na síntese de zeólita A utilizando um caulim constituído de caulinita de alto e baixo grau estrutural, após seu aquecimento a 800°C, que no intervalo de temperatura de síntese de 70 a 110 °C, a maior temperatura favoreceu a formação da hidroxisodalita.⁶ Na síntese da zeólita A através do aquecimento do rejeito de caulim da Amazônia, da região do capim foi verificado que dependendo das condições de síntese, hidroxisodalita também pode ser produzida juntamente com a mesma. Assim, na temperatura de 110°C, somente zeólita A foi produzida, porém o aumento da temperatura para 150 °C favoreceu a formação da hidroxisodalita.⁷ Em relação ao tempo, zeólita A é estável até 24 h de síntese, pois em 48 h hidroxisodalita também é formada.⁸ Isso mostra a importância do estudo das condições de síntese para cada caulim de partida, pois essas podem variar de acordo com tal material, e o resultado desse estudo leva a variáveis bem selecionadas, a ponto de somente zeólita A seja produzida.

A zeólita A é um dos materiais zeolíticos mais sintetizados no mundo, devido às suas diversas características e aplicações, sendo uma delas a sua capacidade de variar o tamanho de seu poro. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3 Å), Na (4 Å) e Ca (5 Å) e pode ser chamada com um nome que lembre essa variação de comportamento. Assim, tem-se: zeólita 3A ou KA; zeólita 4A ou NaA; e zeólita 5A ou CaA.^{5, 9, 10} É importante mencionar que a zeólita A

normalmente é sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica e as outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica.⁹

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo obter as condições de síntese ideais para produzir zeólita A com elevado grau de ordem estrutural e pureza, partindo-se dos rejeitos de caulim da região do Capim e Jari. Anteriormente serão obtidas as metacaulinitas altamente reativas através do aquecimento desses rejeitos nas temperaturas encontradas de acordo com Maia *et al.* (2011b).³ Algumas variáveis de síntese serão testadas, para saber se é possível utilizar as mesmas condições para produção de zeólita A, para esses dois caulins, que se diferenciam principalmente em relação ao grau de ordem estrutural, mas que apresentam depois de aquecido alto teor de Al (IV). Zeólitas KA, MgA e CaA também serão produzidas a partir de zeólita 4A, produzida nesse trabalho. Outro destaque para esse trabalho é a utilização de rejeito de caulim, que além de baratear o estudo, é um incentivo para questões ambientais.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

As fontes de Si e Al utilizadas na síntese de zeólita A foram os rejeitos de caulim da região do Capim e do Jari (KC e KJ, respectivamente), já caracterizados^{3, 7, 8, 11} Nesse foi verificado que os dois rejeitos são constituídos principalmente por caulinita e que para o KC esse argilomineral apresenta um elevado grau de ordem estrutural, ao contrário do KJ de baixo grau. Como a relação Si/Al na zeólita A é 1, a mesma da caulinita, esse foi o único material de partida usado na síntese. Para fonte de sódio utilizou-se uma solução de NaOH a 5M.

2.2. Processo de Síntese

A síntese da zeólita NaA é composta por 2 etapas: (1) tratamento térmico do caulim para obter metacaulim (2) reação do metacaulim com NaOH em solução a 5 M em autoclave, sem agitação. Na etapa (1), é importante verificar a reatividade das metacaulinitas produzidas, já que o sucesso da síntese depende desse fator e como foi visto por Maia *et al.* (2011b), 600°C foi a temperatura ideal para obter metacaulinita altamente reativa, no caso do KJ e 700°C para o KC, para o tempo de aquecimento de 2 h.³ Na (2) fixou-se a temperatura de síntese de 110°C e outras variáveis foram testadas com o objetivo de produzir zeólita A com elevada pureza e de alto grau de ordem estrutural. A temperatura de 80°C também foi testada nesse trabalho para os dois materiais de partida, porém como os resultados não foram satisfatórios, os mesmos não serão mostrados. Quando se utiliza na síntese de zeólita A o KC,

como material de partida, para a relação Na/Al de 1,45 e 24 horas de síntese, além de zeólita A (fase majoritária), sodalita também é formada.⁸ Assim, partindo-se de KC, como material de partida para síntese de zeólita A, foram testados dois tempos, 18 e 22 h e dois valores para a relação Na/Al na mistura reacional 1,45 e 1,64. Para o KJ, primeiramente foi testada a melhor condição de síntese de zeólita A, encontrada quando se utilizou o KC, que foi: Na/Al=1,36 e t=24 h⁸ e somente depois de analisar o resultado desse primeiro teste, foi decidido as variáveis que seriam estudadas posteriormente. Com isso, foram verificados três tempos: 18, 20 e 22 h para o valor de Na/Al=1,36. E após examinar as melhores condições, foi visto que era necessário ainda verificar os tempos de 20 e 22 h para a relação Na/Al na mistura reacional de 1,45 e 18, 20 e 22 h para Na/Al de 1,64, para se ter conhecimento dos valores ótimos dessas variáveis na produção de zeólita A. Todos os experimentos foram realizados em duplicata em autoclaves de aço-inox, com copo de teflon em seu interior de 50 cm³ de volume. Após o tempo de síntese estipulado, os produtos foram lavados e filtrados até pH neutro utilizando-se o processo de filtração a vácuo.

A caracterização dos produtos de síntese foi realizada através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Essas técnicas foram utilizadas e descritas por Maia *et al.* (2011a).⁸

A nomenclatura dos produtos de síntese foi realizada de acordo com as condições de síntese, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura dos produtos de síntese

| material de partida | relação Na/Al | tempo (h) | Produto |
|---------------------|---------------|-----------|--------------|
| Capim | 1.45 | 18 | ZA-C-1.45-18 |
| Capim | 1.45 | 22 | ZA-C-1.45-22 |
| Capim | 1.64 | 18 | ZA-C-1.64-18 |
| Capim | 1.64 | 22 | ZA-C-1.64-22 |
| Jari | 1.36 | 24 | ZA-C-1.36-22 |
| Jari | 1.45 | 20 | ZA-C-1.45-20 |
| Jari | 1.45 | 22 | ZA-C-1.45-22 |
| Jari | 1.64 | 18 | ZA-C-1.64-18 |
| Jari | 1.64 | 20 | ZA-C-1.64-20 |
| Jari | 1.64 | 22 | ZA-C-1.64-22 |

2.3. Processo de troca catiônica

Os ensaios de troca catiônica para produzir zeólita KA, MgA e CaA foram realizados a temperatura ambiente por 24 horas em frascos de polietileno, dispostos em uma mesa agitadora, em que 1g de zeólita NaA foi adicionada a 25 mL de solução de cloreto dos metais a serem trocados (K, Mg e Ca) em uma concentração de 1 mol/L. A zeólita NaA utilizada nesses ensaios foi produzida em quantidade maior em um reator de capacidade de 200 mL, em condições de síntese encontradas nesse trabalho e consideradas como melhores para o KC e KJ como material de partida. Após a troca as amostras foram caracterizadas novamente por DRX. As soluções de cloreto dos metais foram analisadas antes e depois da troca por cromatografia de íons. O percentual de troca foi calculado pela diferença do teor de sódio nas soluções.¹²

3. Resultados e Discussões

3.1. Processo de Síntese

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas dos produtos preparados a partir de KC, com mistura reacional de relação Na/Al igual a 1,45 e 1,64, respectivamente, nos tempos de síntese de 18 e 22 h. Foi verificado para esses produtos que no tempo de 18 h, para as duas relações Na/Al utilizadas, zeólita NaA foi o único material produzido e com elevado grau de ordem estrutural, como pode ser verificado pelo valor da intensidade e alargamento (FWHM) do pico principal dessa ($d=12,3 \text{ \AA}$ e $2\theta=8,36^\circ$). Com aumento do tempo de síntese (22 h), para relação Na/Al=1,45 e 1,64, observou-se uma diminuição do pico principal da zeólita A e uma elevação no *background*. Como a zeólita A é uma fase metaestável, provavelmente nessas condições ocorre um desordenamento na sua estrutura para que posteriormente a fase termodinamicamente mais estável seja formada, que nesse caso é a hidroxisodalita. Em 24 h de síntese, para a relação de 1,45, hidroxisodalita inicia sua formação, sendo zeólita A de Na a fase predominante.⁸ Contudo, com os dados mostrados nas Figuras 2 e 3, verificou-se que entre os valores de Na/Al, no tempo de 18 h, zeólita A apresentou melhores resultados, em termos de intensidade e alargamento do pico principal, quando se utilizou um maior teor de sódio na mistura reacional (Na/Al=1,64). Portanto, partindo-se de KC, as melhores condições de síntese de zeólita A foram: relação Na/Al de 1,64, tempo de 18 h e temperatura de 110 °C, a qual já foi mencionada.

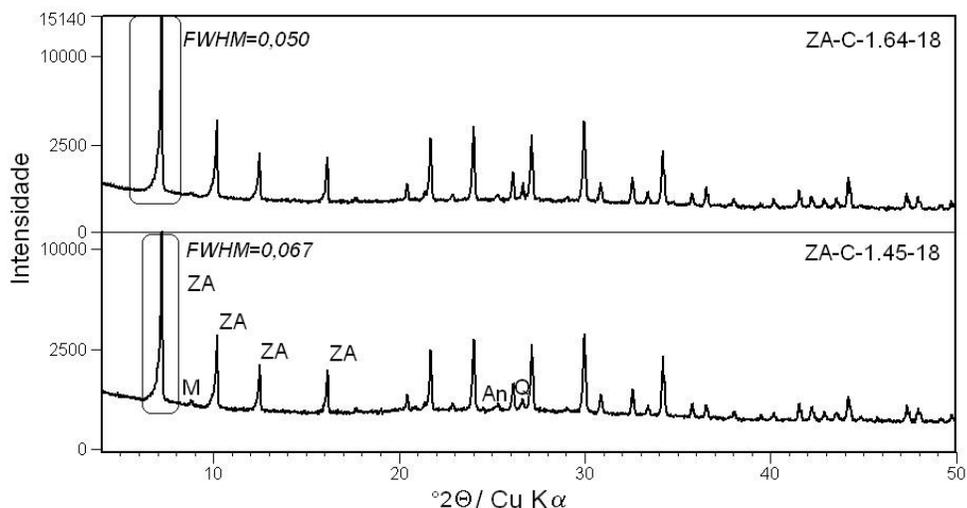


Figura 1. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KC em 18 h de síntese. ZA: zeólita A, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo

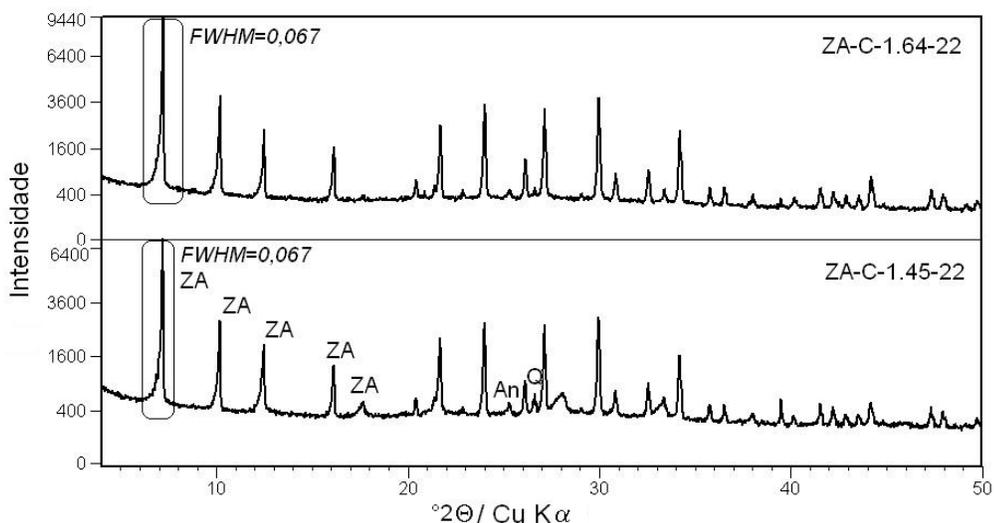


Figura 2. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KC em 22 h de síntese. ZA: zeólita A, An: anatásio, Q: quartzo

Para o KJ, foi verificado através do difratograma de Raios X, apresentado na Figura 3, que para relação Na/Al de 1,36 e tempo de síntese 24 h, os produtos de síntese são constituídos de zeólita A (fase principal) e sodalita. Assim, para essas condições o rejeito de caulim do Jari se mostrou mais reativo na síntese da zeólita A, já que segundo Maia *et al.* (2011a) partindo-se do rejeito de caulim do Capim, somente zeólita A foi sintetizada para essas condições.⁸ Desde que a taxa de reação na síntese de zeólita A seja acelerada para caulinita de baixo grau de ordem estrutural, a transição para fase termodinamicamente mais estável, hidroxisodalita, também ocorre de forma acelerada.⁶ Então, como o KJ é mais reativo,

provavelmente a formação da zeólita A acontece em menor tempo, para após a estrutura da mesma passar por um desordenamento e ocorrer a formação da sodalita. Com isso foi preciso verificar, para essa relação Na/Al, em que tempo somente zeólita A era formada.

De acordo com os difratogramas de Raios X, para os tempos 18, 20 e 22 h, zeólita A foi o único material microporoso formado. Para o tempo de 18 h, foi verificado que os picos da zeólita A apresentaram uma intensidade bem diminuída, além de uma elevação acentuada do *background*, que pode ser provavelmente a metacaulinita não reagida² ou a fase não cristalina precursora que tem a mesma composição química da zeólita A.¹³ Essa elevação do *background* indica que a zeólita A não apresentou elevado grau de pureza para essas condições de síntese. Porém em 22 h de síntese foi observado que a zeólita A apresentou um alto grau de pureza (*background* não tão acentuado) e elevado grau de ordem estrutural, verificada pela alta intensidade do seu pico principal. A partir desses resultados foram analisados os dois valores da relação Na/Al: 1,45 e 1,64, já estudados para o KC, nos tempos de 20 e 22 h. Para Na/Al de 1,45 foi observado que zeólita A é o único material microporoso sintetizado. Em 20 h de síntese, uma elevação do *background* foi constatada, indicando, assim a presença de material não cristalino. Porém, após 22 h de síntese, zeólita A foi produzida com elevado grau de pureza e ordem estrutural, como pode ser observado nos valores da intensidade e alargamento (FWHM) do pico principal dessa zeólita, na Figura 5. Nos produtos sintetizados com mistura reacional de relação Na/Al de 1,64, para os tempos de 20 e 22 h (Figura 6), foi verificado que 20 h é o tempo suficiente para que somente zeólita A seja formada, com elevada pureza e grau de ordem estrutural. Tempos maiores (22 h) favorece a formação da sodalita. Contudo, como foi verificado para a zeólita A produzida a partir de KC que para relação Na/Al de 1,64 o tempo para se ter alta pureza e grau de ordem estrutural é 18 h, também foi testado esse tempo para o caso da utilização do KJ como material de partida, como mostra a Figura 7. Através do difratograma de raios X do referido produto (ZA-J-1.64-18) foi constatado que 18 h não é suficiente para formação de zeólita A com alta pureza e grau de ordem estrutural, verificados assim pela elevação do *background* e alargamento do pico principal da mesma. Deste modo, ao se utilizar o KJ como fonte de Si e Al, o tempo de 20 h e a relação Na/Al de 1,64, foram os valores ótimos para sintetizar zeólita A de elevada pureza e grau de ordem estrutural, como pode ser visto nos dados mostrados (valores da intensidade e do alargamento do pico principal dessa zeólita) nos respectivos gráficos. Para a relação de 1,64 na mistura reacional, a metacaulinita produzida a partir de KJ (constituída de caulinita de baixo grau de ordem estrutural) se mostrou menos reativa que para KC (elevado grau estrutural e baixíssimo conteúdo de Fe em relação a KJ). Esses resultados também foram

observados por Murat *et al.* (1992) que também sintetizaram zeólita NaA partindo-se de dois caulins que se diferem pelo grau de ordem estrutural da caulinita e conteúdo de Fe. Segundo os autores possivelmente o conteúdo de Fe que passa para solução durante o processo hidrotermal é o parâmetro que controla a cinética de cristalização das zeólitas.¹⁴ Outra possibilidade para explicar a diminuição da reatividade do KJ poderia ser pelo fato do Fe estar substituindo o Al na estrutura da caulinita e com isso a metacaulinita proveniente desse caulim pode apresentar baixo teor de Al tetraédrico para formação de zeólitas.

Mínerais acessórios como quartzo, anatásio, muscovita encontradas no rejeito de caulim, também são observados nos produtos de síntese.

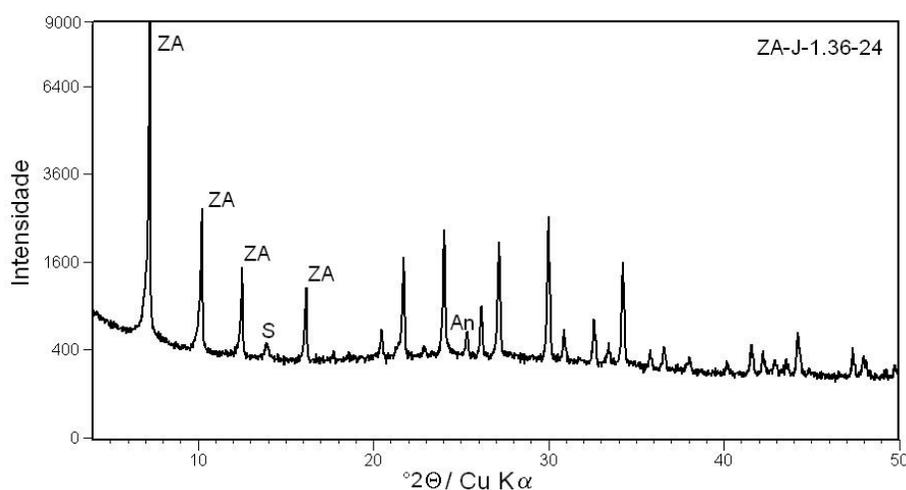


Figura 3. Difratograma do produto preparados a partir de KJ em 24 h de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,36. ZA: zeólita A, S: sodalita, An: anatásio

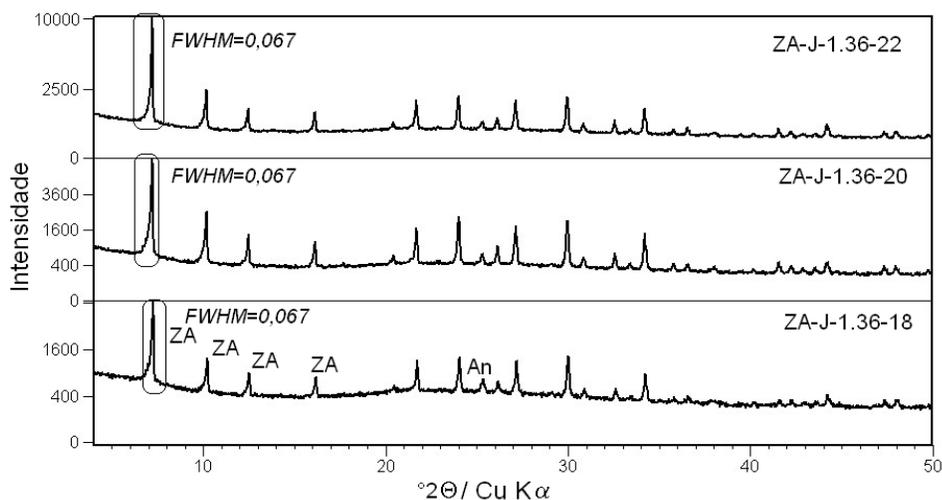


Figura 4. Difratogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,36. ZA: zeólita A, An: anatásio

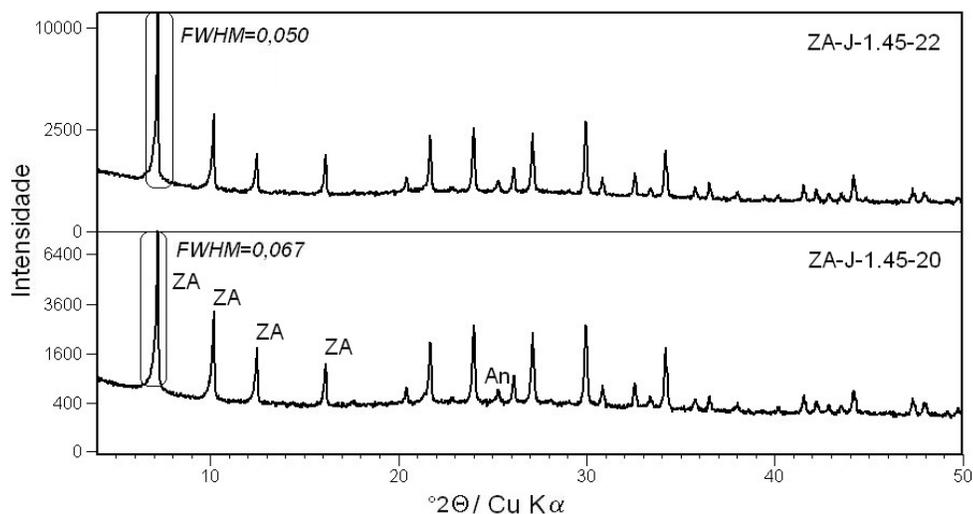


Figura 5. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,45. ZA: zeólita A, An: anatásio

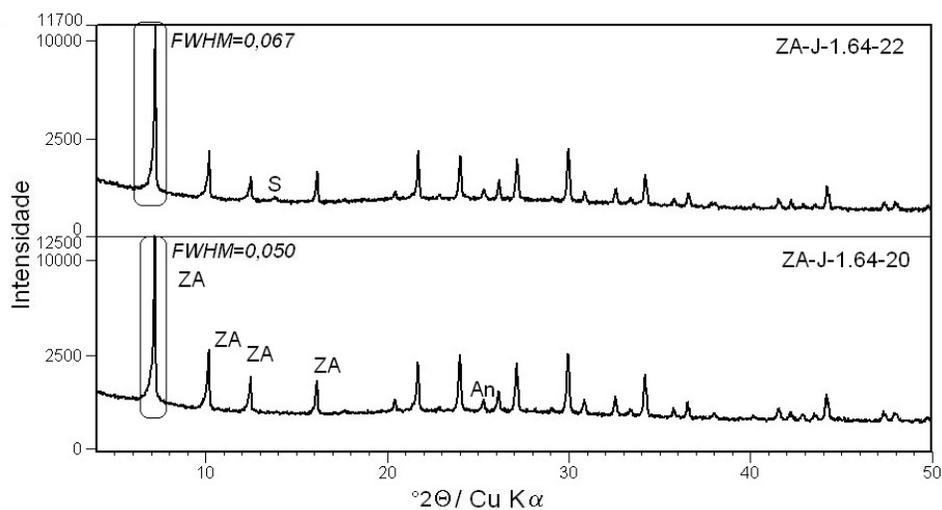


Figura 6. Difratomogramas dos produtos preparados a partir de KJ em diferentes tempos de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,64. ZA: zeólita A, An: anatásio

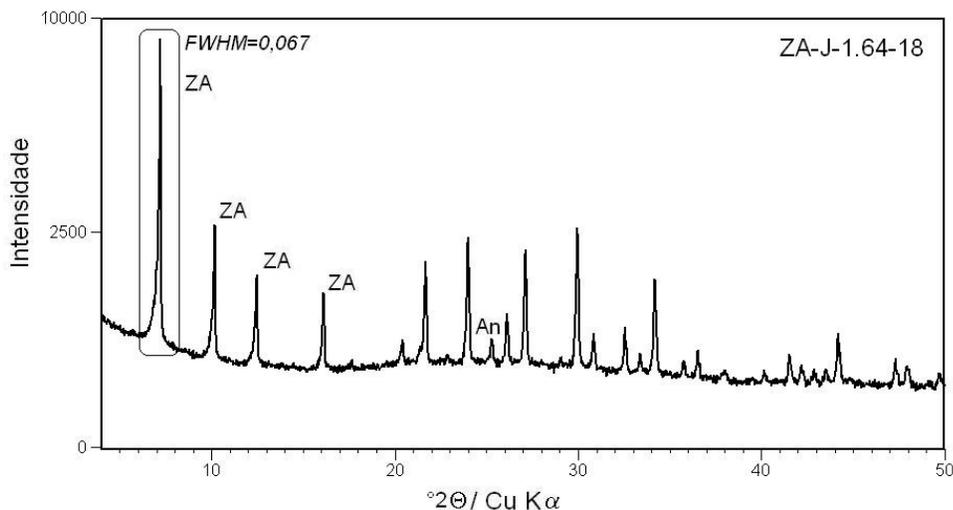


Figura 7. Difratomogramas do produto preparado a partir de KJ em 18 h de síntese e relação Na/Al na mistura reacional de 1,64

As imagens ao MEV dos produtos sintetizados a partir de KC com as diferentes relações Na/Al utilizadas (1,42 e 1,64) no tempo de 18 h e dos produtos produzidas a partir de KJ com as diferentes relações Na/Al e tempos de síntese são apresentadas na Figura 8. Em todas as imagens observaram-se cristais cúbicos característicos da zeólita A e o intercrescimento desses mesmos cristais, como também foi verificado para zeólita A sintetizada a partir de um caulim calcinado a 900 °C.¹² Nessas imagens também foram observados agregados de morfologia não definida (aglomerados de cristais anédricos, sobre os cubos de zeólita A), que possivelmente pode ser a fase amorfa precursora de mesma composição química da zeólita A.¹³ No produto sintetizado a partir de KJ, o ZAJ-1,64-22, dois tipos de morfologia bem definida são observadas: cristais cúbicos característicos da zeólita A e esferas, que correspondem a sodalita, com predominância dos primeiros mencionados. A imagem mostra agregados de cristais cúbicos coexistindo com as esferas, indicando que a nucleação secundária está ocorrendo (transformação de fases). Esses resultados estão de acordo com Gualtiere *et al.* (1997), que apresentaram imagens semelhantes em seu trabalho.⁶

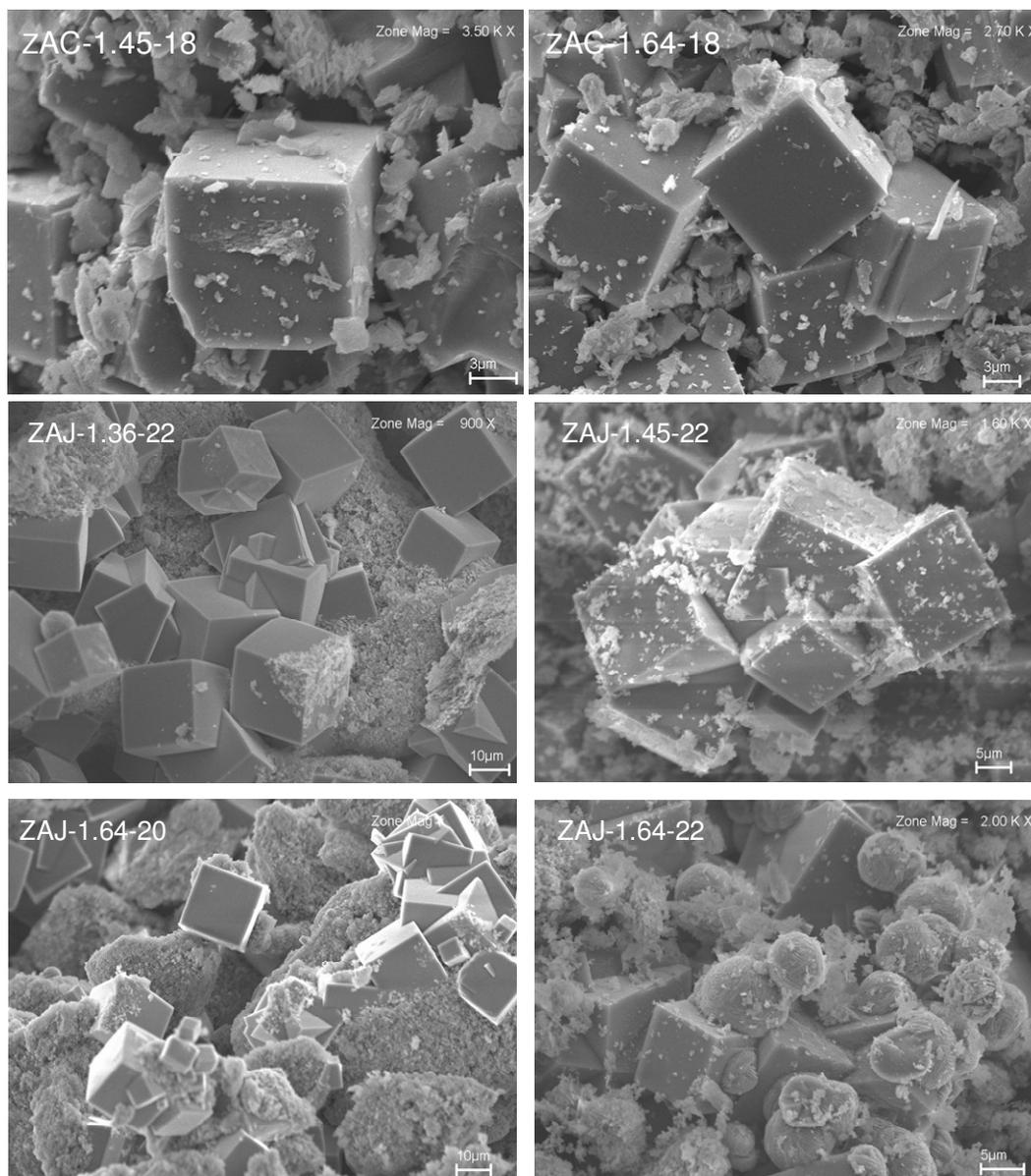


Figura 8. Imagens ao MEV dos produtos sintetizados a partir de KC e KJ

3.2. Processo de Troca Catiônica

A percentagem de troca, em relação ao Na, para cada amostra é apresentada na Tabela 2, em que pode se observar pelo alto valor desse resultado que a troca catiônica foi bem eficiente para esses sistemas indicando assim que houve a formação das zeólitas KA, MgA e CaA.

Tabela 2. Percentual de troca para cada cátion

| Amostra | Percentual de troca catiônica (%) | | |
|---------|-----------------------------------|-------|-------|
| | K | Mg | Ca |
| ZAC | 98,48 | 99,36 | 99,87 |
| ZAJ | 98,59 | 99,54 | 99,90 |

Os difratogramas das amostras originais, zeólita NaA, produzidas a partir de KC e KJ (ZAC e ZAJ, respectivamente), e das amostras obtidas após a troca catiônica são apresentados na Figura 9 e 10, respectivamente. Nesses são observados picos característicos das fases KA (PDF 082-1416), MgA (PDF 079-1797) e CaA (PDF 076-0945), confirmando mais uma vez, que essas zeólitas foram produzidas a partir da troca catiônica utilizando a zeólita NaA sintetizada a partir de rejeito de caulim (KC e KJ). É possível também verificar nesses difratogramas que o grau de ordem estrutural da zeólita A apresentou uma diminuição após a troca, observado pela diminuição da intensidade do seu pico principal. Isso provavelmente pode ser consequência das condições de troca ou da diferença do tamanho dos átomos inseridos na estrutura em relação ao Na.

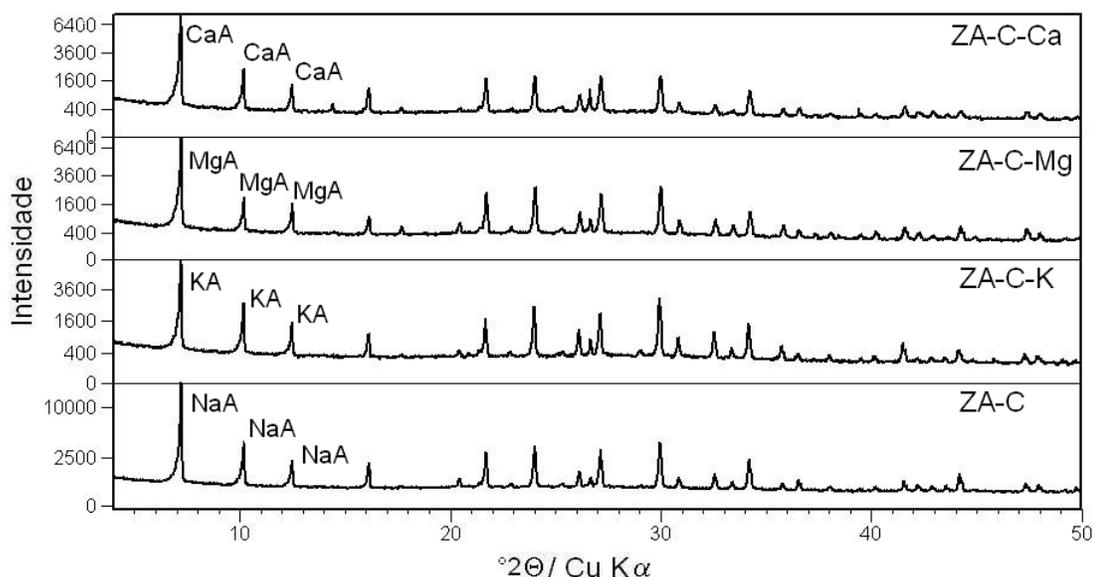


Figura 9. Difratogramas de raios X da zeólita NaA produzida a partir de KC antes e após a troca catiônica.

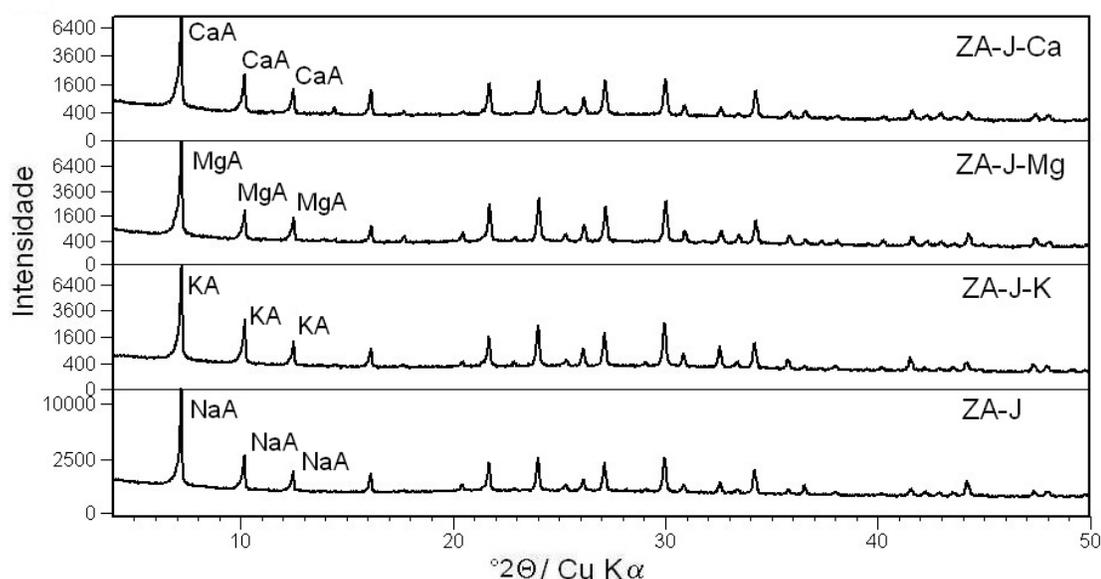


Figura 10. Difratoogramas de raios X da zeólita NaA produzida a partir de KJ antes e após a troca catiônica

4. Conclusões

Zeólita A de alto grau de pureza e de ordem estrutural pode ser sintetizada a partir dos rejeitos de caulim da região do Capim e Jari. Isso mostra uma possibilidade de utilização desses rejeitos, além da produção de um material de elevado valor econômico, que pode ser utilizado em várias aplicações.

Os resultados sobre reatividade térmica dos rejeitos de caulim³ foram essenciais para produção de metacaulinitas altamente reativa e por sua vez, muito importante para síntese de zeólita A de elevado grau de ordem estrutural.

As condições ótimas para a síntese de zeólita A com elevada pureza e grau de ordem estrutural foram diferentes para cada rejeito utilizado nessa síntese. Os valores ideais são: temperatura de 110°C e relação Na/Al de 1,64 para ambos os rejeitos e o tempo de síntese de 18 h para o KC e 20 h para o KJ. A presença do Fe na estrutura da caulinita do KJ, provavelmente contribuiu para diminuição da sua reatividade na síntese de zeólita A.

Assim, os resultados mostraram que as condições de síntese de zeólita A para se obter alta pureza e elevado grau de ordem estrutural não são idênticas para os dois rejeitos (KC e KJ), indicando assim a importância da busca das condições ótimas de síntese para cada material de partida.

Além de zeólita A, também foi produzida sodalita, mas em baixas concentrações. Isso mostrou a importância da correta escolha das condições de síntese, quando se quer um produto com elevada pureza.

Zeólitas KA, MgA e CaA foram produzidas através da troca catiônica do Na da zeólita A, produzida a partir de rejeitos de caulim, pelo K, Mg e Ca em solução, respectivamente, o que mostra a possibilidade da variação dos poros dessa zeólita.

Como em nossos outros trabalhos, esse segue a mesma linha no sentido da utilização do rejeito de caulim da Amazônia, com objetivo de buscar fontes baratas para a produção de zeólitas e, além disso, evitar o uso de matérias-primas retiradas da natureza e incentivar questões ambientais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo no doutoramento da primeira autora (Ana Áurea Maia) e ao DAAD (Alemanha) pelo auxílio financeiro dado durante o seu doutorado sanduíche. Aos técnicos e colaboradores da Martin-Luther Universität.

REFERENCIAS

1. Rocha, J.; Klinowski, J.; Adams, J. M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3091
2. Heller- Kallai, L.; Lapidés, I.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35, 99
3. Maia, A. A. B.; Straub, C.; Saalwaechter, K.; Neves, R. F.; Angélica, R. S.; Pöllmann, H.; *Appl Clay Sci.*, submetido
4. Byrappa, K.; Yoshimura, M.; *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, William Andrew Publishing: New Jersey, 2001.
5. Rabo, J.A.; *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington, American Chemical Society, 1974.
6. Gualtiere, A.; Norby, P.; Artioli, G.; Hanson, J.; *Phys. Chem. Miner.* **1997**, 24, 191.
7. Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2007**, 53, 319
8. Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Clay Miner.* **2011**, 46, 127
9. Breck, D. W. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. Wiley: N. York, 1974.
10. Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, 1978.

11. Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2008**, 54, 345.
12. Rigo, R. T.; Pergher, S. B. C.; Petkowicz, D. I.; Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova* **2009**, 32 (1): 21.
13. Demortier, A.; Gobeltz, N.; Lelieur, J. P.; Duhayon, C.; *J. Inorg. Mater.* **1999**, 1, 129.
14. Murat, M.; Amokrane, A.; Bastide J. P.; Montanaro, L. *Clay Min.* **1992**, 27, 119.

6. ESTUDO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA SODALITA BAYER A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA REGIÃO AMAZÔNIA

Ana A. B. Maia*, Roberto F. Neves, Rômulo S. Angélica

Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Campus Guamá, Rua Augusto Corrêa, 01, 66075-110, Belém-Pará, Brasil.

Hebert Pöllmann

Institut für Geowissenschaften, Mineralogie Martin-Luther Universität Halle- Wittenberg, Von-Seckendorffplatz 3, 06120- Halle, Alemanha.

Study of Synthesis Process of Bayer Sodalite from Amazon Kaolin residues

Abstract: The sodalite series was produced from Capim and Jari kaolin residues using the same conditions from the Bayer process, in order to control its formation. The infrared spectroscopy results suggest that all anions used in the reaction mixture (chlorate, sulphate and carbonate) have been incorporated in the sodalite structure. At 150 °C and Na/Al ration of 2, kaolinite has not reacted entirely, however sodalite has been formed. The temperature increasing caused total kaolinite reaction only for sulphate and carbonate. For Na/Al values greater than 2, for higher temperatures, kaolinite reacted completely to form sodalite.

Keywords: kaolin residue, kaolinite, sodalite

INTRODUÇÃO

A sodalita é um composto cristalino formado involuntariamente no processo Bayer. Esse processo envolve a extração de alumina a partir da bauxita, utilizando uma solução concentrada de NaOH em temperatura variando de 150-240 °C. Na bauxita, a caulinita está presente como impureza mineral e apresenta em sua estrutura sílica reativa solúvel em solução cáustica, que favorece a formação do chamado *desilication products*, principalmente a sodalita. Ânions como OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, de diferentes fontes presentes no licor também como impurezas, têm um efeito negativo na eficiência do processo. Contudo, é possível remover essas impurezas pela incorporação desses íons na estrutura da sodalita e cancrinita.^{1,2,3}

Dessa forma, o conhecimento das condições de síntese da sodalita a partir de caulinita torna-se uma ferramenta importantíssima no Processo Bayer, pois mesmo que a formação da

sodalita tenha um efeito positivo por capturar sílica reativa e outras impurezas inorgânicas, que são prejudiciais para o processo, por outro lado, também são capturados sódio e alumínio, aumentando assim o custo do processo.

A transformação hidrotermal da caulinita em solução concentrada de NaOH tem se tornado o método mais apropriado para sintetizar membros da família sodalita, desde 1947, com os trabalhos de Borchet e Keidel, mesmo apesar de existir outros métodos.⁴ Até os dias de hoje, esse processo de síntese ainda é muito estudado e algumas informações através do mesmo são adquiridas com interesse no Processo Bayer^{1,2,5} ou simplesmente para efeito de estudo.⁶⁻¹¹

Os rejeitos de caulim da Amazônia, mais especificamente os da região do Capim e Jari estão sendo muito utilizados em áreas como cerâmica, cimento e zeólitas, devido serem constituído principalmente por caulinita.¹²⁻¹⁸ Esses rejeitos são gerados por empresas localizadas no estado de Pará, e a iniciativa de utilizar os mesmos em vez de materiais naturais tem contribuído para economia dos processos e para a qualidade do meio ambiente.

A estrutura em camada da caulinita consiste da repetição de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, dita 1:1 (T-O) e sua cela unitária é composta por seis centros octaédricos e quatro centros tetraédricos.¹⁹ A estrutura da sodalita é composta por um arcabouço, formado pela união de tetraedros de Si e Al. Esse arcabouço consiste de um arranjo perfeitamente periódico de poliedros [4⁸, 6⁶], a β -cadeia (cadeia sodalita) de total preenchimento do espaço, com um conteúdo da cela unitária de [SiAlO₄]₆⁶⁻, que corresponde a duas β -cadeias. Além dos cátions M⁺, que compensam a carga negativa do arcabouço, as β -cadeias podem conter uma variedade de sais encapsulados M⁺ A⁻, hidróxido M⁺ OH⁻ e/ ou moléculas de água. A estrutura da sodalita é cúbica e pertence ao grupo espacial P-43n, com a seguinte estequiometria: Na_{6+X} [AlSiO₄]₆ 2X. nH₂O, sendo X = OH⁻, Cl⁻, 1/2 CO₃²⁻, 1/2 SO₄²⁻ ou NH₃⁻.⁹

No processo de síntese de zeólitas a partir de caulim, geralmente o mesmo é aquecido para formação do metacaulim antes da síntese ocorrer, pelo fato de que a estrutura não cristalina da metacaulinita é mais próxima das estruturas das zeólitas, pois ambas apresentam tetraedros de Si e Al. Contudo, a reação do caulim é tão acelerada como do metacaulim, sendo que a formação da hidroxisodalita ocorre mais rapidamente a partir de caulim. Isso mostra que o importante não é a formação de um gel precursor amorfo, mas sim a reorganização estrutural em um produto cristalino, que nesse caso é a hidroxisodalita.¹⁰

Assim, esse trabalho tem como objetivo sintetizar sodalita com as mesmas condições do processo Bayer para entender e controlar sua formação quando necessário para esse

processo. Outro objetivo para alcançar o anterior descrito é a utilização dos rejeitos de caulim da Amazônia, da região do Jari e do Capim, como fonte de Si e Al, com o intuito de buscar matérias primas baratas para a economia de tal estudo, levando também em consideração as questões ambientais.

PARTE EXPERIMENTAL

Na síntese da sodalita foi utilizada como fonte de Si e Al o rejeito de beneficiamento de caulim para indústria de cobertura de papel da região do Capim (KC) e do Rio Jari (KJ), mais especificamente o proveniente da etapa de centrifugação de duas empresas, que exploram as respectivas minas, localizadas no Estado do Pará, na Região Amazônica. Esse rejeito foi a única fonte de Si e Al, pois a sodalita apresenta razão Si/Al mínima e igual a da caulinita. Como fonte de sódio foi utilizado uma solução de NaOH a 5M. Os ânions que serão incorporados na estrutura da sodalita foram obtidos a partir das seguintes soluções NaCl, Na₂CO₃ e Na₂SO₄ a 1M.

O processo de síntese foi realizado em autoclaves de aço inox com copo de teflon no seu interior e volume aproximado de 50 mL. Foram avaliadas duas temperaturas de síntese, 150 e 200 °C, as mesmas usadas no processo Bayer. A quantidade dos materiais de partida foi calculada estequiometricamente, de acordo com a fórmula estrutural da sodalita: Na_{6+X}[AlSiO₄]₆ A_X. nH₂O, sendo A = Cl⁻, 1/2 CO₃²⁻ ou 1/2 SO₄²⁻, considerando X=6, para se ter a relação Na/Al=2 e Na/ânion=2 para Cl⁻ e 4 para CO₃²⁻ e SO₄²⁻ para toda a série sodalita. Após caracterização dos produtos, foi decidido os novos valores de Na/Al com o intuito de verificar em que condições era possível a total ou parcial reação da caulinita. Em todos os produtos, caulinita ainda estava presente para ambas as fontes de Si e Al (KC e KJ). Então, em uma segunda etapa desse estudo, a quantidade de sódio no meio reacional foi elevada no processo de síntese, para valores de relação Na/Al maiores que 2, como: 2,25 (cloreto), 2,22 (carbonato) e 2,30 (sulfato), contudo o teor de cada ânion foi mantido constante na mistura reacional. Vale ressaltar que, neste trabalho, além da comparação da reatividade das caulinitas do Capim e do Jari, relacionadas a diferença de cristalinidade das mesmas, também será abordada a questão da reatividade deste mineral em relação aos ânions, no processo de síntese. Ou seja, quando utilizada a expressão “houve total reação da caulinita”, a observação se faz a partir do desaparecimento do pico principal desse mineral, na DRX, entendendo-se que praticamente toda a caulinita foi consumida/convertida no produto de síntese.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, em autoclaves, na qual massas estequiométricas de caulinita foram reagidas com soluções fonte de Na e ânion e 15 mL de

água. As autoclaves foram levadas à estufa nas temperaturas estudadas, 150 e 200 °C. Os produtos de síntese foram lavados e filtrados até pH neutro. Posterior a lavagem, esses foram secos a 100 °C por 6 h. Os produtos de síntese foram caracterizados através de análises de difração de raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (EIR ou IR). Essas técnicas serão descritas a seguir:

- As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas em difratômetro modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (teta/teta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598\text{\AA}$) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro K β de Ni, detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Scanning) no modo scanning e com active length 2,122°. Foram realizadas as seguintes condições instrumentais: varredura 5° a 75° em 2 θ , 40 kV, 40 mA, passo 0,02° em 2 θ e tempo/passo 5 s, fenda divergente 1/2° e anti-espalhamento 1°, máscara 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b.

- Espectroscopia de Infravermelho (EIV) com um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR 1760X, com transformada Fourier, na região 4000-400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo as pastilhas produzidas por KBr.

As análises de DRX e IV foram realizadas no Instituto de Geociências, da Martin-Luther Universität- Halle Winttenberg-Alemanha.

Os produtos de síntese foram nomeados com dígitos (letras ou números), os quais lembram as condições de síntese, na seguinte ordem: (1) C ou J, para diferenciar qual a fonte de Si e Al utilizada (Capim ou Jari), (2) as letras do ânion a ser inserido na estrutura da sodalita (SO, CO, Cl), (3) a temperatura de síntese e (4) o valor da relação Na/Al na mistura reacional.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos materiais de partida

Os rejeitos de caulim da região do Capim (KC) e Jari (KJ) são constituídos principalmente por caulinita e baixíssimas quantidades de impurezas como: anatásio, no caso do KC e KJ e muscovita e quartzo no KC.¹³⁻¹⁵ Dados de DRX mostraram também que a caulinita do KC apresenta um elevado grau de ordem estrutural, comparando com KJ. Conforme a composição química, 1,72% de Fe estão presente em KJ, enquanto que somente 0,69% de Fe foi encontrado em KC.^{15,20} A elevada quantidade de Fe em KJ poderia ser explicada pelo fato de que o mesmo pode estar substituindo o Al na estrutura da caulinita. Isso

foi confirmado por espectroscopia de infravermelho e indiretamente por Ressonância Magnética Nuclear.²⁰ Esse pode ser um dos motivos pelo baixo grau de ordem estrutural da caulinita do KJ, já que o Fe estrutural pode ser o responsável por essa diminuição do grau estrutural nesse argilomineral.²¹⁻²⁴

Caracterização dos Produtos de Síntese

Produtos sintetizados na Temperatura de síntese de 150°C- Influência da quantidade de Na no meio reacional

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas dos produtos sintetizados a partir do rejeito de caulim do Capim (KC) e do Jari (KJ), respectivamente, para os ânions utilizados na mistura reacional: cloreto, sulfato e carbonato, e relação Na/Al=2. Nesses difratogramas verificou-se que a sodalita foi produzida em todos os produtos, contudo a caulinita não reagiu totalmente para essas condições de síntese. Picos característicos da cancrinita também foram verificados para os produtos formados a partir do cloreto, para os materiais de partida KC e KJ, porém com intensidades bem menores em relação a sodalita. Comparando as duas fontes de Si e Al pode-se considerar que o KJ é mais reativo na síntese da sodalita, pois o pico principal da caulinita apresenta menor intensidade nos produtos sintetizados a partir desse material do que em relação ao KC. Isso era de esperar, já que a caulinita do KC apresenta elevado grau de ordem estrutural e dessa maneira é menos reativa que o KJ constituído por caulinita de baixo grau de ordem estrutural. Entre os ânions, o cloreto se mostrou menos reativo, como pode ser observada pela elevada intensidade do pico principal da caulinita, nos produtos em que se utilizou esse ânion na mistura reacional. Na síntese de sodalita a partir de caulim, a presença do carbonato, acelera sua taxa de cristalização. Nesse trabalho verificou-se que esse comportamento ocorreu não somente com carbonato, como também com sulfato.⁴

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os difratogramas dos produtos sintetizados a 150 °C, utilizando-se cloreto, sulfato e carbonato, partindo-se do rejeito de caulim do Capim e do Jari, respectivamente, para relação Na/Al>2. Verificou-se que o aumento de Na no meio reacional resultou na total reação da caulinita e na formação somente da sodalita, para todos os produtos em que se utilizou cloreto, sulfato e carbonato como reagentes. Ainda, foi verificado nesses produtos que não houve pronunciada elevação da intensidade do pico principal da sodalita. Isso indica, que para essas condições, o aumento de Na no meio reacional não contribuiu para elevação do grau de ordem estrutural da sodalita. No caso do cloreto, para ambos os produtos também foram observados picos característicos da cancrinita, contudo, sodalita é a fase principal, assim como foi verificado para relação Na/Al igual a 2.

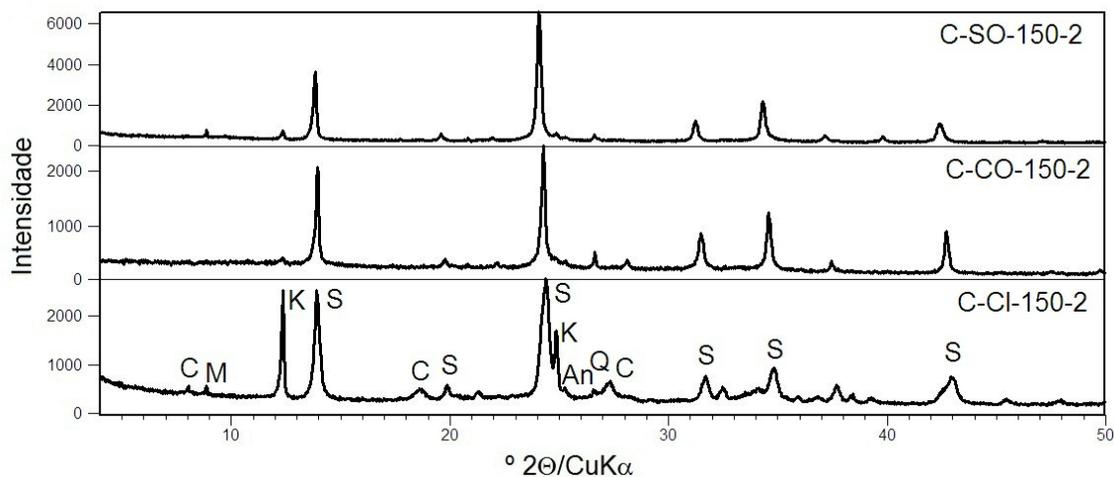


Figura 11. Difratomogramas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2. S: sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo

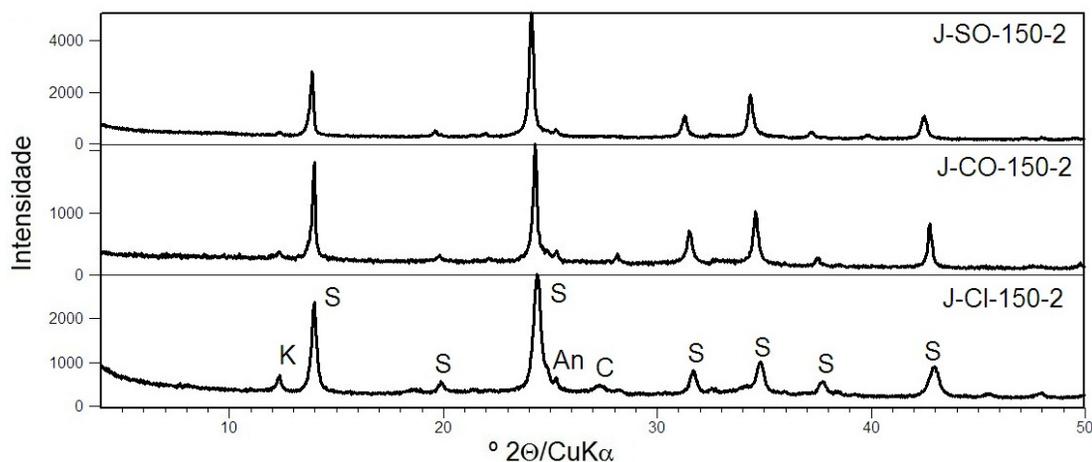


Figura 12. Difratomogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2. S: sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, An: anatásio

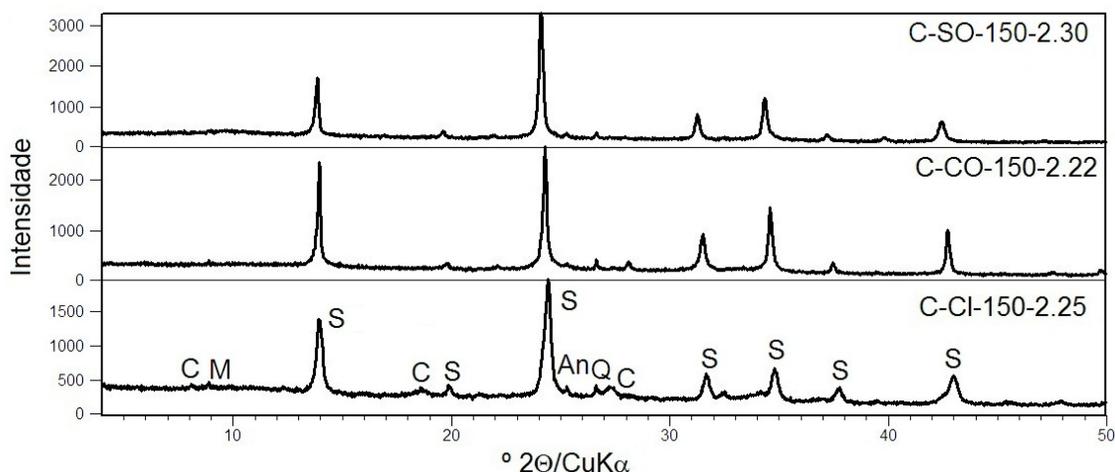


Figura 13. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir do KC a 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, C: cancrinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo

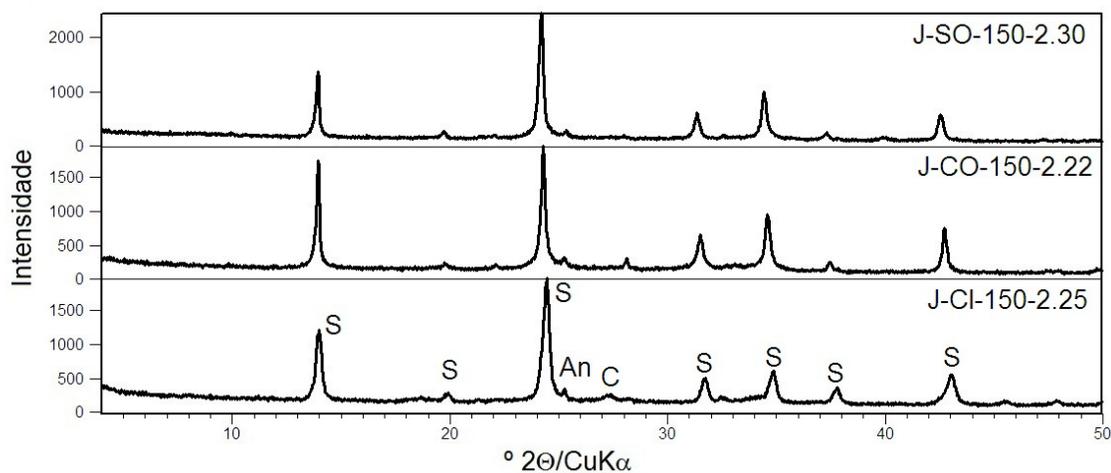


Figura 14. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, C: cancrinita, An: anatásio

As Figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam os espectros de infravermelho dos produtos sintetizados a partir do KC e KJ, com diferentes ânions, e com os valores da relação Na/Al estudados, na temperatura de síntese de 150 °C. Em todos os espectros foram verificadas bandas próximas a 3600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , relacionadas à água zeolítica (Mead & Weller, 1995; Buhl, 1996; Buhl, *et al.*, 1997).^{4,8,25} Segundo Breck (1973), bandas como as relacionadas ao modo de ligação nos tetraedros ($\approx 460 \text{ cm}^{-1}$) e ao modo de estiramento simétrico ($\approx 660 \text{ cm}^{-1}$) e anti-simétrico das ligações Si-O-Al nos TO_4 (≈ 1000 e 990 cm^{-1}), são

característica da sodalita e também foram encontradas nesses espectros. Bandas próximas a 729, 701 e também a 660 cm^{-1} foram encontradas como características da sodalita.^{1,26,27} Essas bandas ainda foram observadas em todos os produtos sintetizados nesse trabalho. Assim como também, as bandas nas proximidades de 461 e 432 cm^{-1} que estão presentes em todos os espectros e indicam a presença de sodalita em todos os produtos.^{1,26} Verificou-se para cada produto, sintetizado a partir do KJ e KC e nos 2 valores de relação Na/Al estudadas, a incorporação do respectivo ânion, utilizado na mistura reacional, na estrutura da sodalita, através da presença de suas bandas características nos espectros: $\approx 1140 \text{ cm}^{-1}$ (sulfato), $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ (carbonato) e $\approx 659 \text{ cm}^{-1}$ (cloreto).^{1,8,25} Para os produtos sintetizados utilizando-se cloreto na mistura reacional, não foram observadas em seus espectros, bandas relacionadas à cancrinita como as próximas a 691, 629 e 565 cm^{-1} , as quais foram encontradas por Zheng *et al.* (1997).²⁷ Segundo dados de DRX, cancrinita está presente nesses produtos, porém em quantidades bem menores que a sodalita, comparando-se a intensidade dos picos de ambas. Assim, a ausência dessas bandas, confirma o que já foi observado pela DRX.

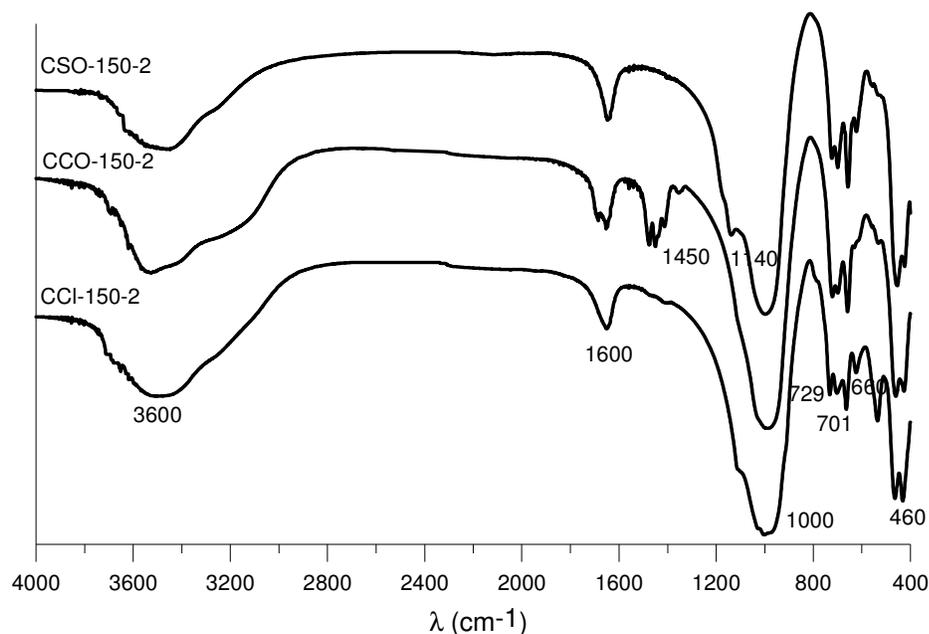


Figura 15. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2

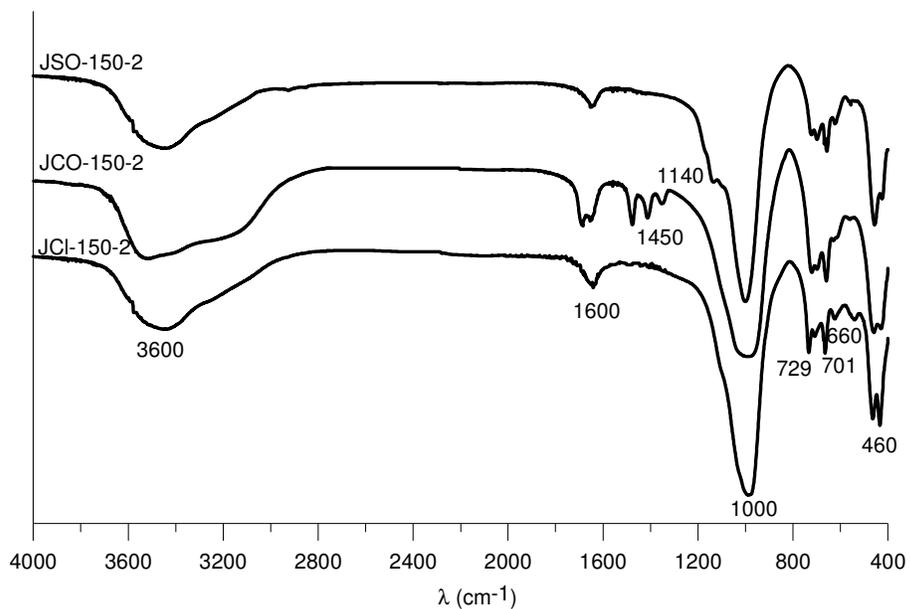


Figura 16. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional de 2

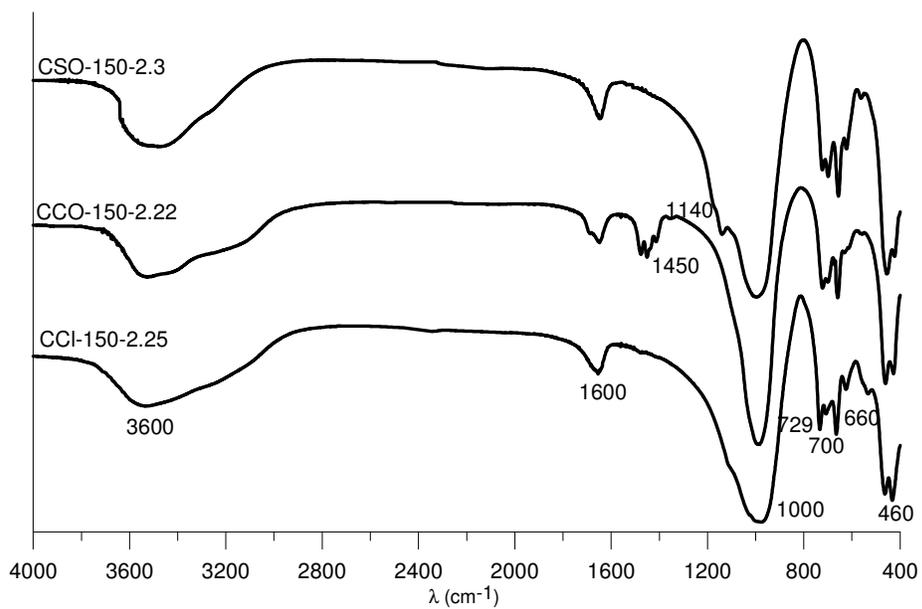


Figura 17. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KC na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2

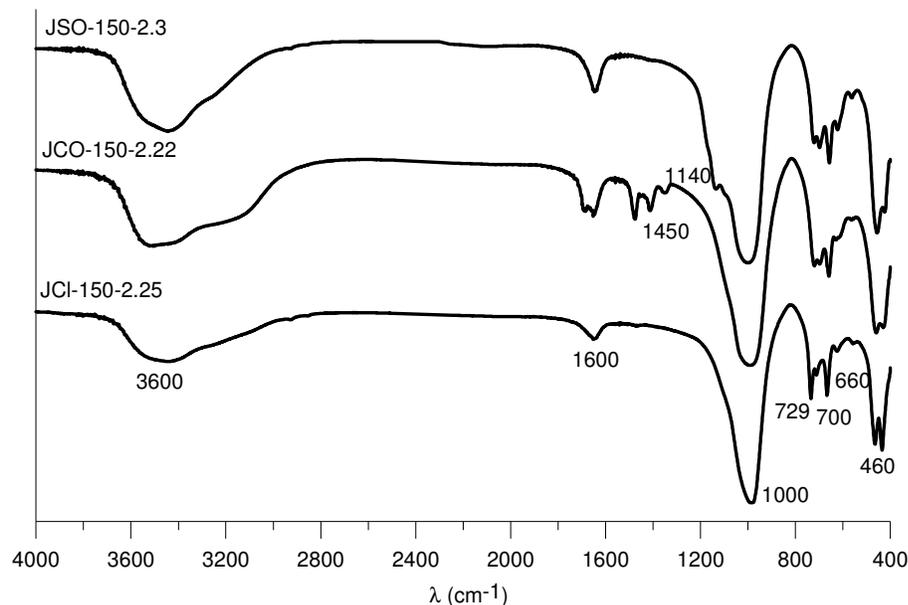


Figura 18. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir KJ na temperatura de 150°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2

Produtos sintetizados na Temperatura de síntese de 200°C - Influência da Temperatura para a relação Na/Al=2

A adição de cloreto na mistura reacional, para ambas as fontes de Si e Al (KC e KJ) resultou em produtos constituídos por sodalita, cancrinita e caulinita, na temperatura de síntese de 200 °C, como pode ser observados nas Figuras 9 e 10. Assim, mesmo elevando-se a temperatura de síntese para 200 °C, para relação Na/Al igual a 2, caulinita não reagiu totalmente. Porém, a intensidade do pico principal da caulinita apresentou valores bem menores em relação aos produtos sintetizados a 150 °C. Deste modo, a elevação da temperatura da síntese não contribuiu para a total reação da caulinita, para essas condições reacionais. Verificou-se valores maiores de intensidades do pico principal da sodalita e da caulinita no produto CCl-200-2 do que JCI-200-2. Provavelmente, partindo-se de KJ, a caulinita reage mais rapidamente para formar a sodalita, que por sua vez, depois de algumas horas, se transforma em cancrinita. Segundo a lei de Ostwald de sucessivas transformações, a fase menos estável termodinamicamente pode estar cineticamente disposta para precipitar primeiro e se transformar na fase mais estável com o tempo. Nesse caso, sodalita é a fase formada primeiramente e cancrinita é a mais estável, sendo que as duas, dependendo das condições de síntese, podem ser encontradas juntas. Então, sendo o KC constituído por caulinita de elevado grau de ordem estrutural, essa transformação pode acontecer em tempos mais prolongados. Por outro lado, a caulinita do KJ pode ser considerada mais reativa,

levando-se em consideração a intensidade do pico 001 da mesma no seu correspondente produto de síntese (JCI-200-2), a qual é menor que no outro produto (CCI-200-2). Portanto, possivelmente partindo-se de um material mais reativo, a formação da sodalita ocorre em tempos menores e após certo tempo ocorre sua dissolução para formar a cancrinita.

No caso do sulfato e carbonato, as condições reacionais contribuíram para formação da sodalita, sendo ela o único material microporoso encontrado para as duas fontes de Si e Al (KC e KJ). Assim, verificou-se que o aumento da temperatura colaborou para total reação da caulinita. Foi verificado também que a elevação da temperatura para 200 °C contribuiu para o aumento da taxa de reação de duas variedades de sodalitas: hidroxiboratosodalita e sodalita básica (hidroxisodalita).⁴

Foi possível ainda observar que ao se utilizar cloreto, sulfato e carbonato na mistura reacional, para KC e KJ, que o pico principal da sodalita (3,64566/24,3962- d/2 θ) teve sua intensidade elevada, quando a temperatura foi aumentada de 150 °C para 200 °C. Sendo assim, o aumento da temperatura também provocou uma elevação no grau de ordem estrutural da sodalita, como igualmente foi verificado por Buhl *et al.* (1997).⁴

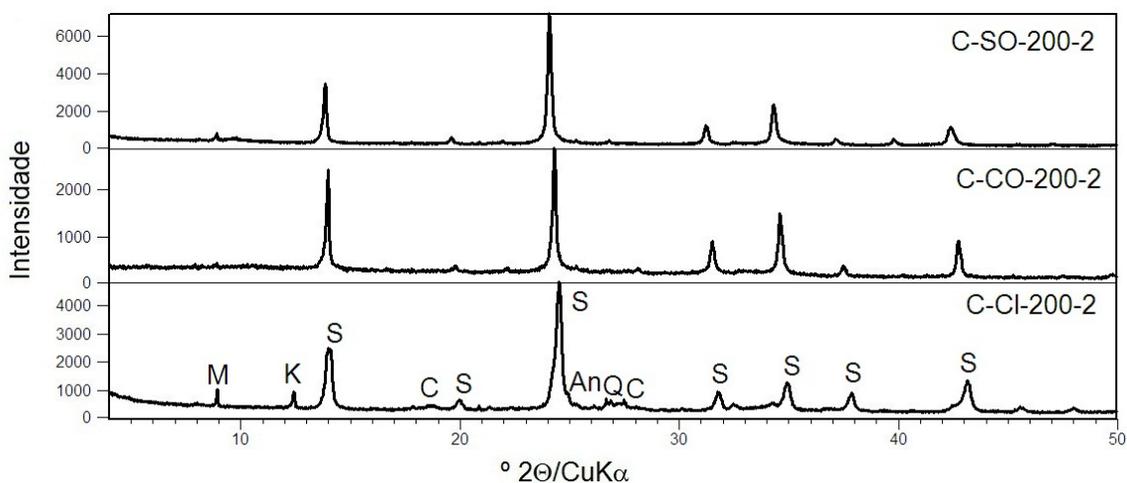


Figura 19. Difratomogramas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2. S: sodalita, C: cancrinita, K: caulinita, M: muscovita, An: anatásio, Q: quartzo

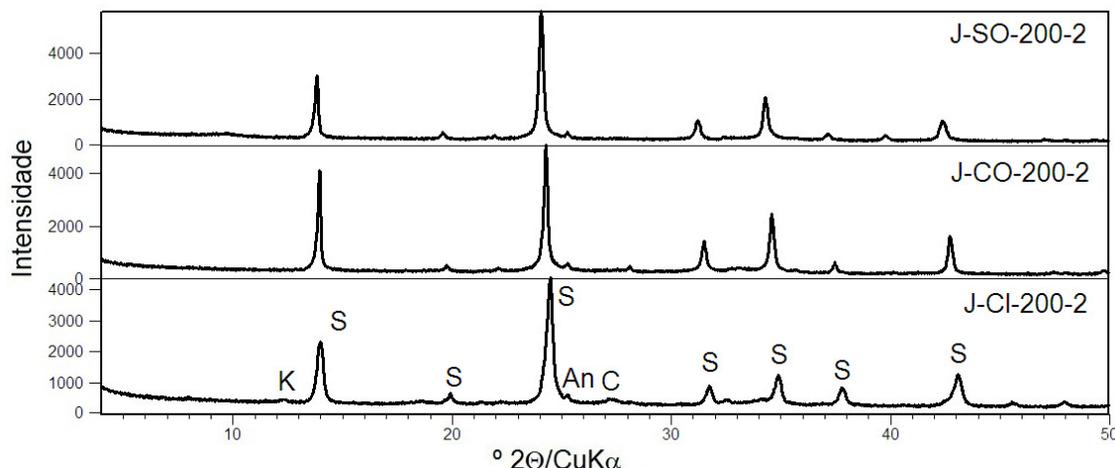


Figura 20. Difratomogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2. S:sodalita, K: caulinita, C: cancrinita, An: anatásio

Influencia da Temperatura e da quantidade de sódio no meio reacional

Sodalita foi o único material sintetizado partindo-se de cloreto, sulfato e carbonato, para as duas fontes de Si e Al utilizadas (KC e KJ) quando se utilizou uma relação Na/Al > 2 na mistura reacional, como pode-se verificar nas Figuras 11 e 12. Para o cloreto, o aumento da quantidade de sódio no meio reacional contribuiu para a total reação da caulinita. Então, o aumento da temperatura e da quantidade de sódio resulta na total reação da caulinita e na formação unicamente da sodalita.

Ao elevar-se a temperatura de síntese verificou-se que houve um aumento no valor da intensidade do pico principal da sodalita, somente nos produtos sintetizados a partir do cloreto, para ambos os materiais de partida KJ e KC. Para a temperatura de 150 °C, esses produtos eram constituídos por cancrinita e sodalita, já em 200 °C, apenas sodalita foi sintetizada, assim a caulinita reagiu para formar somente essa fase cristalina.

Para maiores quantidades de sódio no meio reacional foi verificado, ao comparar os produtos formados a partir das 2 fontes de Si e Al utilizadas (KC e KJ), que os produtos que apresentaram maiores intensidades do pico principal da sodalita foram aqueles sintetizados a partir do KC. Então, o aumento de sódio no meio reacional favoreceu para a formação de uma sodalita, com um grau de ordem estrutural mais elevado partindo-se de uma fonte de Si e Al que também apresenta um grau de ordem estrutural elevado. Nesse caso, para temperaturas elevadas o material de baixo grau de ordem estrutural (KJ), mas com uma quantidade superior de Fe, em relação ao outro (KC), se mostrou menos reativo. O conteúdo de Fe que passa para

solução durante o processo hidrotermal é o parâmetro que controla a cinética de cristalização das zeólitas. Outra possibilidade para explicar a diminuição da reatividade do KJ poderia ser pelo fato do Fe estar substituindo o Al na estrutura da caulinita e essa por sua vez, apresentar baixo teor de Al tetraédrico para formação de zeólitas.

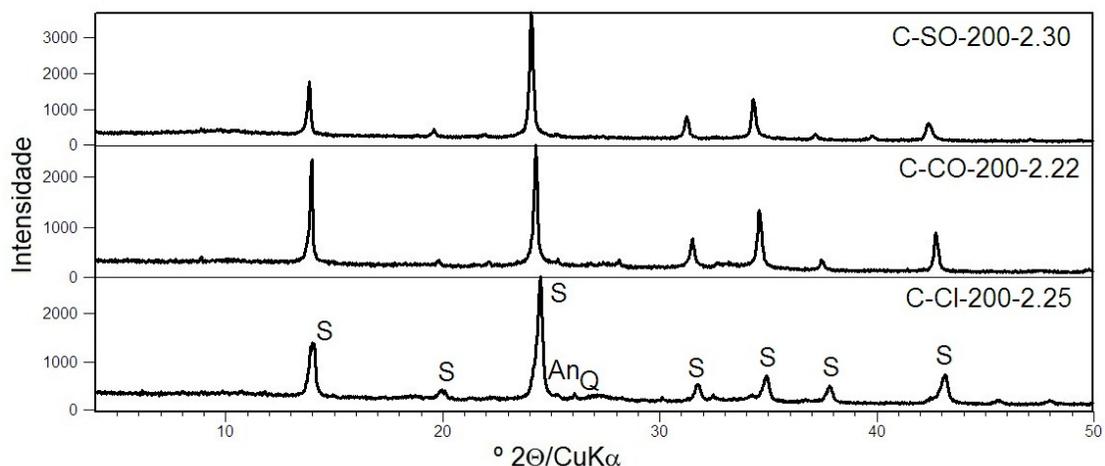


Figura 21. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, K: caulinita, An: anatásio, Q: quartzo

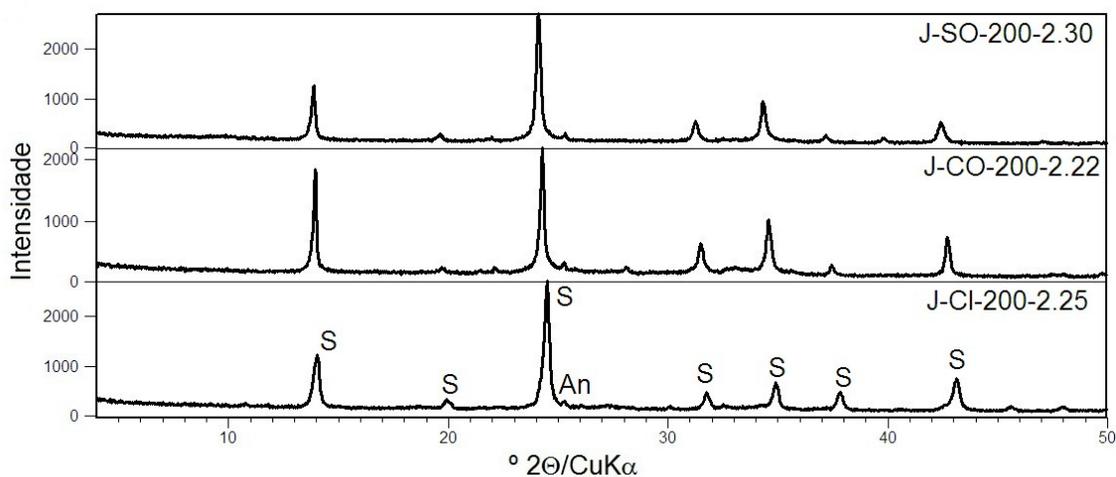


Figura 22. Difratogramas dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2. S: sodalita, An: anatásio

Os espectros de infravermelho dos produtos sintetizados a partir do KC e KJ, com diferentes ânions, e com os valores da relação Na/Al estudados, na temperatura de síntese de

200 °C são apresentados nas Figuras 13, 14, 15 e 16. Nesses espectros não foram encontradas notáveis mudanças com relação aos anteriores, os quais apresentavam os produtos sintetizados a 150 °C. Assim, em todos eles foram encontradas bandas como as próximas a 3600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} relacionadas à água zeolítica.^{4,8,28} E do mesmo modo, todas as bandas características da sodalita foram encontradas nesses espectros, sendo elas: 1000, 660 e 460 cm^{-1} , que estão relacionadas ao estiramento simétrico e anti-simétrico e ao modo de ligação nos tetraedros, respectivamente⁶; as próximas a 729 e 701 cm^{-1} ^{1,26,27} e na proximidade de 461 e 432 cm^{-1} ^{1,26}. Na temperatura de 200 °C, para cada produto sintetizado a partir do KJ e KC e nos 2 valores de relação Na/Al estudadas (2 e >2), foi confirmada também a inserção do respectivo ânion, utilizado na mistura reacional, na estrutura da sodalita, através da presença de suas bandas características nos espectros: ≈ 1140 cm^{-1} (sulfato), ≈ 1450 cm^{-1} (carbonato) e ≈ 659 cm^{-1} (cloreto) (Mead & Weller, 1995; Buhl, 1996; Whittington *et al.*,1998).^{1,8,25} Outras bandas não foram encontradas, como as relacionadas à cancrinita, no caso dos produtos sintetizados utilizando cloreto na mistura reacional e relação Na/Al=2. Essa fase está presente em pouca quantidade, como foi observado no DRX e nesse momento no FTIR, pela ausência das mesmas.

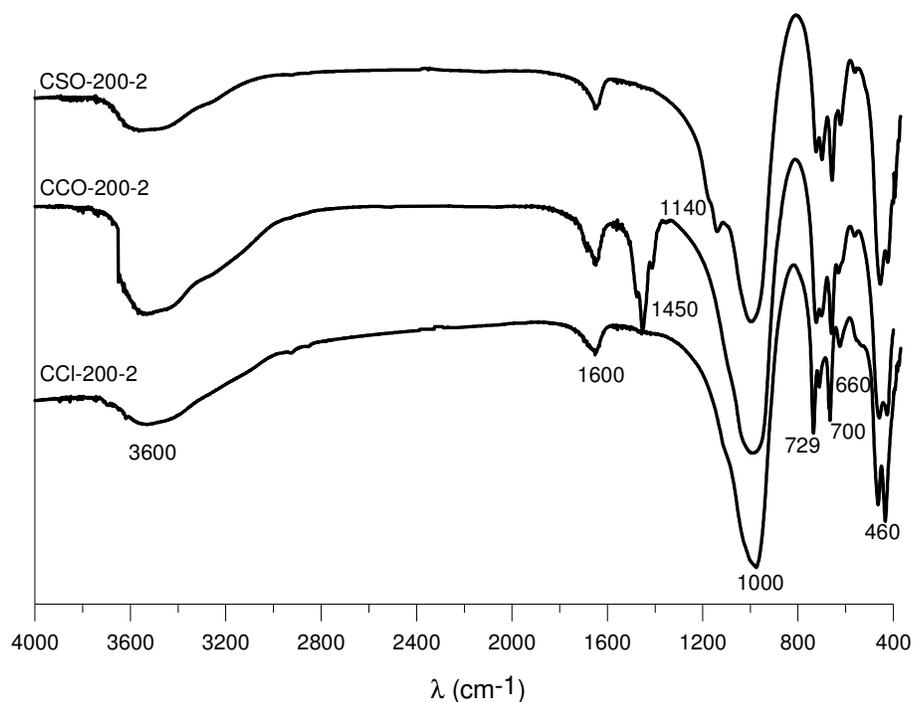


Figura 23. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2.

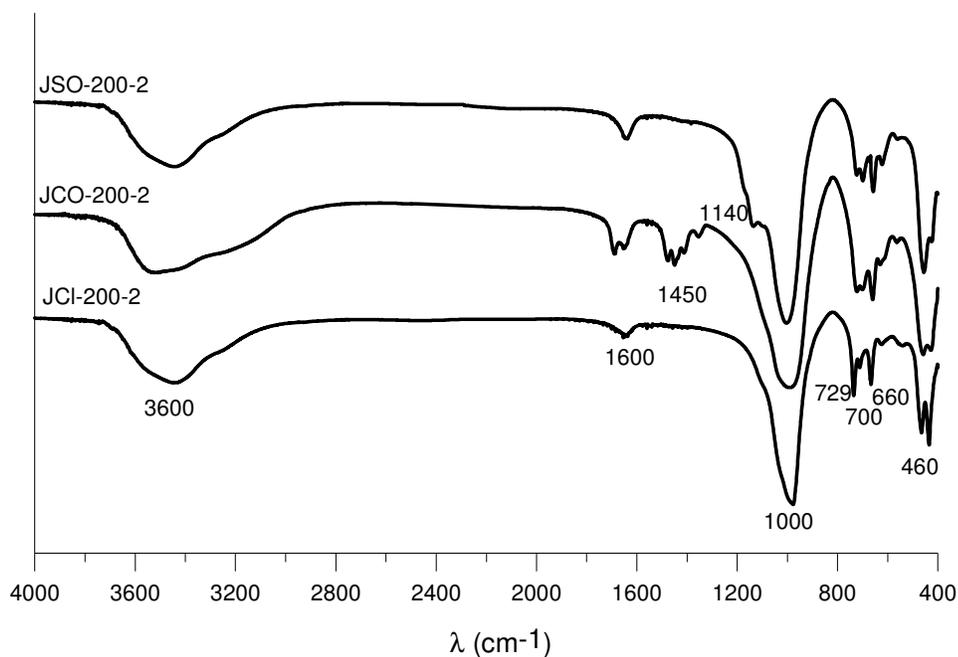


Figura 24. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional igual a 2

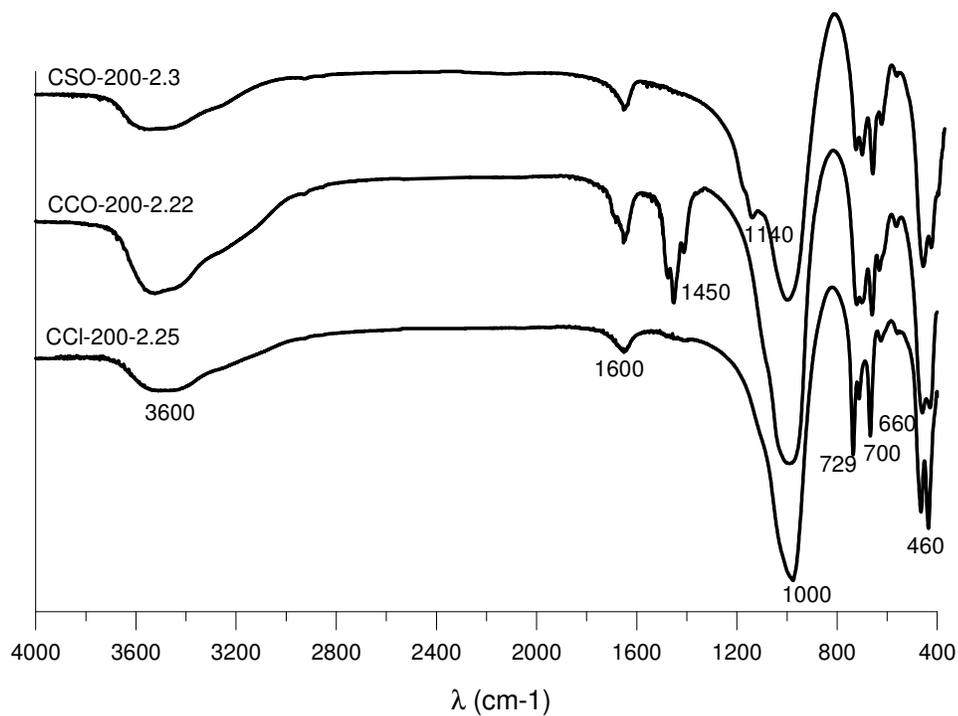


Figura 25. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KC na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2

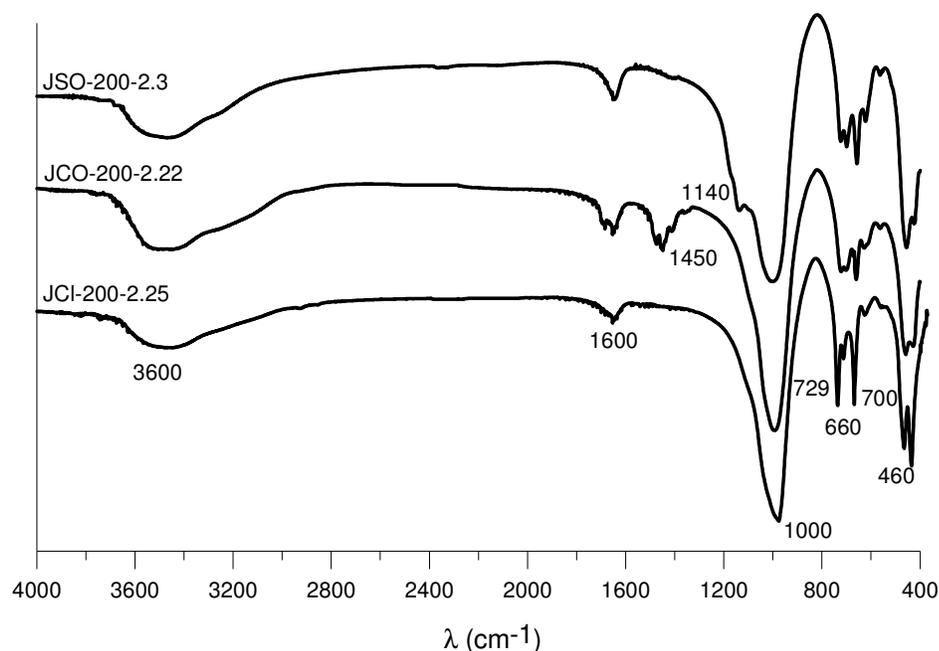


Figura 26. Espectros de IV dos produtos sintetizados a partir do KJ na temperatura de 200°C e com relação Na/Al na mistura reacional maior que 2

CONCLUSÕES

A série de sodalita foi formada a partir dos rejeitos de caulim do Capim e do Jari, o que era de se esperar, já que a caulinita é bem reativa em meio básico, para a formação desse material microposo.

A caulinita do rejeito de caulim do Jari se mostrou mais reativa na síntese de sodalita devido a estrutura da mesma apresentar baixo grau de ordem estrutural.

Para algumas condições de síntese, o cloreto se mostrou menos reativo em relação a outros ânions.

Para todas as condições experimentais, todos os ânions utilizados na mistura reacional (cloreto, sulfato e carbonato) foram inseridos na estrutura da sodalita.

Na temperatura de síntese 150°C, para relação Na/Al=2 e quando se utilizou carbonato, sulfato e cloreto na mistura reacional, a caulinita não reagiu totalmente, porém sodalita foi a fase principal. Já para Na/Al>2, a caulinita reagiu completamente e ocorreu a formação da sodalita, ao utilizar carbonato e sulfato, para o KC e o KJ. Assim, para determinados teores de sódio na mistura reacional, como Na/Al=2, há uma formação mínima de sodalita, o que evita o consumo de Al, no caso do processo Bayer e ainda, essa quantidade não tão elevada de sodalita pode ajudar na eliminação de impurezas que estão no licor desse processo.

Para a temperatura de 200°C e mistura reacional com relação Na/Al=2 e cloreto, a caulinita ainda não reagiu totalmente para o KC e o KJ. A reação total da caulinita ocorreu somente quando se elevou a Na/Al para valores maiores que 2. No caso do carbonato e sulfato a total transformação de caulinita e formação da sodalita ocorreu para os dois teores de Na utilizados na reação.

Esse trabalho mostrou que é possível a utilização de rejeitos de caulim da Amazônia para estudar o processo de síntese da sodalita, o que resulta em um incentivo para a utilização desse e de outros resíduos, já que esse é um dos grandes desafios mundiais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq que concedeu a bolsa de estudo durante o doutorado da primeira autora desse trabalho (Ana Áurea Maia) e ao DAAD, órgão da Alemanha, pelo apoio financeiro e assistência durante o doutorado sanduíche da mesma. Ao corpo técnico e colaboradores da Martin Luther Universität, Halle, Alemanha.

REFERENCIAS

1. Whittington, B.I.; Fletcher, B.L.; Talbot, C.; *Hydrometallurgy* **1998**, 49, 1.
2. Barnes, M. C.; Addai-Mensah, J.; Gerson, A. R.; *J. Cryst. Growth* **1999**, 200, 251.
3. Armstrong, J. A.; Dann, S. E.; *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, 41, 89.
4. Buhl, J. C.; Hoffmann, W.; Buckermann, W. A.; Miiller-Warmuth, W.; *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1997**, 9, 121.
5. Gerson, A.R.; Zheng, K.; *Journal of Cryst. Growth* **1997**, 171, 209.
6. Breck, D. W. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. Wiley: N. York, 1974.
7. Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, 1978.
8. Buhl, J. C.; *Thermochim. Acta* **1996**, 286, 251.
9. Engelhardt, G.; Felsche, J.; Sieger, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1173.
10. Benharats, N.; Belbachir, N.; Legrand, A. P.; Caillierie, J. B. D.; *Clay Miner.* **2003**, 38, 49.
11. Heller- Kallai, L.; Lapidés, I.; *Appl. Clay Sci.* **2007**, 35, 99.
12. Flores, S. M. P; Neves, R. F.; *Cerâmica* **1997**, 43, 283.
13. Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A. G.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2007**, 53, 319
14. Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Cerâmica* **2008**, 54, 345.

15. Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F.; *Clay Miner.* **2011**, 46, 127.
16. Paz, S. P. A.; Angélica R. S.; Neves, R. F.; *Quím. Nova*, **2010**, 33, 579.
17. Barata M. S.; Dal Molin D. C. C.; *Ambiente Construído*, **2002**, 2, 69.
18. Angélica, R. S. 2006. 7th International Symposium on Environmental Geochemistry, Beijing, China, 2006
19. Bergaya, F.; Theng, B.K.G., Lagaly, G.; *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltda, 2006.
20. Maia, A. A. B.; Straub, C.; Saalwaechter, K.; Neves, R. F.; Angélica, R. S.; Pöllmann, H.; *Appl Clay Sci.*, submetido
21. Mestdagh, M. M.; Vievoye, L.; Ilerbillon, A. J.; *Clay Miner.*, **1980**, 15, 1.
22. Brindley, G. W.; Kao, C. C.; Harrison, J. L.; Lipsicas, M.; Raythatha, R.; *Clays and Clay Miner.* **1986**, 34, 239.
23. Fysh, S. A.; Cashion, J. D. ; Clark, P. E.; *Clays and Clay Miner.* **1983**, 31 (4), 285.
24. Petit, S.; Decarreau, A.; *Clay Miner.* **1990**, 25 (2), 181.
25. Mead, P. J.; Weller, M. T.; *Zeolites* **1995**, 15, 561.
26. Alkan, M.; Hopa, C.; Yilmz, Z.; Guler, H.; *Microporous and Mesoporous Mater.* **2005**, 86, 176.
27. Zheng K.; Gerson, A. R.; Addai-Mensah, J.; Smart, R. St. C.; *J. Cryst. Growth* **1997**, 171, 197.
28. Murat, M.; Amokrane, A.; Bastide J. P.; Montanaro, L. *Clay Miner.* **1992**, 27, 119.

7. ADSORÇÃO DE MISTURAS DE METAIS PESADOS ATRAVÉS DE ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA

7.1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a geração de resíduos industriais vem intensificando a cada ano que passa em todo o mundo e com isso vários métodos são propostos para minimizar tal problema. No caso de efluentes industriais de mineração, em que podem conter metais pesados como Sb, Cr, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, a adsorção é um dos métodos utilizados para reduzir a concentração dos mesmos nas águas residuais. Entretanto, esse processo pode se tornar inviável, no ponto de vista econômico, dependendo do adsorvente utilizado, (Hui *et al.* 2005). O uso de zeólitas como adsorvente vem apresentando várias vantagens, tanto econômicas, como na eficiência de remoção de metais e na recuperação da mesma (Pitcher *et al.* 2004). Comparada com outros tipos de adsorventes, as zeólitas são altamente seletivas, devido às características de sua estrutura. Assim, zeólitas separam não somente pelo tamanho e forma molecular, mas também pela polaridade (Breck 1974, Yang 2003). Em geral, as zeólitas sintéticas são mais utilizadas que as zeólitas naturais, devido a vários fatores, como: o grau de pureza dos produtos cristalinos, a uniformidade dos tamanhos das partículas, que geralmente pode ser acompanhada pela facilidade da produção, e a relativa habilidade com que essas sínteses são conduzidas partindo-se de matérias primas de baixo custo (Thompson 1998). Zeólitas produzidas a partir de resíduos, como zeólita A sintetizada a partir de rejeito gerado na produção de carvão (cinza leve) na China (Hui *et al.* 2005) e de rejeito de caulim da Amazônia (Maia 2007, Maia *et al.* 2007) e ainda zeólita analcima produzida a partir de cinza leve, originada também da região Amazônica (Rocha Junior 2011) são exemplos de processos economicamente viáveis. Segundo Yang (2003), zeólitas A, X, e Y são os materiais zeolíticos mais utilizados nos processos de adsorção e troca iônica. Elas são dominantes no comércio de zeólitas para separação e purificação de gases, desde sua descoberta. Zeólitas da família A (Na, K e Ca) são geralmente utilizadas como um dissecante industrial, pelo fato de exibir alta adsorção preferencial pela molécula de água devido à abertura de seus pequenos poros e a natureza polar de sua estrutura. Em oposição à sílica gel que além da água adsorve também várias outras moléculas (Jaramillo & Chandross 2004). Para Breck (1974) e Rabo (1974), a possibilidade da variação do tamanho do poro da zeólita A através da troca catiônica, a torna mais atrativa. Zeólita A de Na sintetizada a partir de diferentes materiais de partida também vem sendo utilizada na adsorção de metais pesados em águas residuais e tem

se mostrado um excelente adsorvente para esse sistema. Hui *et al.* (2005) sintetizaram zeólita A partindo-se de cinza leve, um rejeito de uma estação produtora de carvão, e utilizou a mesma na adsorção de uma mistura de metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) em solução. Foi verificado que a capacidade de adsorção era aproximadamente 100% para Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} para a concentração do adsorbato de 50 mg/L e pH da solução igual a 4, caracterizando assim, a zeólita A como um adsorvente altamente eficiente na remoção desses metais, para tais condições de processo. El-Kamash *et al.* (2005), testaram zeólita A, sintetizada através de reagentes químicos, como adsorvente de Zn^{2+} e Cd^{2+} e encontraram que esse material zeolítico apresentou uma elevada eficiência na remoção desses íons. Nibou *et al.* (2010), produziram zeólita NaA e NaX a partir de um reagente orgânico, e as usaram na adsorção de Zn^{2+} em soluções aquosas. Os resultados mostraram que a remoção do Zn(II) foi de 79,6% para NaA e 68,3% para NaX. Sendo assim, essas zeólitas se mostraram bem efetivas na remoção de zinco (II).

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo verificar a eficiência de adsorção de uma mistura metais pesados em solução como: Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , em zeólita A, produzida a partir de rejeitos de caulim da Amazônia, para agregar valor a esse material zeolítico. Isso é importante, já que a elevação da produção da zeólita A resulta na utilização de uma alta quantidade de rejeitos, que por sua vez evita a construção de outras lagoas de sedimentação, onde esses ficam dispostos. Os dados experimentais serão futuramente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich para examinar qual deles descreve melhor esse sistema.

7.2. MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1. Adsorvente

Foi testada a capacidade de adsorção da zeólita NaA sintetizada a partir de rejeito de caulim do Capim e do Jari, para que fosse verificada se havia alguma diferença expressiva no resultado final do processo de adsorção, já que as mesmas foram produzidas partindo-se de caulins de diferentes regiões. As condições de síntese utilizada foram as mesmas encontradas no Capítulo V, para zeólita A com elevada pureza e grau de ordem estrutural.

7.2.2. Adsorbato

A solução da mistura de metais pesados contendo 50, 100, 200 e 300 mg/L de cada íon (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) foram preparadas pela dissolução das quantidades de massas, correspondentes a essas concentrações, dos respectivos sais de nitrato em água deionizada. A leitura das soluções antes e depois da adsorção foi realizada por espectroscopia ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) na Martin-Luther Universität-Halle Winttenberg, Alemanha.

7.2.3. Experimento de adsorção em batelada

As corridas experimentais foram realizadas em batelada, em que 0,5 g da zeólita A foi adicionada a 100 mL das soluções da mistura de metais pesados nas diferentes concentrações para um tempo de contato de 4 horas a temperatura ambiente. O contato adsorbato-adsorvente foi realizado em recipientes de plásticos com tampa, que foram colocados em uma mesa agitadora, para aumentar esse contato. Passado o tempo de contato estipulado, separava-se a solução do adsorvente através de filtração em papel de filtro quantitativo lento. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. A partir dos dados de equilíbrio foram construídas isotermas de adsorção para os íons Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , nas diferentes concentrações.

7.2.4. Isotermas de adsorção

A quantidade de íon adsorvido por unidade de massa (relação entre a massa do adsorbato e do adsorvente) foi calculada através da equação 1.

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_o - C_e) \quad (1)$$

onde: q é a quantidade de íons removida da solução (mg do íon/g do adsorvente); C_o concentração inicial da solução (mg/L); C_e concentração da solução no equilíbrio (mg/L); V volume da solução contendo os íons (L) e m massa do adsorvente (g).

A eficiência de remoção do íon pelo adsorvente ou a porcentagem de adsorção foi calculada através da equação 2.

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Os modelos matemáticos que serão utilizados na predição dos dados de equilíbrio para o íons de metais pesados são: Langmuir (equação 3) e o Freundlich (equação 4), os mais utilizados para sistemas líquido-sólido.

$$q = \frac{q_m K' C_e}{(1 + K' C_e)} \quad (3)$$

onde: q é a massa do adsorbato no adsorvente; C_e concentração da solução no equilíbrio; q_m massa do adsorbato no adsorvente, na monocamada; K' constante de equilíbrio.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

onde : q é a massa do adsorbato no adsorvente; C_e concentração da solução no equilíbrio; K_F e n constantes.

Os ajustes serão feitos por regressão não-linear, com o auxílio do aplicativo *Statistica* 7.

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Figuras 7.1 e 7.2 apresentam a eficiência de remoção dos metais pesados pela zeólita A produzida a partir de rejeito de caulim do Capim e do Jari, respectivamente. Esses dois materiais apresentam alta capacidade de adsorção para todos os íons (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}), principalmente nas concentrações iniciais de 50 e 100 mg/L. Em concentrações maiores (200 e 300 mg/L), verificou-se que a porcentagem de adsorção foi maior para o Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , para as fases NaA preparadas com ambos os resíduos KC e KJ. Para a maior concentração (300 mg/L) foi verificado uma diminuição na eficiência de remoção para todos os metais, principalmente no caso do Zn^{2+} e Ni^{2+} . No entanto, Hui *et al.* (2005) verificaram que a adsorção de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} em zeólita A foi maior na concentração inicial de 50 mg/L, para altas concentrações (100, 200 e 300 mg/L) a adsorção foi mais efetiva somente para os íons Cr^{3+} e Cu^{2+} . Nibou *et al.* (2010) verificaram na adsorção de Zn^{2+} pela zeólita A, que com o aumento da concentração desse metal a capacidade de adsorção tende a diminuir. Rocha Junior (2011) também observou essa diminuição na capacidade de adsorção de Cu^{2+} em uma mistura de zeólitas sintéticas (analcima e pectolita) com o aumento da concentração desse metal na solução inicial. Comparando-se a eficiência de adsorção da zeólita A do Capim e do Jari, notou-se que o material zeolítico produzido a partir do Jari apresentou um maior valor para esse fator, para todos os metais. Assim, verificou-se que ainda sendo um mesmo material, no caso zeólita A, mas por ser produzido a partir de caulins de diferentes regiões,

esses podem apresentar diferenças, que são observadas nos resultados obtidos durante sua aplicação. Vale ressaltar que as diferenças aqui observadas são mínimas e não comprometem a escolha por um desses materiais. Assim, os resultados mostraram que a zeólita A produzida a partir dos rejeitos de caulim da Amazônia é um excelente adsorvente na remoção de mistura de metais pesados em águas residuais.

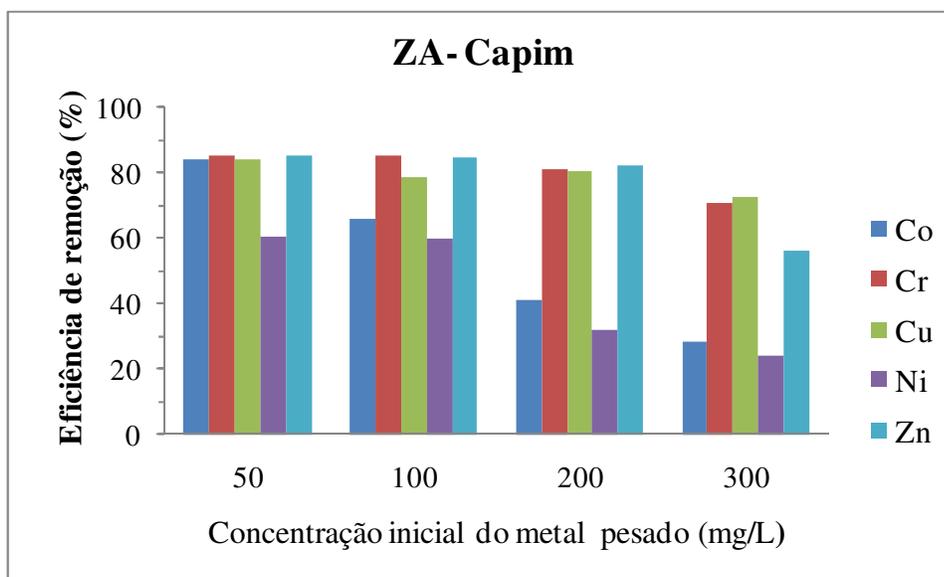


Figura 7. 1. Gráfico da eficiência de remoção dos metais pesados em zeólita A produzida a partir do rejeito de caulim do Capim

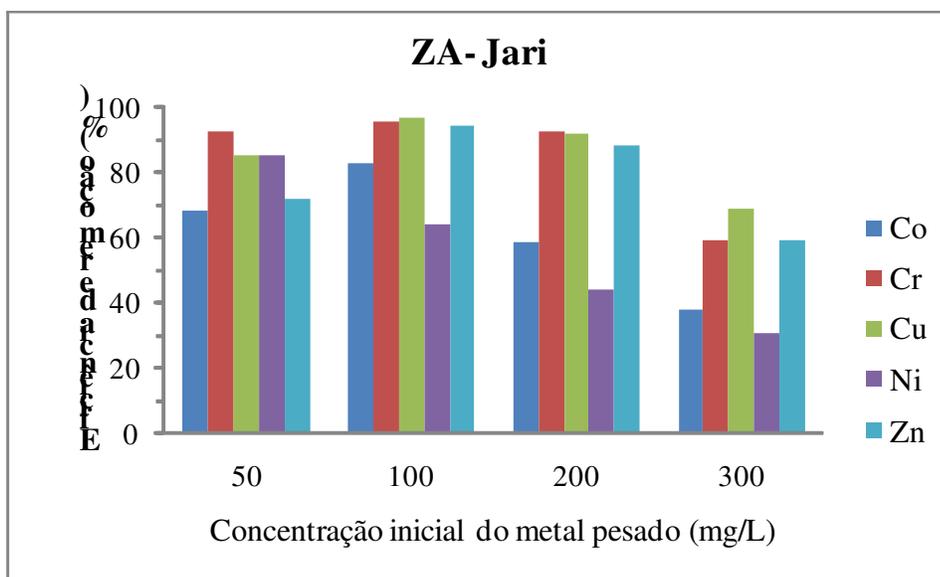


Figura 7. 2. Gráfico da eficiência de remoção dos metais pesados em zeólita A produzida a partir do rejeito de caulim do Jari

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais às equações de Langmuir e de Freundlich, e os coeficientes de correlação para cada ajuste realizado, são apresentados na Tabela 7.1. A partir dos valores dos coeficientes de correlação, foi possível constatar, que o modelo de Langmuir representa um melhor ajuste para dados experimentais que o modelo de Freundlich, no caso da fase NaA sintetizada a partir do rejeito de caulim do Capim. Para todos o metais esse parâmetro apresentou valores maiores que 0,90, valor considerado dentro dos limites de confiabilidade de um ajuste de dados experimentais. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Hui *et al.* (2005), que utilizaram zeólita A produzida a partir de cinza leve para adsorção desses metais. Já para o caso da zeólita A sintetizada a partir de KJ, um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir so foi observado para o Cr^{3+} . Para o Ni^{2+} foi verificado que houve um bom ajuste ao modelo de Freundlich. No entanto, para os outros metais (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), os dois modelos utilizados nesse trabalho não se ajustaram bem aos dados experimentais.

Tabela 7. 1. Parâmetros dos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich

| Adsorvente | Metais | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------|------------------|--------------|----------|-------|--------------|-------|-------|
| | | q_m (mg/g) | K (L/mg) | R^2 | K_F (mg/g) | 1/n | R^2 |
| ZA-Capim | Co^{2+} | 17,08 | 0,111 | 0,985 | 5,98 | 0,199 | 0,983 |
| | Cr^{3+} | 63,82 | 0,024 | 0,999 | 3,86 | 0,544 | 0,985 |
| | Cu^{2+} | 87,38 | 0,012 | 0,989 | 2,30 | 0,674 | 0,982 |
| | Ni^{2+} | 15,71 | 0,042 | 0,936 | 3,47 | 0,266 | 0,899 |
| | Zn^{2+} | 37,98 | 0,056 | 0,948 | 6,78 | 0,333 | 0,867 |
| ZA-Jari | Co^{2+} | 26,20 | 0,049 | 0,862 | 5,63 | 0,279 | 0,815 |
| | Cr^{3+} | 40,94 | 0,164 | 0,914 | 13,45 | 0,220 | 0,783 |
| | Cu^{2+} | 51,43 | 0,056 | 0,841 | 7,92 | 0,375 | 0,801 |
| | Ni^{2+} | 18,80 | 0,085 | 0,956 | 5,30 | 0,239 | 0,993 |
| | Zn^{2+} | 37,45 | 0,078 | 0,690 | 8,93 | 0,282 | 0,687 |

A representação gráfica em que os pontos experimentais são apresentados juntamente com as curvas geradas pelos modelos, utilizando os parâmetros ajustados, são apresentados na Figura 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6. Segundo Hui *et al.* (2005) um bom argumento para ajuste da equação de Langmuir aos dados experimentais sugere a formação de uma monocamada pelos metais na superfície externa da zeólita A. Para o Cu^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} são observadas isotermas

característica de adsorção favorável, em que se tem curvaturas convexas para cima com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração. Como pode ser observado nos gráficos que mostram os ajustes aos modelos estudados (Figuras 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6), a seqüência de sorção para zeólita A preparada a partir de KC e KJ foram as mesmas: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Esses resultados também foram encontrados por Hui *et al.* (2005). A alta seletividade do Cu^{2+} e Cr^{3+} pode ser explicada pelo mecanismo envolvido nessa sorção baseada na precipitação do hidróxido do metal na superfície da zeólita A e no interior na parede de seus poros (op cit). Já que pelos dados da seletividade do raio de hidratação ($\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$) e energia livre de hidratação, em que o metal com valor alto para essa variável deveria permanecer em solução, ($\text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$) mostrados por Semmens & Seyfarth (1978), não explicam esses resultados.

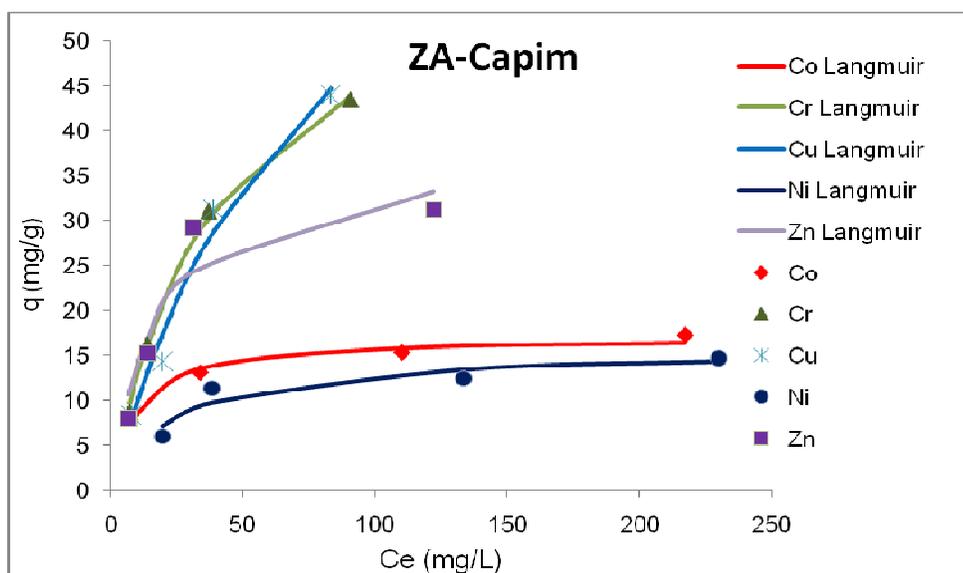


Figura 7. 3. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Langmuir em zeólita A-Capim

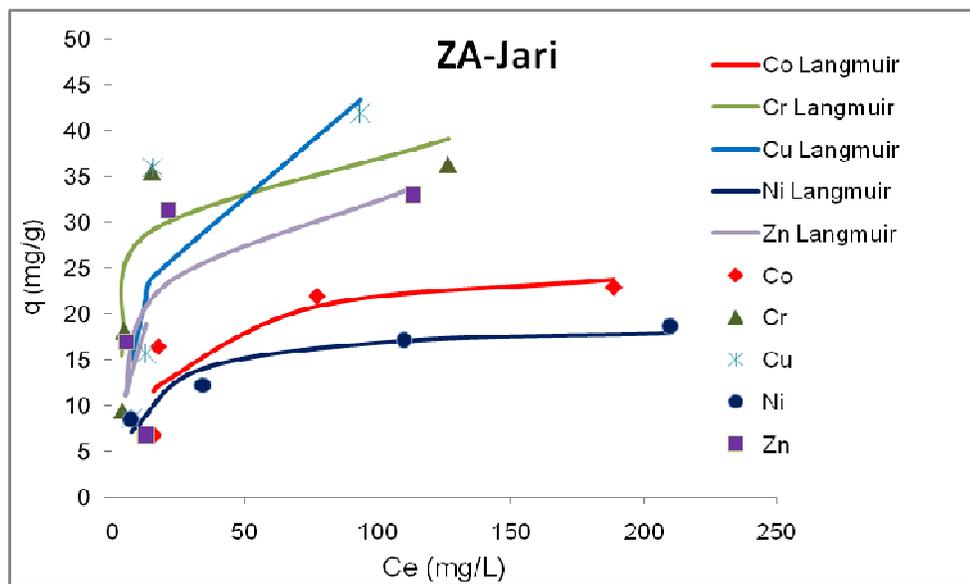


Figura 7. 4. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Langmuir em zeólita A-Jari

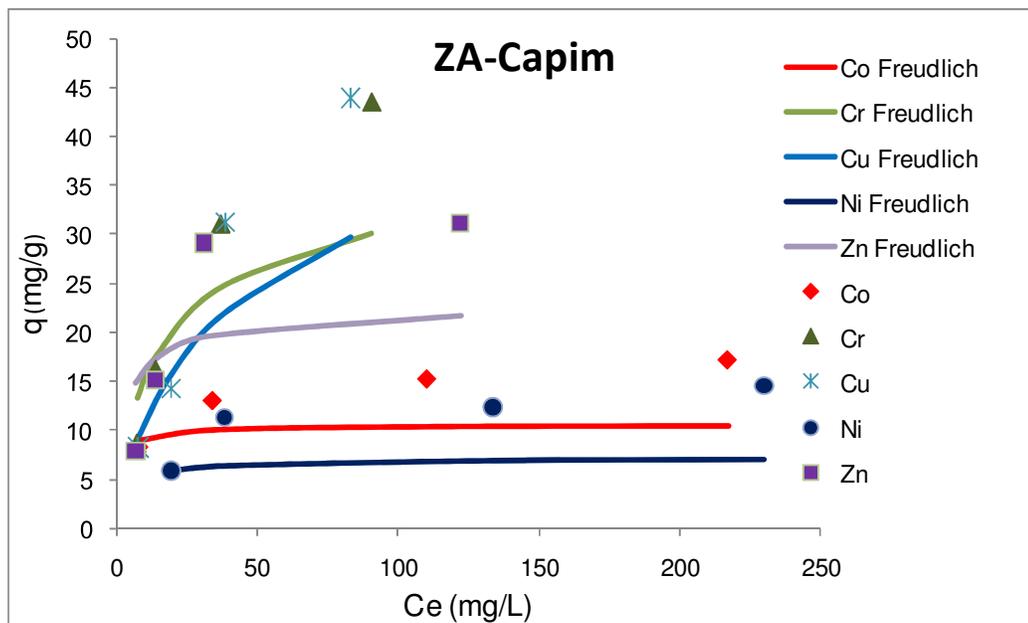


Figura 7. 5. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Freundlich em zeólita A-Capim

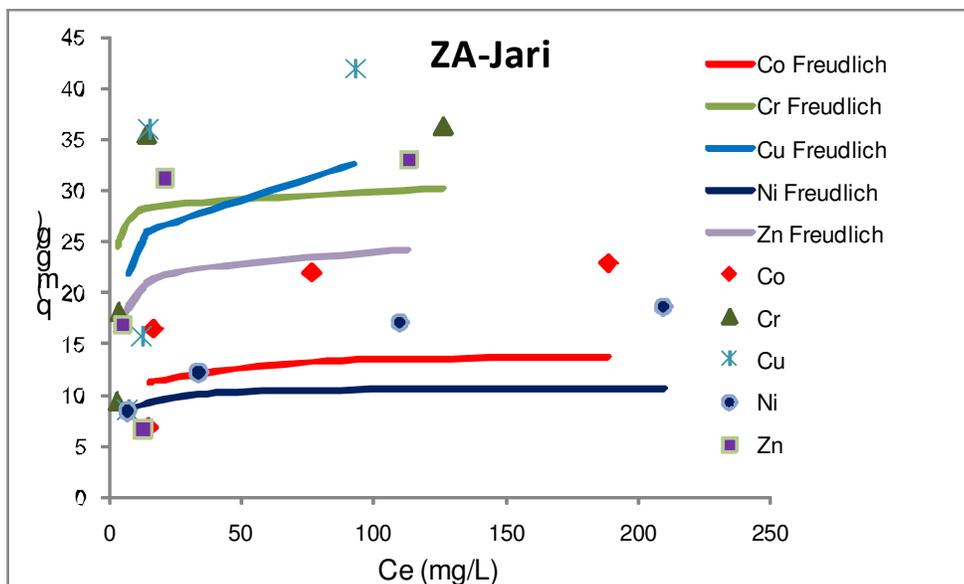


Figura 7. 6. Isotermas de adsorção dos metais dos dados experimentais e modelados pela equação de Freundlich em zeólita A-Jari

7.4. CONCLUSÕES

Zeólita A produzida a partir de rejeito de caulim do Capim e do Jari pode ser utilizada na adsorção de metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) em águas residuais, pois os resultados mostraram que esses materiais são bem efetivos nesse processo de sorção.

Esses materiais apresentam elevada capacidade de adsorção para todos os íons (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) nas concentrações iniciais de 50 e 100 mg/L, mas em altas concentrações (200 e 300 mg/L), a porcentagem de adsorção foi maior para o Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

O modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado que o de Freundlich no ajuste dos dados experimentais, para todos os metais, no caso da zeólita A sintetizada a partir de rejeito de caulim do Capim. Já para a zeólita A produzida a partir do resíduo da região do Jari, isso só foi observado para o Cr^{3+} . Para Ni^{2+} , o modelo de Freundlich, representou melhor os dados experimentais. Mas para os outros metais (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) não houve um bom ajuste para esses modelos. Isso mostra as diferentes características de um mesmo material (zeólita A), mas que foi sintetizada a partir de caulins de regiões distintas e portanto que apresentam também diferentes características.

A busca de uma aplicação para a zeólita A é importante, já que para isso ocorrer, será preciso produzir uma quantidade maior dessa zeólita, resultando na utilização de uma alta quantidade de rejeitos, minimizando assim, problemas de ordem ambiental e econômica.

REFERENCIAS

- Breck, D. W. (ed.) 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. Wiley, N. York, 771 pp.
- El-Kamash A. M., Zaki A. A., El Geleel M. A. 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *Journal of Hazardous Materials B*, **127**: 211-220.
- Hui K. S., Chao C. Y. H., Kot S. C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B*, **127**: 89-101.
- Jaramillo E., Chandross M. 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 20155-20159.
- Maia A. A. B. 2007. Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação como Adsorvente. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 90 p.
- Maia A. A. B., Saldanha E., Angélica R. S., Souza C. A. G., Neves R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319-324.
- Pitcher S. K., Slade R. C. T., Ward N. I. 2004. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Sci. Total Environ.*, **334**:161-166.
- Nibou D., Mekatel H., Amokrane S., Barkat M., Trari M. 2010. Adsorption of Zn^{2+} ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **173**: 637-646
- Rabo, J.A. (ed.) 1974. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. American Chemical Society, Washington, 796 pp.
- Rocha Junior, C. A. F. 2011. Caracterização Física, Química e Mineralógica de Cinza Leve de Caldeira e sua Utilização na Síntese de Zeólitas e Aplicação do Material Zeolítico na Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} . Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 97 p.
- Semmens M. J., Seyfarth M. 1978. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals, in: L. B. Sand & F. A. Mumpton (eds.), *Natural Zeolites: Occurance, Properties, Use*. Pergamon Press Ltd., Oxford, p.: 517-526.
- Thompson R. W. 1998. Introduction. In: H. G. Karge & J. Weitkamp (eds.) *Molecular Sieves*, V. 1. Springer-Verlag, Berlin, p.: 1-5.
- Yang R. T. (ed.) 2003. Adsorbentes. *Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience.

8. CONCLUSÕES

- Os rejeitos de caulim da região do Capim e Jari são constituídos essencialmente por caulinita com teores ínfimos de minerais acessórios.
- A caulinita do rejeito de caulim do Capim apresenta um elevado grau de ordem estrutural. O mesmo não foi observado para a caulinita proveniente da região do Jari, que apresenta um baixo grau de ordem estrutural, como foi constatado por DRX, em razão da baixa intensidade dos picos principais da mesma e ausência de outros picos. Acredita-se que provavelmente o Fe seja o responsável por essa diminuição devido sua substituição pelo Al na folha octaédrica. A presença do Fe estrutural na estrutura da caulinita do KJ foi confirmada através de espectroscopia de infravermelho, pela presença da banda 3438 cm^{-1} e indiretamente por RMN, pela baixa intensidade do pico correspondente ao Al em coordenação 6.
- Através de espectroscopia de RMN foi verificado que embora todos os materiais aquecidos nas temperaturas de 550 a 800 °C sejam metacaulinitas, como constatado por DRX, nem todos apresentam um elevado teor de Al tetraédrico, ou seja, não são bem reativos. Assim, a espectroscopia de RMN é um ferramenta importantíssima na escolha da metacaulinita altamente reativa.
- O grau de ordem estrutural da caulinita tem forte influencia na ativação térmica da mesma, isso também foi constatado por RMN. Dessa forma, a metacaulinita altamente reativa foi obtida em temperatura menor para o rejeito com caulinita de baixo grau estrutural (KJ), 600 °C e no caso de KC, de alto grau estrutural, a temperatura ideal foi 700 °C.
- A partir de KC e KJ, zeólita NaA pode ser produzida com elevado grau de ordem estrutural e pureza. As condições ótimas para esse fim foram diferentes para cada rejeito utilizado nessa síntese e isso mostra a importância da busca das condições adequadas de síntese para cada material de partida. Os valores ideais são: temperatura de 110 °C e relação Na/Al de 1,64 para ambos os rejeitos e o tempo de síntese de 18 h para o KC e 20 h para o KJ.

- Em algumas condições, além de zeólita A, também foi produzida sodalita, mas em baixas concentrações. Isso implica que a escolha correta das condições de síntese é necessária, quando se quer um produto com elevada pureza.
- Através das fases NaA produzidas a partir de KC e KJ foram obtidas, com sucesso, através de troca catiônica as fases KA, MgA e CaA.
- Como era de se esperar a série sodalita também foi produzida a partir de KC e KJ. Sendo que sua síntese ocorreu diretamente através da caulinita, o que confirma que nem sempre a formação de um gel precursor amorfo é importante, e nesse caso a reorganização estrutural em um produto cristalino, foi mais significativa.
- A caulinita do KJ se mostrou mais reativa na síntese de sodalita, isso deve-se ao fato da estrutura da mesma apresentar baixo grau de ordem estrutural. Para algumas condições de síntese, o cloreto se mostrou menos reativo em relação aos outros ânions.
- Todos os ânions utilizados na mistura reacional (cloreto, sulfato e carbonato) foram inseridos na estrutura da sodalita, segundo dados de espectroscopia de IV.
- A caulinita do KC e KJ reagiram totalmente para formação de sodalita, na temperatura de 150°C e relação Na/Al na mistura reacional com valores maiores que 2 para os ânions sulfato e carbonato. Então, para um baixo teor de sódio na mistura reacional, como Na/Al=2, há uma formação mínima de sodalita, o que evita o consumo de Al, no caso do processo Bayer. Já na temperatura de 200 °C, a total reação da caulinita ocorreu para as duas relações Na/Al utilizados, exceto para o cloreto, em que isso só foi observado para elevado teor de Na. Cancrinita também foi sintetizada para a temperatura de 150 °C e todas relações Na/Al utilizadas, quando se acrescentou cloreto na mistura reacional e em 200 °C somente para o menor valor de Na/Al.
- Zeólita NaA produzida tanto a partir de KC, como KJ, pode ser utilizada na remoção de metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}) em águas residuais. Esses materiais apresentam elevada capacidade de adsorção para todos os íons, principalmente nas concentrações iniciais de 50 e 100 mg/L.

- Em relação ao ajuste dos dados experimentais com os modelos utilizados verificou-se algumas diferenças entre a zeólita NaA sintetizada a partir de KC e a produzida através de KJ. No caso de KC o modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado que o de Freundlich no ajuste dos dados experimentais, para todos os metais. Já para a zeólita NaA produzida a partir de KJ, isso só foi observado para o Cr^{3+} . Para o Ni^{2+} , o modelo de Freundlich foi melhor na representação dos dados experimentais. Para os outros metais (Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), nenhum dos dois modelos teve um bom ajuste. Esses resultados revelaram que mesmo sendo a mesma zeólita, no caso a fase NaA, essas apresentam diferentes características, pelo fato de serem sintetizada a partir de caulins de regiões distintas.
- Os resultados mostraram uma possibilidade de utilização dos rejeitos caulínicos da Amazônia, já que esse é um dos importantes desafios mundial. Além disso, se produziu um material de elevado valor econômico e que pode ser utilizado em várias aplicações, como na remoção de metais pesados em águas residuais, levando em consideração mais uma vez as questões ambientais.

ANEXOS

ANEXO A - PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO DO CAPÍTULO III PUBLICADO NA CLAY MINERALS.

Clay Minerals, (2011) **46**, 127–136

Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A

A. A. B. MAIA*, R. S. ANGÉLICA AND R. F. NEVES

Universidade Federal do Pará, Campus do Guamá, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém-Pará- Brazil

(Received 28 October 2010; revised 28 November 2010; Editor: John Adams)

ABSTRACT: Production of kaolin for the paper-coating industry in the Brazilian Amazon region generates large amounts of waste, most of which is kaolinite. It is known that such materials can be used to synthesize zeolites. The use of kaolin waste for zeolite synthesis could, in principle, help social and economic development while providing valuable materials for industry. Additionally, there is a significant environmental appeal if such wastes could be used instead of new raw materials.

This study focused on the production of zeolite A. Samples of the raw material were first calcined (700°C/2h) to obtain metakaolinite for further reaction with NaOH solution. Different parameters were evaluated to optimize the synthesis conditions of zeolite A. The results showed that zeolite A with a large degree of structural order was generally obtained as the only zeolitic product. The following synthesis conditions were used: temperature 110°C, time 24 h and a Na/Al ratio of 1.36. Hydroxysodalite was also obtained under specific conditions.

KEYWORDS: kaolin industrial waste, Brazil, Amazon region, kaolinite, zeolite A, hydroxysodalite.

Over the years, millions of tons of industrial wastes from different kinds of processes and industries are generated and disposed worldwide into the environment. The disposal of some of these residues is a problem because of their hazardous contents. Many projects promoting the reuse of wastes and decreasing the need for land filling have been successful and much effort has been put into the development of new methods and strategies. In the Amazon region, in northern Brazil, where the mining industry is one of the most important economic activities, large quantities of different kinds of wastes have been generated and the reuse of such material is one of the present day's challenges.

Two areas in this region hold the most important high-grade kaolin deposits for the paper-coating industry: (1) Capim Region, northeast of Pará state, with two mines, belonging to IRCC (Imerys Rio Capim Caulim Company) and PPSA (Pará Pigmentos Company, recently purchased by Imerys); and (2) Jari Region, Amapá State, with one mine owned by CADAM (Caulim da Amazônia SA) (Murray *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2009). The high-quality kaolin is shipped to North and South American, European and Asian paper-coating markets. The kaolins are beneficiated to remove deleterious impurities and to enhance certain physical and optical properties including brightness, whiteness, opacity, particle size, shape and distribution, and low-shear and high-shear viscosity (Murray, 2006). Mining of this kaolin produces two types of waste, a quartz-rich residue and another composed mainly of coarse-grained kaolinite, both of which are deposited in basins that

* E-mail: anabmaia@yahoo.com.br
DOI: 10.1180/claymin.2011.046.1.127

**ANEXO B - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO IV
PARA APPLIED CLAY SCIENCE**

Dear M.Sc. Maia,

Your submission entitled "Thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR" has been assigned the following manuscript number: CLAY4057.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Note that the status of your submission, while your paper is under review, is not shown online. We will contact you to inform you of the Editor's decision when this has been received.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

D. Jones, Administrative Support Agent [30-Mar-11]
Applied Clay Science

**ANEXO C - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO V
PARA QUÍMICA NOVA**

REF.: tmp tmp_8552

Prezado Prof. Maia, Ana Áurea

Obrigado por submeter seu manuscrito "Síntese, Otimização e Caracterização da Zeólita NaA empregando rejeito de Caulim da Região Amazônica. Produção da Zeólita KA, MgA e CaA" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO TEMPORÁRIO é: tmp_8552 tmp.

Assim que o seu arquivo PDF for verificado, o seu manuscrito será inserido no sistema, e você receberá um outro e-mail com o NÚMERO DE REFERÊNCIA, confirmando assim a submissão.

Caso você tenha alguma outra dúvida a respeito desta submissão, por favor, entre em contato com a Gerente Editorial da QN no e-mail: sbqedit@iq.usp.br.

Atenciosamente,

Pricila Gil
SBQ - gerente editorial
Caixa Postal: 26037
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299
Fax.: +55.11.38143602
web: <http://quimicanova.s bq.org.br>
e-mail : sbqedit@iq.usp.br

**ANEXO D - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO VI
PARA QUÍMICA NOVA**

REF.: tmp tmp_8555

Prezado Prof. Maia, Ana Áurea

Obrigado por submeter seu manuscrito "Estudo do Processo de Síntese da Sodalita Bayer a partir de Rejeitos de Caulim da Região Amazônia" para publicação na Química Nova, QN.

O NÚMERO TEMPORÁRIO é: tmp_8555 tmp.

Assim que o seu arquivo PDF for verificado, o seu manuscrito será inserido no sistema, e você receberá um outro e-mail com o NÚMERO DE REFERÊNCIA, confirmando assim a submissão.

Caso você tenha alguma outra dúvida a respeito desta submissão, por favor, entre em contato com a Gerente Editorial da QN no e-mail: sbqedit@iq.usp.br.

Atenciosamente,

Pricila Gil
SBQ - gerente editorial
Caixa Postal: 26037
05513-970 São Paulo - SP

Tel.: +55.11.30322299
Fax.: +55.11.38143602
web: <http://quimicanova.s bq.org.br>
e-mail : sbqedit@iq.usp.



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ANA ÁUREA BARRETO MAIA

A banca examinadora da tese de doutorado de **ANA ÁUREA BARRETO MAIA** intitulada “**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SÍNTESE DE ZEÓLITAS A E DA SODALITA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA COM APLICAÇÕES EM ADSORÇÃO**”, composta pelos Professores Doutores Rômulo Simões Angélica (Orientador-UFPA), Sibebe Berenice Castellã Pergher (UFRN), José Manuel Rivas Mercury (IFMA), José Augusto Martins Corrêa (UFPA), Célio Augusto Gomes de Souza (UFPA) após a apresentação oral e arguição da candidata, emite o seguinte parecer:

A candidata fez uma apresentação pública clara e bem estruturada. Na arguição, a candidata mostrou segurança, domínio do assunto e maturidade científica, respondendo adequadamente as perguntas feitas pelos membros da banca.

O documento foi elaborado na forma de agregação de cinco artigos, sendo um publicado, três submetidos e um último ainda por submeter.

Com base no exposto, a banca examinadora, por unanimidade, considera a candidata aprovada.

Belém, 31 de agosto de 2011.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

Membro (Orientador-UFPA)

Prof.^a Dr.^a Sibebe Berenice Castellã Pergher

Membro (UFRN)

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury

Membro (IFMA)

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa

Membro (UFPA)

Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza

Membro (UFPA)