



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

---

**TESE DE DOUTORADO Nº 106**

**EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA A A PARTIR  
DE CAULIM AMAZÔNICO, CONFORMAÇÃO POR  
EXTRUSÃO E VERIFICAÇÃO DESTA NA EFICIÊNCIA DE  
ADSOÇÃO DE  $\text{NH}_4^+$**

**Tese apresentada por:**

**SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)**

---

**BELÉM  
2015**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)  
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

---

Santos, Suzianny Cristina Arimatéa, 1982-

Efeito do tempo de síntese de zeólita A a partir de caulim amazônico, conformação por extrusão e verificação desta na eficiência de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  / Suzianny Cristina Arimatéa Santos. – 2015.

xi, 83 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Roberto de Freitas Neves

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2015.

1. Caulim - Amazônia. 2. Zeólitos - Amazônia. 3. Adsorção. 4. Metais – Extrusão – Amazônia. I. Título.

CDD 22. ed. 553.6109811

---



**Universidade Federal do Pará**  
**Instituto de Geociências**  
**Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA A A PARTIR  
DE CAULIM AMAZÔNICO, CONFORMAÇÃO POR  
EXTRUSÃO E VERIFICAÇÃO DESTA NA EFICIÊNCIA DE  
ADSOÇÃO DE  $\text{NH}_4^+$**

**TESE APRESENTADA POR**

**SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

**Data de Aprovação: 24/04/2015**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. ROBERTO DE FREITAS NEVES  
(Orientador-UFPA)

---

Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA  
(Membro-UFPA)

---

Prof. Dra. ANA ÁUREA BARRETO MAIA  
(Membro-UFPA)

---

Prof. Dr. LUIS ADRIANO SANTOS DO NASCIMENTO  
(Membro-UFPA)

---

Prof. Dr. EDEMARINO ARAUJO HILDEBRANDO  
(Membro-UFPA)

Dedico este trabalho, especialmente à razão pela qual luto todos os dias da minha vida, aos meus queridos pais **Sonia** e **Manoel** que sempre estiveram em todos os momentos ao meu lado, aos meus irmãos **Suzanna** e **Sanderson** e aos sobrinhos **Emanuel**, **Eduarda** e **Sophia** por todo o amor e carinho que tenho a eles, a minha cunhada **Luana** pela grande amizade e ao meu grande amor **Joseane**.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, fonte de toda força e fé.

Aos meus pais **Sonia** e **Manoel**, que tanto prezam pela minha educação e formação moral.

Aos meus irmãos, **Suzanna** e **Sanderson**, pelo incentivo e apoio durante esse período. A minha amada e companheira **Joseane** que se fez presente em todos os momentos difíceis e sempre esteve ao meu lado.

Aos meus sobrinhos, **Emanuel**, **Maria Eduarda** e **Sophia**, pois neles busco incentivo, inspiração e alegria nesta caminhada.

A minha amiga Liliane da Silva pela paciência e companheirismo na minha vida acadêmica e pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pela orientação e disponibilidade durante esses anos de pós-graduação. A transmissão dos seus conhecimentos foi fundamental durante todo meu crescimento acadêmico. E por toda amizade que desenvolvemos durante estes anos.

A Universidade Federal do Pará e Instituto de Geociências da UFPA que permitiram a oportunidade de desenvolver este trabalho com qualidade e excelência.

Aos colegas Natalino, Iza e Leila quem formam uma grande equipe do laboratório de química do IG que sempre trabalham com profissionalismo, cooperação, amizade.

Aos professores do PPGG (IG/UFPA), pois poucas foram às oportunidades que tivemos para agradecer-lhes por tão grandioso trabalho sempre dispostos a nos ajudar e nos apontar o caminho.

Ao Professore Dr. Rômulo Simões Angélica profissionalismo, trabalho e dedicação.

A equipe do Laboratório de Caracterização Mineral, em especial a Kelly, onde realizar meu trabalho e encontrar conceitos como amizade e trabalho em Grupo.

A Cleida, secretária do PPGG, pela dedicação e excelente capacidade que realiza o seu trabalho e pela maneira com que trata as pessoas.

Aos meus amigos Lauane, Paulo, Célio, Carlos, Kelly, Paula, Carla, André e Manoella que estiveram juntos nessa jornada acadêmica e pessoal.

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

A todos, que direta ou indiretamente contribuíram pela execução de mais este passo em minha vida.

“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me protegem.”

**Salmo 23:4**

## RESUMO

O caulim é bastante utilizado na área de materiais (cerâmica, pozolanas, enchimentos e fabricação de tintas) tanto como o rejeito quanto o produto beneficiado. Atualmente a utilização mais explorada vem sendo em síntese de zeólitas, visto que esta apresenta as mais nobres aplicações. As zeólitas são sintetizadas a partir de fontes de silício e alumínio, fato este que justifica a utilização do caulim, pois é formado essencialmente pelo argilomineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Neste trabalho foi realizada uma comparação do caulim da região do Rio Capim com caulins de referência mineralógica/química e outros caulins amazônicos para verificar se é possível torná-lo um material de referência. A comparação realizou-se através de análise granulométrica, difração de raios X, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica diferencial e espectroscopia de infravermelho e cálculos de cristalinidade. Além disso, o caulim da região do Rio Capim foi utilizado como fonte de silício e alumínio para obtenção de zeólita A, a fim de verificar o efeito do tempo na síntese. Os ensaios foram realizados em tempos de 30 min, 1 h, 2 h e 24 h e estas zeólitas aplicadas em adsorção de amônio. A partir da zeólita sintetizada realizou-se o processo de conformação por extrusão, avaliando vários ligantes (silicato de sódio, bentonita, caulim e CMC) e temperaturas de queima (500, 700 e 800 °C). Posteriormente, estes extrudados foram aplicados, também, em adsorção de amônio para a verificação de sua eficiência. Observou-se que é possível a utilização do caulim do Rio Capim como material de referência mineralógica (de alto grau de ordem estrutural) e/ou química, pois o mesmo mostrou um desempenho próximo ou igual aos caulins de referência comparados nesse trabalho. A zeólita A foi sintetizada a partir de caulim amazônico e este apresentou uma excelente fonte silício e alumínio. Todos os tempos de síntese proporcionaram zeólita A em quantidades zeolítica de ~ 600 g. Todas as zeólitas apresentaram alto grau de ordem estrutural vistas ao DRX e MEV. Verificou-se, ainda, que síntese de zeólita A em tempos de 30 minutos pode ser realizada sem prejuízos na sua aplicação, já que esta apresentou a diferença inferior somente de 3% em eficiência na adsorção comparada com a de 24 h. Os ensaios de conformação por extrusão mostraram-se promissores, dos 10 ensaios realizados 5 foram bem sucedidos com a obtenção de granulados com resistência física. Contudo, apenas os granulados contendo silicato de sódio e CMC como ligantes apresentaram alta eficiência em adsorção de amônio. Com valores de ~ 95,5% de eficiência em 24 horas de contato.

**Palavras-chave:** Caulim. Sínteses. Zeólita A. Extrusão. Adsorção.

## ABSTRACT

Kaolin is widely used in the field of materials (ceramics, pozzolans, fillers and manufacture of paints) as much as the waste and the product received. Currently the most exploited use has been in zeolite synthesis, as it presents the most noble applications. Zeolites are synthesized from silicon and aluminum sources, a fact that justifies the use of kaolin, because it is formed essentially by the clay mineral kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). In this work we made a kaolin comparison of Grass River region with kaolin mineralogical / chemical and other Amazon kaolin reference to see if you can make it a reference material. The comparison was carried out by size analysis, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, differential thermal analysis and infrared spectroscopy and crystallinity calculations. Moreover, the kaolin of the Rio Capim region was used as a source of silicon and aluminum to obtain the zeolite in order to determine the effect of time on the synthesis. Assays were performed in a time of 30 min, 1 h, 2 h and 24 h applied in these zeolites ammonia adsorption. From the synthesized zeolite was carried out the forming process by extrusion, evaluating various ligands (sodium silicate, bentonite, kaolin and CMC) and firing temperatures (500, 700 and 800 ° C). Later, these were extruded applied also in ammonium adsorption to check its efficiency. It was observed that it is possible to use kaolin Grass River as mineralogical reference material (high degree of structural order) and/or chemical, because it showed performance equal or close to the reference kaolin compared in this work. The zeolite A was synthesized from Amazon kaolin and this presented an excellent silicon and aluminum source. All synthesis times gave zeolite A zeolite in amounts of ~ 600 g. All zeolites showed a high degree of structural view to XRD and SEM. It was also found that synthetic zeolite A in 30 minutes time can be performed without loss in its application, since it presented below only 3% difference in adsorption efficiency compared to 24 h. The shaping by extrusion tests proved promising, 5 out of 10 trials were successful in obtaining granulated with physical strength. However, only the granules containing sodium silicate and CMC as a binder showed a high ammonia adsorption efficiency. With values of ~ 95,5% efficiency in 24 hours of contact

**Key-words:** Kaolin. Synthesis. Zeolite. Extrusion. Adsorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 -	Representação esquemática da estrutura da caulinita.....	08
Figura 3.2 -	Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim via úmida.....	11
Figura 3.3 -	Unidade estrutural básica das zeólitas.....	14
Figura 3.4 -	Diagrama de distribuição dos poros.....	15
Figura 3.5 -	Formação da estrutura da zeólita A.....	16
Figura 3.6 -	Unidade básica, canal e poro da zeólita A.....	17
Figura 3.7 -	Ilustrando a operação de percolação (a) e operação de contato (b).....	21
Figura 4.1 -	Representação esquemática da estrutura da caulinita.....	30
Figura 4.2 -	Curvas de distribuição granulométrica dos Caulins Amazônicos.....	35
Figura 4.3 -	Curvas de distribuição granulométrica dos Caulins de Referência.....	36
Figura 4.4 -	Difratogramas dos caulins amazônicos.....	37
Figura 4.5 -	Difratogramas dos caulins de referencias.....	37
Figura 4.6 -	Espectro de Absorção no Infravermelho dos Caulins Amazônicos.....	41
Figura 4.7 -	Espectro de Absorção no Infravermelho dos Caulins de Referência	41
Figura 4.8 -	DTA comparativo entre os caulins amazônicos.....	42
Figura 4.9 -	DTA comparativo entre os caulins de referência.....	43
Figura 4.10 -	(a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao MEV dos Caulins Amazônicos.....	44
Figura 4.11 -	(a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao MEV dos Caulins de referência....	45
Figura 5.1 -	Sistema de síntese da zeólita A.....	53
Figura 5.2 -	Difratogramas do material de partida e dos produtos de síntese.....	55
Figura 5.3 -	Micrografias dos produtos de síntese.....	56
Figura 5.4 -	Curva do tempo para adsorção de $\text{NH}_4^+$ do ZA-1H.....	57
Figura 6.1 -	Extrusoras manuais cilíndricas.....	65
Figura 6.2 -	Difratogramas dos materiais utilizados nas pastas extrudáveis.....	68
Figura 6.3 -	MEV dos materiais utilizados nas pastas extrudáveis.....	69
Figura 6.4 -	Extrudados no formato cilíndrico das composições C5, C6, C7, C8, C9 e C10.....	70
Figura 6.5 -	Difratogramas dos extrudados a partir das composições C1, C2, C3, C4 e C5.....	71
Figura 6.6 -	Difratogramas dos extrudados a partir das composições C6, C7, C8, C9 e C10.....	72
Figura 6.7 -	Microscopia eletrônica de varredura dos extrudados a partir das composições C6, C7, C8, C9 e C10.....	73
Figura 6.8 -	Curva do tempo para adsorção de $\text{NH}_4^+$ para C6 e C9.....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Grupos estruturais das zeólitas.....	15
Tabela 4.1 -	Classe de grau de ordem estrutural da caulinita dos métodos de Hinckley e Stoch.....	38
Tabela 4.2 -	Resultados dos cálculos dos índices de Hinckley e Stoch para os caulins amazônicos e de referências.....	38
Tabela 4.3 -	Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins amazônicos.....	39
Tabela 4.4 -	Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins de referência.....	40
Tabela 5.1 -	Composição química do material de partida e dos produtos de síntese.....	55
Tabela 5.2 -	Resultados das trocas iônicas com amônio.....	58
Tabela 6.1 -	Composições das pastas extrudáveis.....	64
Tabela 6.2 -	Resultado da análise química por FRX dos materiais de partida das pastas extrudáveis.....	68
Tabela 6.3 -	Resultados experimentais: porosidade aparente (PA), absorção de água (ABA), massa específica aparente (MEA).....	72
Tabela 6.4 -	Resultados das adsorção do ion amônio.....	75
Tabela 6.5 -	Comportamento das composições e seus extrudados.....	76

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPIGRAFE.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 OBJETIVOS.....	04
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	04
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	04
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1 MERCADO MINERAL.....	05
3.2 CAULIM.....	06
3.2.1 Origens geológicas dos caulins.....	06
3.2.2 Caulinita principal constituinte do caulim.....	08
3.2.3 Processo de beneficiamento do caulim.....	09
3.3 METACAULIM.....	12
3.4 ZEÓLITA.....	13
3.4.1 Definição de zeólitas, sua estrutura e utilização.....	13
3.5 ZEÓLITA A E SUA SÍNTESE.....	16
3.6 CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO.....	18
3.7 ADSORÇÃO.....	20
REFERÊNCIAS.....	22
4 CAULINS AMAZÔNICOS: POSSÍVEIS MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	28
5 EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DE CAULIM AMAZÔNICO COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DO ÍON AMÔNIO.....	50
6 CONFORMAÇÃO DE ZEÓLITA NaA POR EXTRUSÃO SINTETIZADA A PARTIR DA CAULIM DA AMAZÔNIA.....	60
7 CONCLUSÕES FINAIS.....	78
ANEXOS.....	80
ANEXO A - PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 4 PUBLICADO NA REVISTA CERÂMICA.....	81
ANEXO B - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO 5 PARA REVISTA CERÂMICA.....	82
ANEXO C - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO 6 PARA REVISTA CERÂMICA.....	83



## 1 INTRODUÇÃO

Segundo o Anuário Mineral do Pará (SIMINERAL 2012) mais de 90% das exportações do estado do Pará dependem diretamente do setor mineral. O estado do Pará é o segundo maior produtor mineral do Brasil ficando atrás apenas de Minas Gerais, com 28% e 48%, respectivamente. O principal exportador de minério é a China e vem aumentando seu interesse a cada ano, confirmando que o Brasil, além de sua riqueza em biodiversidade, é um país rico em capacidade mineral. Essa riqueza mineral estimula grandes investimentos na área, sendo que em 2012 mais de US\$ 22 bilhões foram investidos no setor. Até 2015 pretende-se investir US\$ 38 bilhões na cadeia produtiva mineral, o setor extrativista com US\$ 24 bilhões investidos em novos projetos e ampliação dos já existentes e outros US\$ 14 bilhões que serão investidos em transformação mineral, infraestrutura, transporte e outros negócios, ressaltando o biodiesel. No Brasil, o minério de ferro é os *royalties* da mineração que ocupa o 1º lugar na lista de produtos que geram as maiores rendas nas exportações. O caulim ocupa a 5º posição nas exportações, no entanto, é uma *commodity*, normalmente, estável diante de crises financeiras, diferindo-se do minério de Ferro e do ouro por exemplo. Como já se sabe dos *royalties* da mineração, o caulim ocupa uma posição de destaque no Pará, pois o estado junto aos estados do Amapá e Amazonas representarem aproximadamente 97% das reservas do país (Sena & Mártires 2007). Reservas essas distribuídas em três indústrias de beneficiamento de caulim para papel, Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA/IMERYYS) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Enquanto as minas da PPSA e IRCC estão localizadas no mesmo estado (Pa), na bacia do rio Capim, a mina da CADAM tem sua instalação no Estado do Amapá (Barata 2007, Santos 2011).

Com esse destaque o caulim e o rejeito do seu processo industrial tornaram-se alvo de inúmeras pesquisas que se iniciaram na década de 50 e perduram até os dias atuais. Nesse cenário os pesquisadores amazônicos como Flores & Neves (1997), Barata (1998), Flores (2000), Barata & Dal Molin (2002), Lima (2004), Lima (2006), Angélica (2006), Martelli (2006), Barata (2007), Maia (2007), Maia *et al.* (2007), Maia *et al.* (2008), Moraes & Santana (2008), Moraes (2008), Paz (2008), Serra (2009), Paz, *et al.* (2010), Rodrigues (2010), Moraes (2010), Rocha Junior (2010), Menezes (2011), Santos (2011), Silva (2011), Maia *et al.* (2011), Maia (2011), Santana *et al.* (2012) e Hildebrando (2012) mostraram as mais variadas utilizações no campo da cerâmica, pozolanas e síntese de zeólitas, tanto para o rejeito quanto para o produto do beneficiamento do minério caulim.

A maioria das pesquisas envolvendo caulim tem-se desenvolvido atualmente no campo da síntese de zeólitas. Mas qual motivo leva a maioria das pesquisas para esse lado? Essa tendência se explica pelas características zeolíticas como seu elevado valor agregado e suas mais nobres utilizações na adsorção para purificação de gases e vapores, sua elevada capacidade de troca catiônica, por serem excelentes adsorventes, catalisadores e com grandes aplicações na indústria petroquímica (Luz 2005).

Mas afinal o que são zeólitas? Zeólitas já foram definidas como aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos da tabela periódica e como tectossilicatos que são formados por união simultânea dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  estendido infinitamente, resultando em um arranjo tridimensional, ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio (Rabo 1976, Breck 1974, Barrer 1978). De acordo com Luz (2005) atualmente a definição de zeólita, defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*, extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extras arcabouço que são, em geral, trocáveis.

Uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros e canais em função do tipo de estrutura formada, sendo os poros e canais ocupados por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível, respectivamente, o que torna esse tipo de material um excelente adsorvente (Breck 1974).

Zeólitas foram sintetizadas em muitos trabalhos, em pequenas quantidades e na forma de pó, a partir de caulim e caulim calcinado, nos quais principal constituinte é o argilomineral caulinita, utilizada como fonte silício e alumínio na síntese de zeólitas (Saldanha 2007, Maia 2007, Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2008, Da Paz 2008, Moraes & Santana 2008, Moraes 2008, Serra 2009, Rigo *et al.* 2009, Melo 2009, Moraes 2010, Melo *et al.* 2010, Santos 2011, Maia *et al.* 2011, Maia 2011, Hildebrando 2012). As zeólitas sintéticas por apresentarem poucas impurezas são extremamente seletivas para determinados compostos, possuem alta estabilidade da estrutura cristalina quando calcinadas e, entre outras propriedades, elevado grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada. Não apresentando mudanças em suas propriedades quando desidratadas e tornando mais eficaz a adsorção seletiva de gases e vapores (Santos 2011).

As zeólitas permitem que através de seus espaços intracristalinos ocorra transferência de matéria a qual é limitada pelo diâmetro dos poros (Rigo & Pergher 2009, Melo 2009, Melo & Riella 2010), mas que podem ser modificadas segundo estratégias variadas (modificação pós-síntese, substituição isomórfica, troca iônica, etc.) de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade (Luna *et al.* 2001). A zeólita A é a espécie mais comum a ser sintetizada a partir do íon de sódio com a abertura de seus poros de 4Å (Maia 2007). A partir da zeólita A podemos obter as zeólitas zeólita 3A, se o cátion utilizado for potássio, e a zeólita 5A se o cátion de compensação for cálcio, o diâmetro efetivo do poro é aproximadamente 3Å e 5Å, respectivamente (Rabo 1974, Gianetto *et al.* 2000). Outros estudos vêm possibilitando trocas com outros tipos de metais como Mg, Ba, Li, Mg, K, Ca e NH<sub>4</sub> (Rabo 1976, Barrer 1978, Rigo & Pergher 2009, Melo 2009, Melo & Riella 2010).

No entanto, de acordo com Li *et al.* (2001), as zeólitas são mais utilizadas na adsorção conformadas por extrusão nas formas granulares, cilíndricas ou pelotas. Pois essas formas agregam resistência mecânica e evitam o empacotamento da coluna de adsorção.

Esta pesquisa utilizou o caulim amazônico para síntese de zeólita A em grande quantidade, bem como desenvolveu um método para a produção de granulados de zeólita A pelo processo de extrusão e aplicou essas zeólitas em adsorção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Verificar a influência do tempo na síntese de zeólita A, em aumento de escala, com a finalidade de produzir zeólita A na forma granular através de extrusão e utilização desses granulares em adsorção.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a possibilidade do caulim amazônico da região do Rio Capim ser usado como um material de referência mineralógica e/ou química através da comparação deste com outros caulins amazônicos e de referência comprovada.

- Uso do caulim da região do Rio Capim na síntese de zeólita A.
- Aumento da quantidade de síntese de zeólita A.
- Verificação do efeito do tempo de síntese.
- Criar um processo de conformação das zeólitas por de extrusão.
- Utilização do material sintetizado e conformado em adsorção de  $\text{NH}_4^+$ .

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 MERCADO MINERAL

De acordo com Brasil (2012), no primeiro trimestre de 2012, as exportações da indústria mineral (mineração e transformação mineral) somaram US\$ 13,5 bilhões e as importações, US\$ 6,7 bilhões; apresentando saldo positivo de US\$6,8 bilhões. Com referência às exportações brasileiras desse período, que somaram US\$ 55 bilhões, a participação da indústria mineral foi de 25%, e nas importações, com saldo de US\$ 53 bilhões, 13%.

Segundo Ministério de Minas e Energia, a mineração representou 14% do total das exportações brasileiras e 56% da indústria mineral, nesse período, totalizando US\$ 7,5 bilhões; apresentando queda de 15% com relação ao mesmo trimestre do ano anterior. O recuo registrado é justificado pela queda das exportações de minério de ferro (pelotas incluídas), líder da pauta dessas exportações (participação de 91%) obteve um fraco desempenho no período, apresentando um declínio de 16% no valor das suas exportações (US\$ 6,8 bilhões) e 3,4% em volume (68,4 Mt) (Brasil 2010).

As importações minerais totalizaram US\$ 1,8 bilhão, apresentando um declínio de 18% em relação ao mesmo trimestre de 2011, influenciado, principalmente, pela queda das importações de carvão metalúrgico: representando 41% das importações minerais, passando de US\$ 1,2 bilhão no primeiro trimestre do ano anterior para US\$ 758 milhões (Brasil 2012).

A arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) apresentou aumento de aproximadamente 13% com relação ao primeiro trimestre de 2011, alcançando R\$ 375 milhões, liderado pelo minério de ferro que participou com 68% desse total.

Segundo o Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM) em 2009 no Brasil existiam mais de 7 mil empresas mineradoras que ajudam a aquecer o mercado mundial.

O Brasil é o sexto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2.400 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total (Brasil 2010). Pela magnitude financeira e pelo potencial mineral tem-se desenvolvido grandes pesquisas no setor.

## 3.2 CAULIM

Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro (hematita e óxido de ferro hidratado), de cor branca ou quase branca (Grim 1953, Santos 1989) e que também pode conter outros minerais como quartzo, mica, anatásio, rutilo, zircão (Sampaio *et al.* 2001). O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha como o seu principal constituinte (caulinita) quanto para o produto resultante do seu beneficiamento (Grim 1953, Moore & Reynolds 1997).

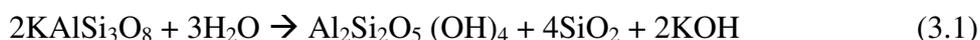
De acordo com Luz (1995), o caulim primário é originado pela alteração de silicatos de alumínio (feldspatos) através de intemperismo. Já caulins secundários são arrastados e se sedimentam em determinado local, destacam-se pela sua granulometria e qualidade, sendo encontrados principalmente no Brasil e nos Estados Unidos.

Segundo Santos (1989) as propriedades físicas e químicas do caulim favorecem sua utilização, nos mais variados campos industriais como na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicos e refratários. No qual sua principal aplicação é como agentes de enchimento (*filler*), no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel e na composição das pastas cerâmicas (Silva 2001). Sendo usadas também em menor proporção em materiais plásticos, borrachas, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas, enchimentos para diversas finalidades e síntese de zeólitas (Souza 2000, Silva 2001, Maia *et al.* 2007).

### 3.2.1 Origens geológica do caulim

Existem dois tipos de caulins: Caulim primário e Caulim Secundário. Segundo Santos (1989) as diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica. De acordo com Bristrow (1987) os caulins primários se dividem em intemperizados, hidrotermais e solfataras e se formam pela alteração de rochas *in situ*.

A Equação 3.1 representa caulinização por intemperismo através da hidrólise de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis.



Os caulins do tipo hidrotermal são formados pela alteração da rocha a partir da circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta. Esses depósitos ocorrem na Inglaterra, Nova Zelândia, China e Itália entre outros. Já nos caulins do tipo solfatara, as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapor de água rico em enxofre (Luz 1995).

De acordo com Santos (1989) caulins secundários são oriundos de depósitos de sedimentos e ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. Geralmente, os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas apresentam uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original.

Uma das principais características dos caulins secundários é a granulometria mais fina dos argilominerais e são classificados como: sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas, refratárias e silicosas. O caulim sedimentar que tem como uma de suas características a elevada percentagem de caulinita (acima de 60%), normalmente, após o beneficiamento, resulta em um produto com especificações adequadas à indústria de papel. Depósitos secundários são comuns na Geórgia (EUA); Rio Jari-AP e Rio Capim-PA no norte do Brasil (Bristow 1987).

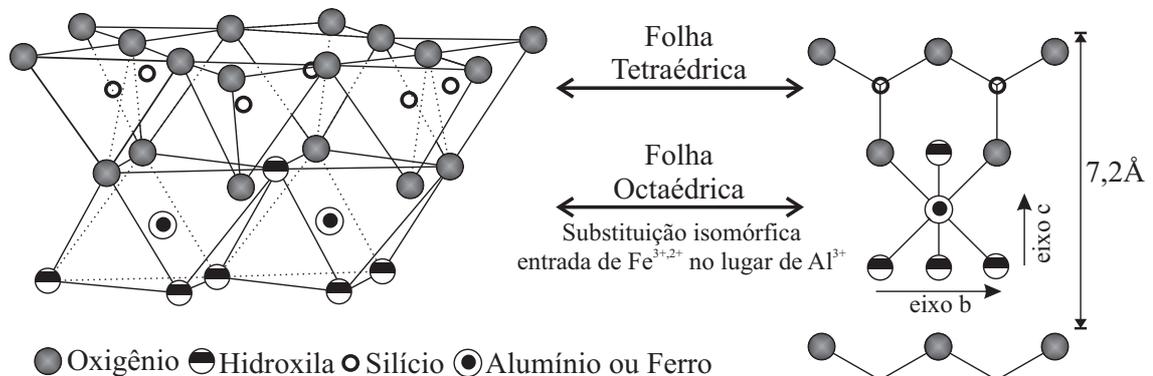
No Rio Jarí foi verificado que área se divide em um substrato predominantemente arenítico alterado, espesso pacote caulínico, subdividido em caulim inferior e caulim superior separado por um nível arenoso crosta ferruginosa, horizonte bauxítico nodular, horizonte bauxítico nodular 2 e Argila de Belterra (Kotschoubey *et al.* 1999, Maia 2011). Esse caulim, em seu topo de 8 m, é laterizado e contém uma quantidade considerável de gibbsita. O caulim próximo a laterita é fino, aproximadamente 90% menor que 2  $\mu\text{m}$  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 (Murray 2007).

Já no Rio Capim existem dois horizontes um inferior, no qual o caulim apresenta granulometria relativamente grossa e um superior de caulim com granulometria fina. O caulim da camada fina é conhecido como caulim *soft* bem cristalizado com o tamanho de partículas variando entre 50 a 60% menor que 2  $\mu\text{m}$ . Na camada superior, as partículas de caulim são mais finas e é chamado de caulim duro, *flint* ou *semi-flint* que é estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura de papel e tem mais de 80% com tamanho de 2  $\mu\text{m}$  ou menor (Carneiro 2003, Carneiro *et al.* 2003, Murray 2007).

### 3.2.2 Caulinita principal constituinte do caulim

O grupo da caulinita é formado pelos argilominerais halloysita, dickita e nacrita. A caulinita é o argilomineral mais importante e o mais abundante do grupo caulinita tem como composição química teórica de 39,50 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54 % de  $\text{SiO}_2$  e 13,96 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações nessa composição (Santos 1989, Luz 1995). A caulinita apresenta uma clivagem perfeita de  $\{001\}$  e simetria triclinica  $\bar{P}1$ , dureza 2, densidade  $2,6 \text{ g/cm}^3$ . Usualmente untoso e plástico, índice de refração variando 1,553 a 1,570,  $2V$  varia de  $24^\circ$  a  $50^\circ$  (Cornelis & Dutrow 2007, Souza 2000).

A caulinita tem sua estrutura formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (T-O) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  superpostas de fórmula mínima (cela unitária)  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  que estão ligadas por oxigênios compartilhados pelas duas folhas, dando uma estrutura fortemente polar (Grim 1953, Moore & Reynolds 1997 e Santos 1989). A distância entre camadas ( $d_{001}$ ) varia de 7,1 a 7,3 Å, como verificado na Figura 3.1 (Cornelis & Dutrow 2007).



**Figura 3.1** Representação esquemática da estrutura da caulinita

Segundo Santos (1989) essa folha octaédrica também é chamada folha de gibsite e os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$  e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico  $c$  (Figura 3.1). As ligações de hidrogênio e oxigênio entre as camadas são do tipo Van Der Waals que são consideradas fracas, embora os íons dentro das folhas estejam ligados fortemente (Gardolinski *et al.* 2003).

A caulinita pode apresentar uma elevada, média e alta ordem estrutural ao longo do eixo “b” da estrutura triclinica (ou monoclinica), a substituição ocorre no sítio do alumínio

normalmente pelo  $\text{Fe}^{+3,+2}$ , sendo baixo o teor de substituintes isomórficos, a caulinita é considerada eletricamente neutra, sua ordem estrutural e os teores de  $\text{Fe}^{+3,+2}$  dependem diretamente do processo de formação desse mineral (Carneiro 2003)

Conforme Toledo *et al.* (2003) esse elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição é chamado impropriamente de “bem cristalizadas” ou “mal-cristalizadas”, respectivamente, é observada através de DRX, no qual as reflexões são nítidas e agudas nos ângulos 4,45Å; 4,35Å; 4,17Å; 4,12Å; 3,837Å; e 3,734Å para caulinitas “bem cristalizadas” e são menos intensas e se “fundem” na banda difusa de formato triangular nos ângulos 4,45Å-4,42Å para caulinitas “mal cristalizadas”. Essa solução dos dois “triplets” (“trincas de picos”): (2,553Å; 2,521Å; 2,486Å) e (2,374Å; 2,331Å; 2,284Å) nas caulinitas “bem cristalizadas”, enquanto que na, “mal-cristalizada”, têm-se apenas dois “dublets” (pares de picos): (2,55Å; 2,50Å) e (2,375Å; 2,325Å). Através de microscopia eletrônica de varredura também pode ser visto o grau de ordem estrutural devido à ordem de grandeza das partículas das caulinitas (Santos 1989).

A fraca ligação entre as camadas proporciona ao mineral um caráter placoso, quando vistas ao microscópio eletrônico de varredura, as caulinitas ocorrem em uma variedade de formas, mudando 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).

### 3.2.3 Processo de beneficiamento de caulim

No Brasil, o caulim é a 6ª maior *commodity* mineral. A produção mundial é de 31 milhões de toneladas a contribuição brasileira é de 7,8% deste valor. A produção brasileira do ano de 2001 a 2010 foi de 22.319,00 toneladas de caulim do tipo “*coating*” (caulim para revestimento do papel) e “*filler*” (caulim para enchimento de papel) que atingiram o preço por tonelada em 2010 de US\$ 121,55 (IBRAM 2011). Tendo assim uma produção maior comparada a produção de 1976 a 2005 que foi de 23.272.416 milhões de toneladas (Brasil 2012, Barata 2007).

No Brasil aproximadamente 97% das reservas brasileiras de caulins sedimentares estão situadas na região norte (Sena & Mártires 2007). De acordo com Brasil (2012) essas reservas estão distribuídas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas. As maiores empresas produtoras de caulim estão situadas no estado do Pará. A Imerys Rio Capim Caulim S. A. (IRCC) e a Pará Pigmentos S. A. (PPSA/Imerys) estão localizadas no mesmo estado, na bacia do rio

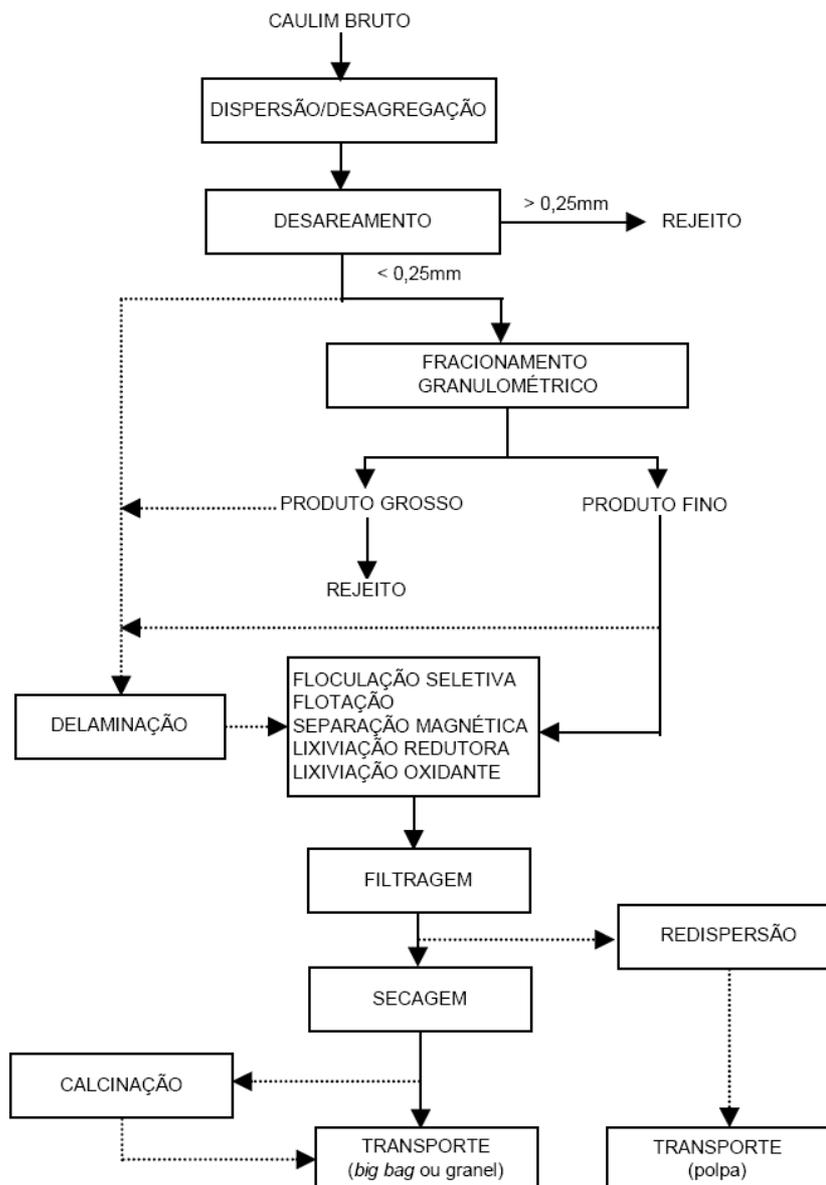
Capim, com 52% e 19% de produção, respectivamente. Já a Caulim da Amazônia S. A. (CADAM/Vale) explora a mina do Morro do Felipe instalada no estado do Amapá e sua produção e de 24% e outras minas com 5% (Barata 2007, IBRAM 2011, Maia 2011). Ressaltando que o caulim produzido já está beneficiado para uso na indústria de papel.

As disponibilidades de grandes reservas de caulim no Brasil e a qualidade excelente do minério asseguram os investimentos contínuos no aumento da capacidade instalada, melhorando a infra-estrutura e logística nos principais mercados consumidores mundiais. Este fato permite que as três maiores empresas do Brasil venham praticando uma estratégia de crescimento contínuo até o ano de 2014. A IRCC estimou para 2010 que sua produção beneficiada, passaria para 1,65 milhões de t/ano, o que significava um aumento de 71,2% em relação à produção em 2009, o que dependeria de investimentos de 33,5 milhões de reais. A CADAM S.A. tinha planos de expansão de sua produção beneficiada para 780 mil t/ano até 2010, com investimentos de 12,3 milhões de reais. Já a PPSA projetou uma produção beneficiada de 600 mil t/ano com investimento nos próximos 3 anos, da ordem de 19,5 milhões de reais (Brasil 2012). O Brasil exportou, em 2010, 2,3 milhões de toneladas, gerando divisas de US\$ 280 milhões, o que representa um aumento de 11% em relação ao ano anterior, quando foram apurados US\$ 253 milhões (IBRAM 2011).

O processo de desagregação do caulim é realizado em sistema a céu aberto e a primeira etapa consiste na operação de desareamento, que é realizada ainda na mina. Em seguida, realiza-se a operação de centrifugação, para obtenção da fração granulométrica desejada ( $\phi < 2\mu\text{m}$ ), depois o processo de separação magnética para remoção de óxidos de ferro, impureza essa que prejudica a alvura do produto para cobertura. A separação de outros contaminantes presentes é realizada na planta de branqueamento, de onde segue para a etapa de filtração em filtros rotativos a vácuo, resultando na chamada torta beneficiada. A torta proveniente dos filtros é redispersa em tanque de agitação, de tal forma, que apresenta teor de 58% de sólidos. A polpa formada segue para um evaporador contínuo que a concentra para 68%. Antes de seguir para o *spray dryer* (secagem), esse material úmido, por meio de sedimentação, passa por peneira vibratória de 44  $\mu\text{m}$  de abertura, para remoção de resíduos orgânicos (Sampaio *et al* 2001).

A etapa final do beneficiamento consiste no armazenamento do caulim seco e pulverizado em silos de concreto ou armazenados em *big bags* (granel) de 1 tonelada. 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 suspensão aquosa, tornando-se um imenso passivo ambiental e também gera problemas de desmatamento de grandes áreas para sua instalação. Portanto muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para o aproveitamento desse rejeito. A Figura 3.2 mostra um fluxograma genérico e explicativo referente às etapas de beneficiamento do caulim via úmido que em vias gerais é comum em todas as empresas de beneficiamento desse mineral (Luz 2005).



**Figura 3.1** Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim via úmida  
Fonte: Luz (2005).

De acordo com Santos (2011), o rejeito gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim apesar de ser essencialmente caulínítico, está fora das especificações para indústria de

cobertura do papel devido sua alvura e granulometria maior que 2  $\mu\text{m}$ . Contudo, está apto para utilização em outras indústrias como as cimenteiras em pozolanas, agregados na construção civil e produção de refratários. Assim como, em sínteses de zeólitas por ser fonte de silício e alumínio. Para Saldanha (2006), Maia (2007) e Gomes (2010) foi utilizado como matéria-prima em síntese de zeólitas e em outros tipos de aplicação, como: na produção de refratários e cerâmicas avançadas para Flores (2000), metacaulim (pozolana) em cimento Portland para Barata *et al.* (2002), mulita para fabricação de chamota e refratários (Martelli 2006), dentre outros.

### 3.3 METACAULIM

A temperatura teórica de queima do caulim é cerca de 550 °C. Essa queima é representada por uma reação endotérmica de desidroxilação, como observado na Equação 3.2. Dessa desidroxilação obtemos a fase não cristalina chamada de metacaulim ou metacaulinita (Grim 1953, Santos 1989).



No início da calcinação a 200°C ocorre a perda de toda a água adsorvida à superfície da caulinita. A desidroxilação acontece teoricamente à temperatura de 550°C, onde as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor, ocorrendo um colapso na sua estrutura original convertendo-se em metacaulinita, uma forma não cristalina e mantendo sua razão estequiométrica de 1:1 (silício e alumínio) como na caulinita (Grim 1953).

De acordo com Rigo & Pergher (2009) e Maia (2007) essa transformação é necessária, pois a metacaulinita é mais adequada para a síntese de zeólitas. Na desidroxilação ocorre a transformação de grande parte do alumínio octaédrico em tetraédrico e pentacoordenado, localizados em lâminas vizinhas a outras compostas de silício tetracoordenado. Esse alumínio pentacoordenado liga-se a um cátion para manter-se estável o que possibilita a síntese de zeólitas. Fato esse já previsto por Breck (1974) que considerava a metacaulinita mais reativa que a caulinita, pois é mais facilmente lixiviada por ácido ou por base.

### 3.4 ZEÓLITAS

Há 258 anos, em 1756, Cronstedt, um mineralogista sueco reconheceu pela primeira vez a existência das zeólitas. Com a descoberta da estilbita, verificou-se que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido. Dessa forma, essa nova classe de minerais foi designada por zeólita (zéo e lithos) que vem do grego e significa pedra que ferve. Entretanto, durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram utilizadas pela beleza de seus cristais (gemas), mas, com a descoberta de grandes reservas zeolíticas e o advento do processo de síntese, ocorreu uma alteração dessa situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações (Guisnet & Ribeiro 2004).

De acordo com Luz (1995), depois de 106 anos da descoberta da estilbita, St. Clair Deville realizou a primeira síntese de zeólita, em 1862; tratava-se de levinita, produzida a partir de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio em tubo de vidro a 170°C. Porém, somente em 1951, quando Barrer sintetizou pela primeira vez a analcima, foi utilizada a técnica de difração de raios X para sua caracterização, com reprodutibilidade de resultados, o que antes não havia sido obtido por faltas de técnicas adequadas. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande.

A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Tais como na recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro; como dessecantes orgânicos, na adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas contendo O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, no craqueamento e na separação de hidrocarbonetos (Maia 2011). As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas.

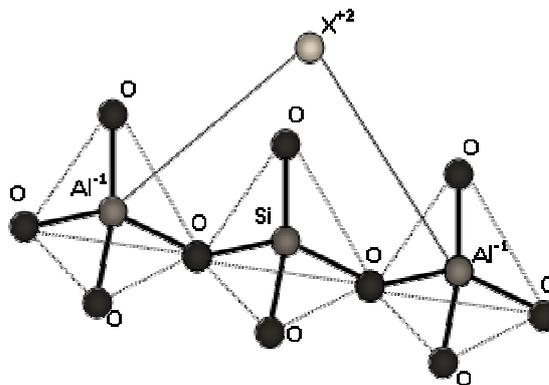
#### **3.4.1 Definição de zeólitas, sua estrutura e utilização**

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades de rochas, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (Luz 1995).

Tradicionalmente foram definidas como aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos ou como tectossilicatos que são formados por união simultânea dos tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> estendido infinitamente (Breck 1974, Barrer 1978).

Para o *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*, a zeólita são substâncias cristalinas com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados (Luz 2005).

A fórmula química por célula unitária é  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot Z H_2O$ , onde M é o cátion de valência n, Z é o número de moléculas de água e (x + y) número de tetraedros por célula unitária (Luz 1995). A razão x/y, dependendo da estrutura da zeólita apresenta valores entre 1 e 5, x+y é o número de tetraedros por célula unitária e a porção entre colchetes representa a composição da cela unitária. Elas são formadas por um arcabouço de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  (Breck 1974). Onde os átomos de silício e de alumínio, se encontram nos centros dos tetraedros formados por átomos de oxigênio e ligado a um cátion monovalente ou bivalente para compensar a diferença de carga entre o silício e o alumínio e pode variar de 1:1 até  $\infty:1$ , de acordo com a regra de Löwenstein (Luz 1995, Saldanha 2007). A Figura 3.3 ilustra o átomo bivalente (cátion de compensação) para balancear as cargas entre Al e o Si na cadeia de tetraedro.



**Figura 3.3** Unidade estrutural básica das zeólitas  
**Fonte:** Rocha Júnior (2010).

Segundo Breck (1974) os arranjos destes tetraedros formam unidades de construção secundárias com até 16 átomos T, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R).

Para Braga & Morgon (2007) a unidade secundária dá origem a vários outros tipos de zeólitas. O tipo e o tamanho do poro dependem do cátion de compensação presente em cada estrutura zeolítica.

Baseado nesse tipo de estrutura, Breck (1974) classificou as Zeólitas em 7 grupos (Tabela 3.1).

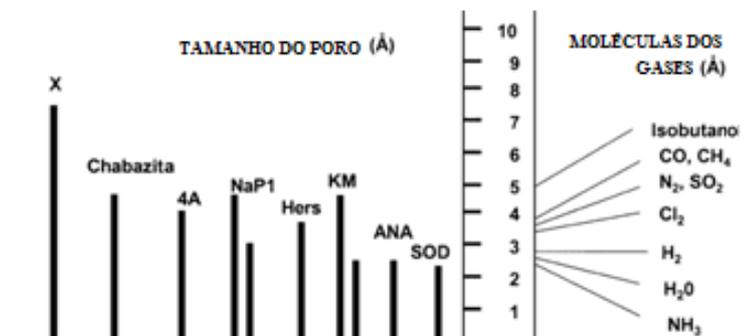
**Tabela 3.1** Grupos estruturais das zeólitas.

GRUPO	UNIDADE DE CONSTRUÇÃO SECUNDÁRIA	ZEÓLITA
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4-1 T <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5-1 T <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4-4-1 T <sub>10</sub> O <sub>20</sub>	Heulandita, Stilbita

Fonte: Breck 1974, Luz 1995.

De acordo com Saldanha (2007), a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). Peneiras moleculares com poros maiores que  $20 \text{ \AA}$ , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.

Os poros e canais ocupados por cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitem a troca iônica e hidratação reversível, respectivamente, o que torna esse tipo de material em excelentes adsorventes (Breck 1974). A Figura 3.4 mostra a uniformidade do poro zeolítico e os tipos de moléculas que podem ser adsorvidas por cada zeólita.

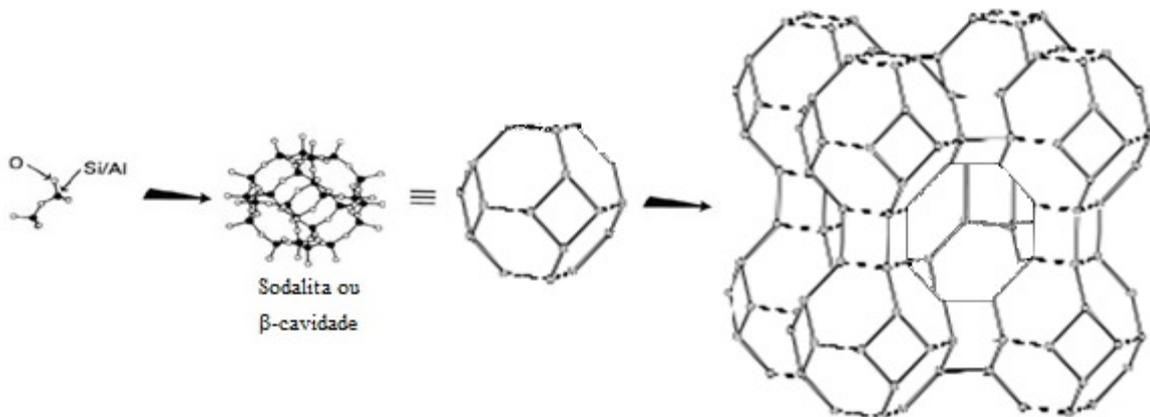


**Figura 3.4** Diagrama de distribuição dos poros  
Fonte: Adaptado de Querol *et al.* (2002)

### 3.5 ZEÓLITA A E SUA SÍNTESE

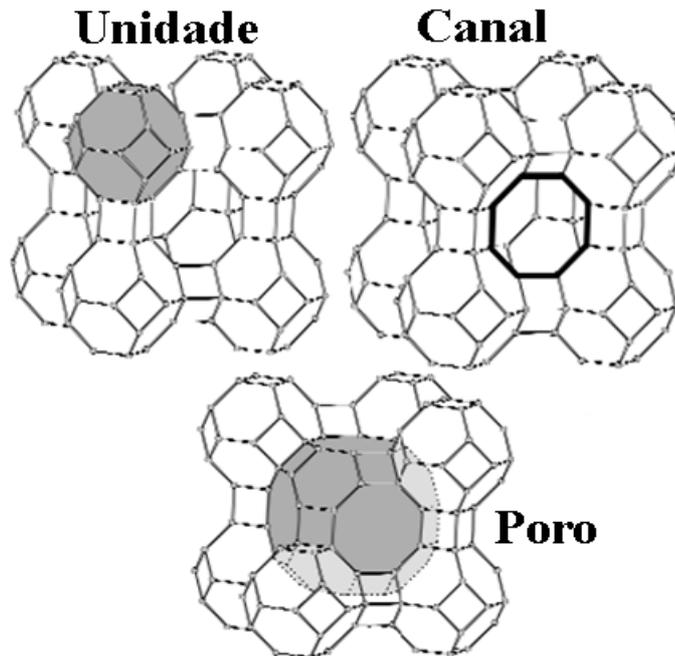
Conforme Rigo & Pergher (2009) zeólita A é sintetizada na forma sódica que apresenta relação mínima de Si/Al (igual a 1). Seu parâmetro de célula unitária igual a 24,60 Å e fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como  $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ .

A zeólita A é formada pela união das cavidades sodalitas ou cavidades  $\beta$ , por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como "supercavidade  $\alpha$ " de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å. A combinação destas supercavidades  $\alpha$  entre si e com as cavidades  $\beta$  origina a estrutura final da zeólita a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades  $\alpha$  e, um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades  $\alpha$ , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (Gianetto *et al.* 2000, Rigo & Pergher 2009). A Figura 3.5 representa simplificada a formação da estrutura final da zeólita A.



**Figura 3.5** Formação da estrutura da zeólita A

Na Figura 3.6 podemos observar a estrutura final da zeólita A destacando a unidade formadora, o canal e o poro. Vale ressaltar que, de acordo com Rigo & Pergher (2009), o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de 8 átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferiores a 4,5 Å.



**Figura 3.6** Unidade básica, canal e poro da zeólita A.  
 Fonte: Adaptado de McCusker *et al.* (2001).

A zeólita A é atrativa em suas aplicações em relação a outras zeólitas, pois possui poros de tamanho efetivo e que podem variar através troca de íons. De acordo com Gianetto *et al.* (2000) a partir da zeólita sódica (zeólita 4A), por meio de troca iônica, é possível preparar outras formas catiônicas, com  $K^+$  (zeólita 3A) e  $Ca^{2+}$  (zeólita 5A) em solução aquosa, variando o tamanho do poro de 3 e 5 Å, respectivamente.

Cada uma dessas zeólitas apresentam uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como sendo utilizada nas mais diversas áreas, como adsorvente de íons metálicos (Izidoro 2008, Rigo & Pergher 2009, Izidoro 2013), abrandador em detergentes (Guisnet & Gilson 2002), ou para agricultura em adsorção de nitrato de amônia ou na lixiviação dos cátions trocáveis (Andrade *et al.* 2010, Andrade & Silva 2011), na adsorção de amônia, gás carbônico e  $H_2O$  (Jaramillo & Chandross 2004).

Importantes pesquisas vêm utilizando o caulim, *in natura* ou calcinado, como material de partida para produção de zeólita 4A por este ser uma ótima fonte de silício e alumínio de baixo custo (Breck 1974, Maia *et al.* 2007, Kallai & Lapidés 2007, Maia *et al.* 2011, Loiola *et al.* 2012). No entanto, em algumas pesquisas, a zeólita 4A tem sido sintetizada de acordo com os manuais da IZA (*The International Zeolite Association*), a partir de soluções puras (hidrogéis).

Breck (1974) utilizou a reação de caulim calcinado (metacaulim) e uma solução de 10% em peso de hidróxido de sódio a 100°C. Já o trabalho de Kim *et al.* (2000) consistiu na

moagem do caulim nos tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos para promover sua ativação e em seguida 3,5g de cada uma dessas amostras foi reagida com 150 mL de uma solução de NaOH(1,25M) a 60°C por 24h em banho maria e agitação.

Alkan *et al.* (2005), utilizaram diferentes massas de caulim calcinado que foram misturadas com 25 mL de uma solução de hidróxido de sódio, à uma concentração de 6N em uma autoclave e mantida a uma temperatura de 105°C por 2 horas.

Ju *et al.*(2005) sintetizaram a zeólita NaA em dois tipos de equipamento, um que operava em sistema contínuo e o outro em sistema em batelada. Como matéria-prima para síntese foi utilizado um gel de síntese na razão molar de mistura de 2,446 Na<sub>2</sub>O: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1,187 SiO<sub>2</sub>: 145 H<sub>2</sub>O, o qual foi “envelhecido” por um período de tempo de 50, 100 e 150 horas.

Maia (2007) produziu zeólita A utilizando o metacaulim como material de partida. O processo de síntese apresentou a seguinte composição molar: 1,26Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2SiO<sub>2</sub>: nH<sub>2</sub>O, sob a temperatura de 110°C e no tempo fixo de 24 horas. A síntese desenvolvida por Maia (2007) produziu zeólita A junto à hidroxisodalita e em poucas quantidades (2g). O meio reacional do metacaulim e solução de NaOH ocorreu em uma autoclave composta de um cilindro de aço inox sem costura de capacidade aproximadamente de 46,5 cm<sup>3</sup>, diâmetro interno de 2,8 cm e comprimento de 10 cm.

Melo (2009) e Melo & Riella (2010) produziram zeólita A partindo de metacaulim e utilizando agitação nos tempos de 2, 3 e 3,5 horas na temperatura de 80°C. Essa zeólita A foi utilizada para a obtenção de zeólita 5A através de troca iônica.

Rigo & Pergher (2009) utilizaram hidrogél e caulim em seus estudos. Eles compararam sínteses de zeólitas A em métodos estático e dinâmico e concluíram que é possível sintetizar zeólita A com tempos mínimos de 2,5 h com alta pureza a partir de caulim. E que o sistema dinâmico, ou seja, sob agitação, é o mais indicado para obtenção de um material mais cristalino.

### 3.6 CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO DA ZEÓLITA A

Conformação é o processo de transformação mecânica que consiste em conformar um material à forma de uma matriz, pela aplicação de esforços transmitidos através de um punção. Na operação ocorrem alongamento e contração das dimensões de todos os elementos de volume (Moro & Auras 2006).

Extrusão é um processo de conformação plástica que consiste em passar um lingote ou tarugo sob pressão através de um orifício. No processo de conformação por extrusão o material é forçado através de uma matriz. Neste processo, praticamente qualquer forma de seção transversal, vazada ou cheia, pode ser produzida. Como a geometria da matriz permanece inalterada, os produtos extrudados tem seção transversal constante (Palmeira 2005).

Dependo da ductilidade do material a extrudar o processo pode ser feito a frio ou a quente. Cada tarugo é extrudado individualmente, caracterizando a extrusão como um processo semicontínuo. O produto é essencialmente uma peça semi-acabada Sendo que, os produtos extrudados podem ser cortados nos tamanhos desejados (Palmeira 2005).

De acordo com Moro & Auras (2006) são basicamente dois tipos de extrusões, a direta e a indireta. E podem apresentar defeitos como trinca superficial que ocorre quando a temperatura ou a velocidade é muito alta e trinca interna no centro pode desenvolver fissuras que são conhecidas como trincas centrais.

A resistência mecânica do extrudado verde e do produto final queimado são afetados pelo tipo e quantidade do ligante usado (Li *et al.* 2001). Segundo Wight Jr & Reed (2002) extrudados são compostos de partículas complexas devido a mudança da estrutura e reologia, e foi avaliado por eles modelos reológicos para analisar e interpretar o fluxo de extrusão.

No entanto, além do fluxo extrudado e da reologia, deve-se avaliar outros parâmetros que incluem tamanho de partícula distribuição, plasticidade, solubilidade, atividade química, e outras propriedades físicas e químicas do material inicial, bem como a ação da umidade e da cimentação, soluções de sais ligantes e a temperatura no processo. De acordo com (Sulaymon & Mahdi 1999), a avaliação da propriedade física é a principal razão para que algumas formulações de extrudados possam ser melhores do que outras, e a proporção líquido-sólido sejam ideais. Ou seja, a chave para uma aglomeração bem sucedida é um líquido adequado para relação de sólido.

Os extrudados de zeólitas A são produzidas com a inclusão de um ligante que ajuda o cristal zeolítico a formar uma pasta extrudável que pode ser moldada na forma requerida (Li *et al.* 2001). Geralmente, os ligantes utilizados podem ser inorgânicos, naturais, ou sintéticos e para umedecer usa-se água ou líquidos solúveis, entre outros

Essas formas são utilizadas na indústria, pois o material agrega resistência mecânica e evita o empacotamento da coluna de adsorção (Chandrasekar *et al.* 2007), já que, de acordo com Gomide (1988), trata-se de um processo de adsorção por percolação no qual, o

adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso através do qual o líquido ou gás a tratar sobe ou desce.

Li *et al.* (2001) utilizaram em sua composição zeólita 5A, bentonita, caulim e hidroxietilcelulose. Já Sulaymon & Mahdi (1999) produziram suas misturas a partir de zeólita A comercial e caulim em várias proporções, contudo, levaram em consideração o tamanho das partículas zeolíticas e de caulim. Pavlov *et al.* (2009) usaram uma pasta formada de zeólita A comercial e caulim. Shams & Mirmohammadi (2007) formaram seus extrudados a partir de zeólita 5A, caulim e carboximetilcelulose (CMC), este último para introduzir viscosidade a mistura.

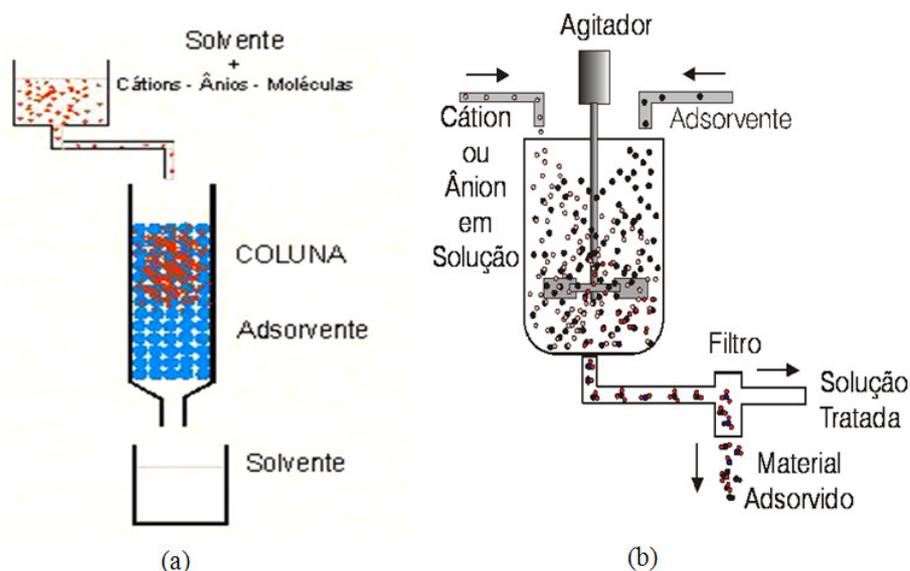
Este extrudado é utilizado em adsorção na separação de gases, líquidos e umidade. Shams & Mirmohammadi (2007) usaram a zeólita 5A extrudada para purificação de hidrocarbonetos. Li *et al.* (1998) separaram por adsorção os gases de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Já Pavlov *et al.* (2009) utilizaram sua zeólita A extrudada para adsorver vapores de H<sub>2</sub>O, benzeno, dióxido de carbono e mercaptanos.

### 3.7 ADSORÇÃO

De acordo com Gomide (1988), adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. A adsorção somente é utilizada para a remoção de substâncias em baixas concentrações onde outros processos não são capazes de separar.

Segundo Foust (1982), o processo de adsorção é muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da pressão, temperatura, ou concentração pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (dessorção). 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.

Para líquidos, gases e secagem de ar têm a percolação (processo contínuo), como observado na Figura 3.7a. A percolação que pode ser usada na remoção de cheiro e cor de certas substâncias retirada de um ou mais componentes de uma solução. Já a Figura 3.7b mostra a filtração de contato (processo por batelada), empregada no branqueamento do açúcar com carvão de ossos e a clarificação de óleos lubrificantes empregando argilas tratadas com ácidos que representa um (Gomide 1988).



**Figura 3.7** Ilustrando a operação de percolação (contínuo)(a) e operação de contato (batelada)(b).

Fonte: Santos (2011)

De acordo com a definição dada pela IUPAC, materiais porosos podem ser classificados em três grupos. Materiais microporosos, que têm diâmetro de poro menor que 2nm, materiais mesoporosos, com diâmetro de poro que variam de 2 a 50 nm e materiais macroporosos, de diâmetro de poro superior a 50nm. Materiais microporosos incluem materiais de sílica amorfa e géis inorgânicos cristalinos como aluminossilicatos (zeólitas), alumino fosfatos, galofosfatos e materiais relacionados. Segundo Ghelfi (2007), a principal característica dos adsorventes é a chamada superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa da mesma. Quanto maior essa superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas.

Para Ruthven (1984) e Amorim (2007), os adsorventes se classificam em não cristalinos e cristalinos. O adsorvente cristalino mais conhecido é a zeólita, a qual apresenta uma porosidade regular com aberturas variando de 3 a 10<sup>Å</sup>, conforme o tipo de estrutura e em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400 °C, sendo quase sempre reversível. No caso dos adsorventes que não possuem uma estrutura cristalina ordenada e conseqüentemente os poros não são uniformes, os mais comuns são: os dióxidos de silício (sílica gel – SiO<sub>2</sub>), a alumina ativada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o carvão ativado.

O mais importante parâmetro relacionado à estrutura de um adsorvente é a sua porosidade e os sítios ativos. A estrutura de poros (volume, distribuição de tamanho e a área superficial) afeta quase todas as propriedades físicas dos adsorventes, como a resistência mecânica, a difusividade, a capacidade de adsorção (Neves & Schwartzman 2005).

## REFERÊNCIAS

- 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).
- Amorim, J.A. 2007. *Caracterização de uma coluna de sílica gel para desumidificação de ar. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal da Paraíba*. João Pessoa, 88p.
- Andrade, J. C. R. A.; Loiola, A. R. L.; Silva, R. D. 2010. Avaliação da liberação de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ocluído em zeolita 4A a partir de soluções salinas. *Química Nova* **33**, No 8 (1692- 1697).
- Andrade, J. C. R. A.; L. R. D. Silva. 2011. Nitrato de amônio ocluído em zeolita 4A: Lixiviação e absorção de nitrogênio no cultivo de milho. *Química Nova* **34**, No 9 (1562- 1568).
- 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.
- Barata, M. S. 1998. *Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 165 p.
- Barata, M. S. & Dal Molin, D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulinitico 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 Cauliniticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas)*. Tese de Doutorado em Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 396p.
- Barrer, R. M. 1978. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press.
- Braga A. A. C. & Morgon, N. H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de Zeolitos. *Química Nova*. **30** (178-188).
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral Brasileiro 2012*. Brasília, DF, 2012. Disponível em:  
< <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2012>>  
Acesso em: 14 nov. 2014.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral Brasileiro 2010*. Brasília, DF, 2010. Disponível em:  
< <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2010>>  
Acesso em: 14 nov. 2014.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. N. York, Wiley.
- Bristow, C. M. 1987. World Kaolins. Genesis, Exploitation, and Application. *Industrial Minerals*, **238** (45-59).

- Carneiro, B. S. 2003. *O caulim duro da região do rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica, e avaliação das propriedades cerâmicas*. Dissertação de Mestrado em Geoquímica e Petrologia, Universidade Federal do Pará, 94p.
- 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.; Hartmann, M.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. 2007. Extrusion of AISBA-15 molecular sieves: An industrial point of view. *Catalysis Communications*, **8** (457-461).
- Cornelis, K.& Dutrow, B. 2007. *Mineral Science*.USA, John Wiley & Sons.
- 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, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.191p.
- Foust, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Pennsylvania: JC, 1982.
- Gardolinski, J. E.; Filho, H. P. M.; Wypych, F. 2003. Comportamento térmico da Caulinita hidratada. *Química Nova*, **26** (30-35).
- Ghelfi, L. R. 2007. *Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera*. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – PRH-24. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 44p.
- Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, G. 2000. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones*, Editorial Innovación Tecnológica: Caracas.
- Gomide, R. *Operações Unitárias: Transferência de Massa*. São Paulo, **4**, 1988.
- Grim, R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill. 384p
- Guisnet, M. & Ribeiro, F. R. 2004. *Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Guisnet M.; Gilson, J. P. 2002. *Introduction to Zeolite Science and Technology*. In: Zeolites for cleaner technologies, 3, Catalytic Science Series, Imperial College Press (1-28).
- IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. Disponível em:  
<<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001452.pdf>> Acesso em: 20 de Agosto 2012.
- IZA. International Zeolite Association. Disponível em:<<http://www.iza-online.org>>  
Acesso em novembro 2013.
- Izidoro, J. C. 2008. *Estudo sobre remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*, São Paulo - SP, Dissertação de Mestrado na área de tecnologia de nuclear- Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo 94p.

- Izidoro, J. C. 2013. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volantes de carvão*, São Paulo - SP, Tese de Doutorado na área de tecnologia de nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo 148p.
- Jaramillo, E. & Chandross, M. 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. *J. Phys. Chem. B*, **108** (20155-20159).
- Ju, J.; Zeng, C.; Zhang, L.; Xu, N. 2005. Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor. *Chemical Engineering Journal*, **116** (115-121).
- 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).
- Kim, W.; Zhang, Q; Saito, F. 2000. Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechanochemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33** (217-222).
- 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).
- Li, Y. Y; Perera, S. P.; Crittenden, B. D. 1998. Zeolite monoliths for air separation Part 1: Manufacture and characterization. *Trnas IChemE*, **76** (921-930).
- Li, Y. Y; Perera, S. P.; Crittenden, B. D.; Bridgwater, J. 2001. The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeólita monolith. *Powder Technology*, **116** (85-96).
- 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.
- Loiola, A. R.; Andrade, J. C. R. A.; Sasaki, J. M.; Silva, L. R. D. 2012. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin as its use watersoftener. *Journal of Colloid and Interface Science* **367** (34-39).
- Luna, F. J. 2001. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, **24**, 6, (885-982).
- Luz, A. B. 1995. *Zeólitas: Propriedades e Usos industriais*. Série Tecnologia Mineral. n. 68.
- Maia, A. A. B. 2007. *Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia*, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 94p.
- Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A.; Neves, R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53** (319-324).
- Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A.; 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. 2011. *Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim amazônico com aplicações em adsorção*. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 127 p.
- Maia, A. A. B.; Neves, R. F.; Angélica, R. S. 2011. Use of industrial kaolin waste from the brazilian amazon region for synthesis of zeólita. *Clay Minerals* **46**, 327 (127-136).
- 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 em Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 148p.
- 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).
- Melo, C. R. 2009. *Síntese de zeólita 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas*. Dissertação de Mestrado, DEQ, UFSC – Santa Catarina.
- Melo, C. R. & Riella, H. G. 2010. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, **563**(40-346).
- Menezes, R. A. 2011. *Cinética de Obtenção de zeólita 5A a partir de zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Trabalho de conclusão de curso*, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. 63p.
- Moore, D.M.& Reynolds, Jr. R. C. *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*. Oxford : Oxford University Press, 332 p, 1989.
- Moraes, E. M. O & Santana, D. L. 2008. *Estudo da transformação da zeólita A em sodalita através da síntese utilizando metacaulim como precursor*. Trabalho de conclusão de curso, Engenharia Química, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará.
- Moraes, M. C. 2008. *Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do rio Capim*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências Universidade Federal do Pará.
- Moraes, C. G. 2010. *Desenvolvimento de processo para de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará.
- Moro, N. & Auras, A. P. 2006. Curso técnico de mecânica industrial - Manual de conformação mecânica II (Extrusão, Trefilação e Conformação de Chapas). Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina.
- Murat, M.; Amokrante, 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).
- Neves, C. F. C. & Schwartzman, M. M. A. M. 2005. Separação de CO<sub>2</sub> por meio da tecnologia PSA. *Química Nova*, **28** (622-628).
- Palmeira, A. A. 2005. *Curso Engenharia de produção processos de fabricação IV - Manual de processos de Extrusão*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro- RJ.

- Pavlov, M. L.; Travkina, R. A.; Basimova, R. A.; Pavlov, I. N.; Kutepov, B. I. 2009. Binder-Free syntheses of high-performance zeólitas A and X from kaolin. *Petroleum Chemistry*, **49** (36-41).
- Paz, S. P. A. 2008. *Influência dos Ânions OH, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na Síntese de zeólita A e sodalita, a partir de Rejeito Caulinítico via processo hidrotermal*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Pará. Centro de Tecnológico. 83p.
- 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**(79-583).
- Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J.C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. 2002. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology* **50** (413–423).
- Rabo, J.A. 1974. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington, American Chemical Society.
- Rocha Junior, C. A. F. 2010. *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<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup>*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia.
- 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.
- Rigo, R. T. & Pergher, S. B. C. 2009. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, **32** (21-25).
- Ruthven, D. M. & Derrah, R. I. 1975. Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **71** (2031–2044).
- Saldanha, E. 2007. *Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará.
- Sampaio, J. A.; Luz, A. B.; Lins, F. F. 2001. *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Rio de Janeiro, CETEM.
- Santana, D. L.; Saraiva, A. C. F.; Neves, R. F.; Silva, D. L. 2012. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim. *Cerâmica* **58** (238-243).
- Santos, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 1.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.
- Santos S. C. A. 2011. *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<sup>+</sup> 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.

- Shams, K. & Mirmohammadi, S. J. 2007. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **106** (268-277).
- Silva, S. P. 2001. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- Silva L. N. 2011. *Cinética da transformação hidrotermal de rejeito caulinitico em sodalita com base nos dados de DRX ex situ*. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará. 95 p.
- SIMINERAL, Sindicato das Indústrias Minerárias do Estado do Pará. 2012. *Anuário Mineral do Pará*. 1ª Edição, Belém.
- Souza, D. J. L. 2000. *Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)*. Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 116p.
- Sulaymon, A. H. & Mahdi, A. S. 1999. Spherical zeólita-binder agglomerates. *Trans IChemE*, **77** (342-350).
- Toledo, S. P.; Santos, H. S.; Santos, P. S. 2003. Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e “Ball Clays” de Santa Catarina. *Cerâmica Industrial*, **8** (19-27).
- Wight Jr, J. F. & Reed, J. S. 2002. Nonaqueous aluminum nitride extrusion: I, Die-Entry Flow behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (1681-1688).

#### 4 CAULINS AMAZÔNICOS: POSSÍVEIS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

[*Amazon kaolin: possible reference materials*]

**Suzianny Cristina Arimatéa Santos<sup>1\*</sup>**

**Carlos Augusto F. Rocha Junior<sup>1</sup>**

**Liliane Nogueira da Silva<sup>1</sup>**

**Rômulo Simões Angélica<sup>1</sup>**

**Roberto de Freitas Neves<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Geociências (IG-UFPA)

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia (ITEC-UFPA)

Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, n° 1- CEP: 66075-110 - Belém, Pará.

\*scarimatea@gmail.com

#### RESUMO

Caulim é um produto originado pela ação do intemperismo de silicatos de alumínio como os feldspatos, que na região amazônica é favorecida pelo clima quente e úmido. Usado na fabricação de materiais refratários, cimentos, fármacos, catalisadores, cobertura e enchimentos de papel e outras diversas finalidades. Este trabalho objetiva a caracterização e a comparação de caulins de coberturas e *in natura* de diferentes regiões do Pará (região do Rio Capim, Jarí e Vila do Conde) de origem sedimentares com caulins utilizados como materiais de referência (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). Para a realização das caracterizações foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Análise granulométrica, Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmica Diferencial e espectroscopia de infravermelho. Os resultados mostraram como principal fase mineral em todos os caulins estudados a caulinita, com diferentes graus de “cristalinidade”. Os caulins amazônicos com alto e baixo grau de ordem estrutural apresentaram propriedades semelhantes comparando-os com os materiais de referência, no que se refere à composição química e morfologia. Por serem de origens essencialmente sedimentar, muito puros e serem encontrados em grandes quantidades apresentam um forte potencial para utilização como caulins de referência.

**Palavras-chave:** Caulim. Caulinita. Caracterização. Graus de Ordem Estrutural.

## ABSTRACT

*Kaolin is a product originated by the weathering action of aluminium silicates, such as feldspars, which in the Amazon region is favored by warm and humid climate. Used in fabrication of refractory, cement, pharmaceuticals, catalysts, paper coating and filler and other several purposes. This study aims to characterization and comparison of kaolins for paper coating and in natura from different regions in Pará ( Rio Capim, Jarí and Vila do Conde) of sedimentary origin with kaolins used as reference materials (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). The characterizations were carried out by methods of chemical, physical and mineralogical analyses: Particle size distribution, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, Differential Thermal Analysis. The results showed as main mineral phase in all kaolin studied the kaolinite, with different degrees of “crystallinity”. The amazon kaolin with a high and low degree of structural order showed similar properties compared with the reference materials, as regards chemical composition and morphology. Essentially with a sedimentary origin, very pure and found in large quantities, the kaolin studied have a great potential for utilization as kaolin reference.*

**Key-words:** *Kaolin. Kaolinite. Characterization. Degree of Structural Order.*

## INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2.400 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total [1, 2]. Pela magnitude financeira e pelo potencial mineral tem-se desenvolvido grandes pesquisas no setor.

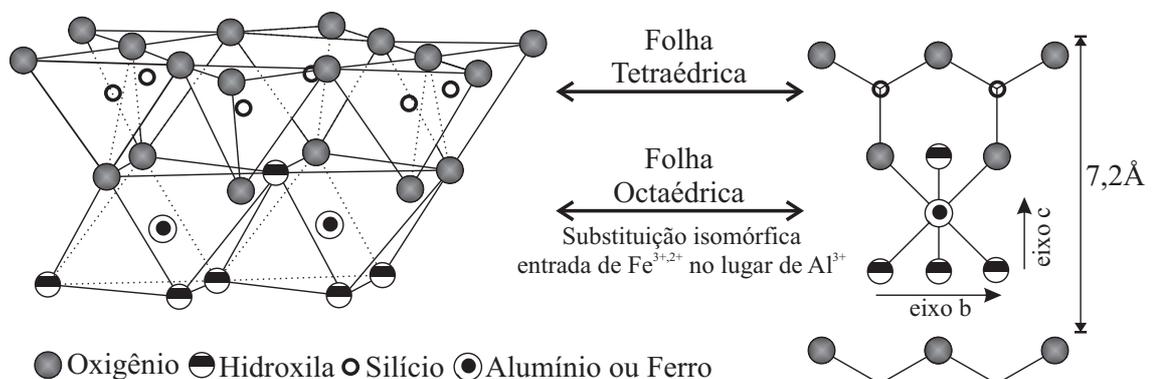
O caulim no mundo todo tem sido alvo de estudos durante anos devido a sua importância na indústria de papel e em outros seguimentos [3]. Atualmente no Brasil tem-se realizado vários trabalhos com caulins, especialmente na região Amazônica, por esta região possuir aproximadamente 97% das reservas desse mineral, situadas no Pará, Amapá e Amazonas [4]. A principal característica do caulim amazônico é sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais acessórios por se tratarem de caulins secundários sedimentares como já verificado na literatura [2-7], no entanto, a parte superior da formação argilosa encontram-se caulins primários que se formam *in situ* pela ação do intemperismo favorecido pelo clima amazônico [8].

No norte do Brasil, estados do Pará (Rio Capim) e Amapá (Rio Jari), assim como nos Estados Unidos (caulins da Geórgia), as caulinitas contidas nos caulins secundários possuem características distintas no que se refere a sua ordem ao longo do eixo “b”, podendo ser divididos como caulinitas de alto grau, médio e de baixo grau de ordem estrutural [2, 9-12]. Segundo Santos (1989) as diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica.

No Rio Jari foi verificado que a área se divide em um substrato predominantemente arenítico alterado, espesso pacote caulínico, subdividido em caulim inferior e caulim superior separado por um nível arenoso de crosta ferruginosa, horizonte bauxítico nodular, horizonte bauxítico nodular 2 e Argila de Belterra [8, 13,14]. Esse caulim, em seu topo de 8 m, é laterizado e contém uma quantidade considerável de gibbsita. O caulim próximo a laterita é fino, aproximadamente 90% menor que  $2\mu\text{m}$  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 [15, 16].

Já no Rio Capim existem dois horizontes um inferior, no qual o caulim apresenta granulometria relativamente grossa e um superior de caulim com granulometria fina. O caulim da camada fina é conhecido como caulim *soft* bem cristalizado com o tamanho de partículas variando entre 50 a 60% menor que  $2\mu\text{m}$ . Na camada superior, as partículas de caulim são mais finas e é chamado de caulim duro, *flint* ou *semi-flint* que é estéril em função do teor de ferro elevado que inviabiliza sua aplicação para cobertura de papel e tem mais de 80% com tamanho de  $2\mu\text{m}$  ou menor [10-12, 14-16].

Essas diferenças geológicas dos caulins do Rio Jari e nos caulins do Rio Capim fazem com que a caulinita, principal constituinte mineralógico do caulim, possua substituições isomórficas no sítio do alumínio do  $\text{Al}^{+3}$  pelo  $\text{Fe}^{+3,+2}$ , como verificado na Figura 1 [10,11].



**Figura 1:** Representação esquemática da estrutura da caulinita (Adaptado de [14]).

[Figure 1: Schematic representation of the structure of kaolinite (Adapted from [14]).]

Esse elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição é chamado impropriamente de “bem cristalizadas” ou “mal-cristalizadas”, respectivamente, é observada através de DRX, no qual as reflexões são nítidas e agudas nos ângulos 4,45Å; 4,35Å; 4,17Å; 4,12Å; 3,837Å; e 3,734Å para caulinitas “bem cristalizadas” e são menos intensas e se “fundem” na banda difusa de formato triangular nos ângulos 4,45Å-4,42Å para caulinitas “mal cristalizadas”. Essa verificação de nitidez ocorre no intervalo  $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$  e também podem ser analisadas pela boa resolução dos dois “triplets” (“trincas de picos”): (2,553Å; 2,521Å; 2,486Å) e (2,374Å; 2,331Å; 2,284Å) nas caulinitas “bem cristalizadas”, enquanto que na “mal-cristalizada” têm-se apenas dois “dublets” (pares de picos): (2,55Å; 2,50Å) e (2,375Å; 2,325Å) [17] Através de microscopia eletrônica de varredura também pode ser visto o grau de ordem estrutural devido à ordem de grandeza das partículas das caulinitas [3].

As diferenças de ordem estrutural da caulinita não afetam em nada a principal utilização do caulim que é na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicos e refratários. Ele também é utilizado em menor proporção em plásticos, borrachas, cimentos, diluentes de inseticidas, farmacêuticos, catalisadores, dentifrícios, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades [2, 18-20]. O que afeta sua principal utilização é a presença de uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, responsáveis pela alteração de sua cor branca original [2,20].

O caulim por apresentar composição teórica percentual de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,5% de  $SiO_2$  e 14,00% de  $H_2O$  em principal constituinte, atualmente é utilizado na síntese de zeólitas por ser fonte de silício e alumínio [2, 21]. Os teores elevados de Al e Si são observados também no caulim calcinado e no rejeito do processamento do caulim e por esse fato também é utilizado em síntese de zeólitas [22-27].

No Brasil as maiores empresas produtoras de caulim estão situadas no estado do Pará, ressaltando que o caulim produzido já está beneficiado para uso na indústria de papel são: Imerys Rio Capim Caulim SA (52%), Caulim da Amazônia SA (CADAM/Vale) (24%), Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys) (19%) e outras (5%) [1, 14]. As minas da IRCC e PPSA estão localizadas no mesmo estado, na bacia do rio Capim, a mina da CADAM tem sua instalação no Estado do Amapá [14]. A indústria do caulim gera um grande volume de rejeito, constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita com pouquíssimas impurezas, o qual esta fora das especificações de caulim para cobertura de papel [14,22-24]. O caulim, o caulim calcinado e o rejeito vêm sendo utilizados como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações e estudos por vários pesquisadores da região e do país [22-43].

Apesar da importância industrial e científica, e do número de estudos realizados com os caulins amazônicos, até hoje para estes caulins não foram estabelecidos parâmetros químicos e mineralógicos confiáveis como os caulins KGa-1b e KGa-2 da Geórgia (USA) que são empregados e comercializados como referências pela *The Clay Minerals Society* no valor de US\$ 65,00 por unidade de 125 g[44].

Este artigo, que representa mais um trabalho de caracterização exaustiva dos caulins amazônicos, apresenta, os principais métodos mais utilizados na literatura para caracterização de caulins, e apresenta os resultados de Caulins (caulinitas) amazônicos (produtos-caulins de cobertura e *in natura*), comparados com caulins de referências internacionais e nacionais (KGa-1b e KGa-2, IPT-28, IPT-3 e IPT-42), com a finalidade de verificar e confirmar a possibilidade de utilização dos caulins amazônicos como material de referência de um caulim com alto e baixo grau de ordem estrutural e/ou referências químicas. Sugerindo assim, uma nova linha de exploração comercial dos mesmos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os caulins de referências utilizados foram: o IPT-28 (Argila Pará), o IPT-32 (Argila Plástica) e o IPT-42 (Argila São Simão), da região de Saracuruna, do Instituto de Pesquisa e Tecnologia (IPT); KGa-1b e KGa-2, que são referências bastante utilizadas da Georgia (EUA).

Os caulins amazônicos utilizados foram fornecidos por duas indústrias paraenses, uma localizada na região Rio Jari (CADAM S.A.), representada pelo Caulim Cobertura Rio Jari (CRJ) e as outras duas localizadas na região Rio Capim (IRCC - Imerys Rio Capim Caulim), representadas pelo Caulim Cobertura Rio Capim (CRC).

Dentre os caulins amazônicos também foram utilizados caulins não beneficiados representados pelo Caulim Duro Branco- Rio Capim (CDB), Caulim Duro Ferruginoso- Rio Capim (CDF) e o caulim coletado na praia de Vila do Conde situada no município de Barcarena, cerca de 50 Km de Belém-Pará, que foi denominado de Caulim Vila Do Conde (CVC).

### **Caracterização dos materiais**

#### **Análise Granulométrica**

Para a análise granulométrica foi utilizado o equipamento Laser Particle Sizer analysette 22 da Fritsch GmbH, com auxílio do software MaScontrol também da Fritsch GmbH para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica. As amostras estavam em granulometria inferior a 2 mm em meio aquoso. E em seguida foi gerado um gráfico com uma curva de distribuição granulométrica dos materiais.

### **Difratometria de Raios-X (DRX)**

As análises para identificação de fases minerais foram feitas por um Difrátômetro de Raios-X modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60( $\theta$ - $\theta$ ) 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  $K_{\beta}$  de Ni, detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *active length*  $2,122^{\circ}$ . Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura  $4^{\circ}$  a  $45^{\circ}$   $2\theta$ , 40 kV, 30 mA, passo  $0,02^{\circ}$  em  $2\theta$  e tempo/passo de 30 s, fenda divergente  $1/4^{\circ}$  e anti-espalhamento  $1/2^{\circ}$ , 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'PertHighScore versão 2.1b, consultando o banco de dados PDF do ICDD.

### **Cálculo do Grau de Ordem estrutural da Caulinita**

A ordem estrutural das caulinitas foi avaliada através dos métodos dos Índices de Hinckley - IH (1963) e Stoch - IK (1974) utilizando DRX para ambos os métodos ângulos baixos de varredura de  $20^{\circ}$  a  $23^{\circ}$   $2\theta$ , 40 kV, 30 mA, passo  $0,02^{\circ}$  em  $2\theta$  e tempo/passo de 30 s.

### **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)**

As análises químicas foram feitas através de fluorescência de raios X (FRX) em aparelho de espectrômetro sequencial *Axios Minerals* e tubo de raios-X cerâmico com ânodo de Rh de 2,4 kW da PANalytical. A aquisição dos dados foram feitas com o software *SuperQ Manager*, e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical. Os caulins foram fundidos com tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) até formarem um disco de vidro (material não cristalino) próprio para análise da fluorescência para a identificação dos elementos (maiores e traços).

### **Espectroscopia de Infravermelho (EIV)**

As análises espectroscopia de infravermelho com um espectrofotômetro Thermoelectron Corporation, modelo IR 200, com transformada Fourier, na região 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras, produzidas com mistura de amostra e KBr, na proporção 1:200 (m/m). Os picos foram obtidos através do programa OMNIC.

### **Análise Termodiferencial-termogravimétrica (DTA)**

As análises térmicas diferencial (DTA) foi realizada em equipamento modelo *PL ThermalSciences* analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltd, equipado com um programador de temperatura e uma microbalança eletrônica permite a realização simultânea de DTA. O cadinho utilizado para as amostras de caulins foi o de alumina com cerca de 16 mg de amostra com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1100 °C, e velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera estática.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram obtidas pelo microscópio Zeiss modelo LEO 1430. As amostras foram posta em um porta-amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e em seguida foram levadas a metalização com uma película de platina de espessura media 15 nm feita em equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

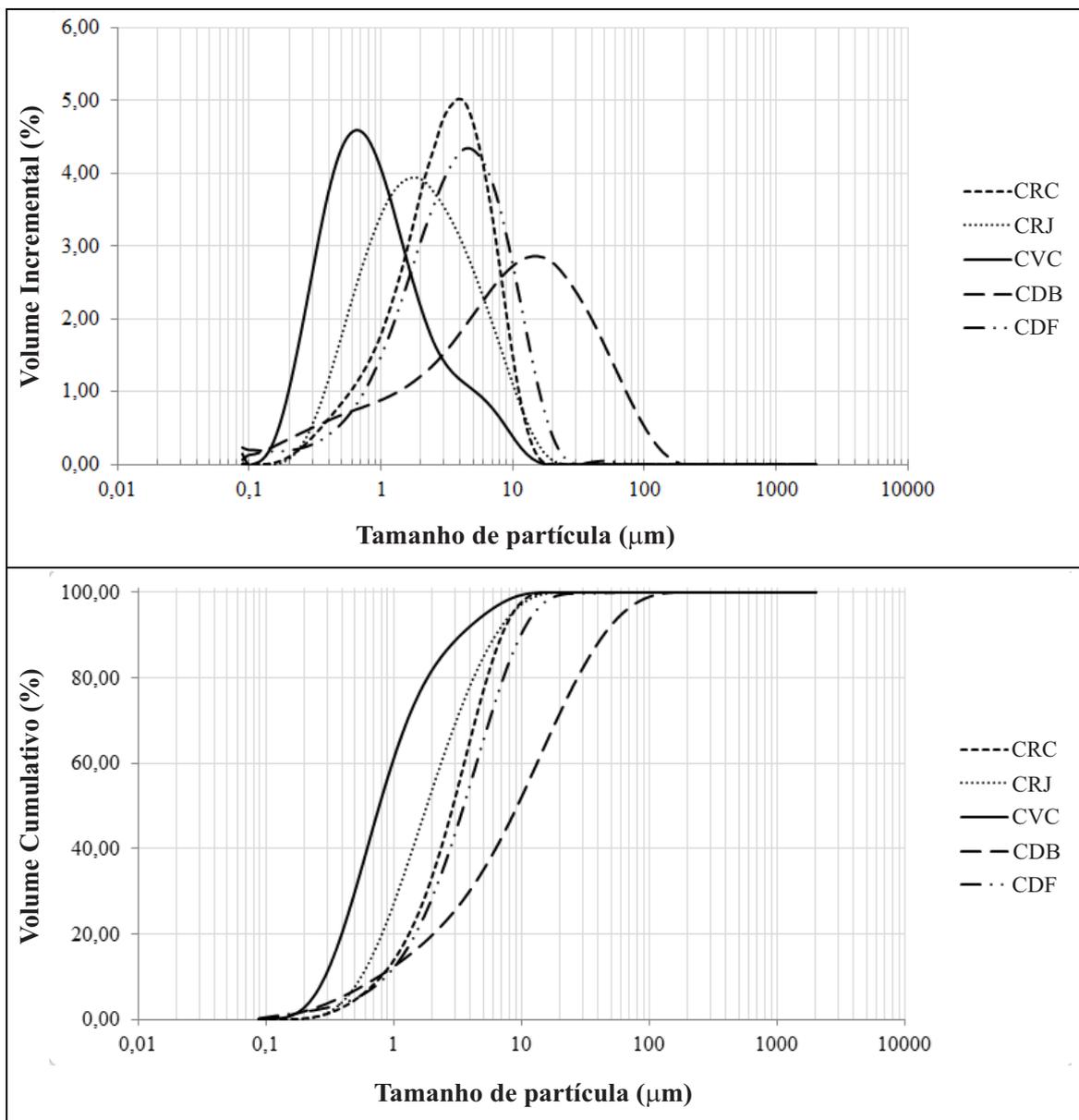
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As análises granulométricas dos caulins amazônicos e de referência estão apresentadas nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Dentre os caulins estudados apenas quatro tipos apresentam características bimodais sendo estes CVC, CDB, KGa-1b e IPT-28 que podem ser atribuídas a aglomeração de partículas maiores e menores do material caulinítico como verificado nas análises de MEV das Figuras 9 e 10.

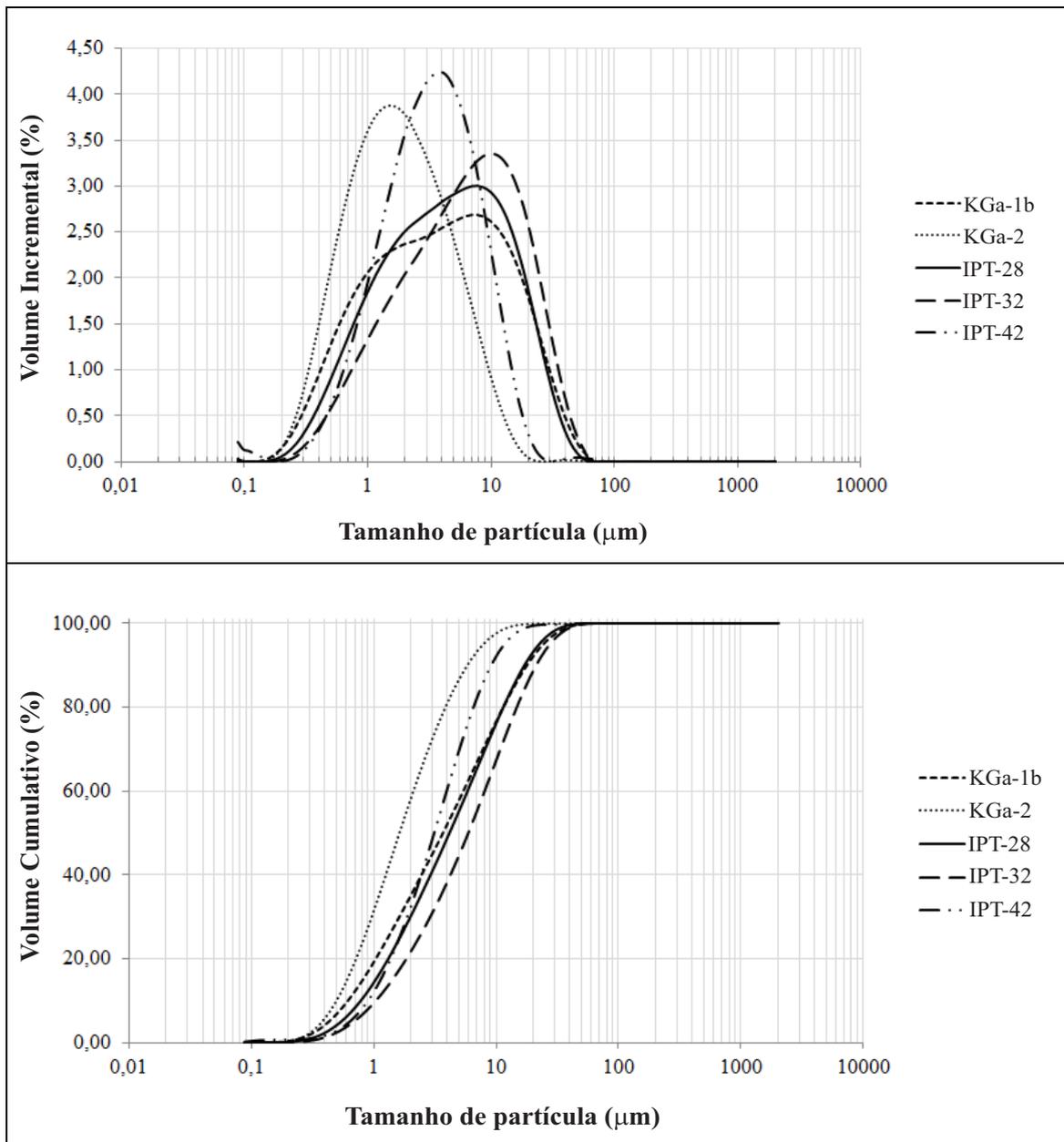
Os caulins CDB, KGa-1b, IPT-28 e IPT-32 mostraram características bastantes heterogêneas apresentando uma ampla faixa de granulometria variando de 0,1-100  $\mu\text{m}$ ,

aproximadamente, como verificado nas Figuras 2 e 3. Nestas também se observa que o caulim amazônico apresenta uma maior concentração de partículas nas faixas de maiores diâmetros, enquanto que os caulins de referência apresentam uma uniformidade ao longo da sua variação granulométrica.

Vale ressaltar que o caulim amazônico CVC dentre todos os caulins estudados foi o único que apresentou mais de 80% de suas partículas abaixo de  $2\mu\text{m}$  o que configura este como excelente matéria-prima para cobertura de papel, uma vez que Santos (1989) afirma que para esta utilização o caulim deve apresentar de 75-95% de suas partículas menores que  $2\mu\text{m}$ .

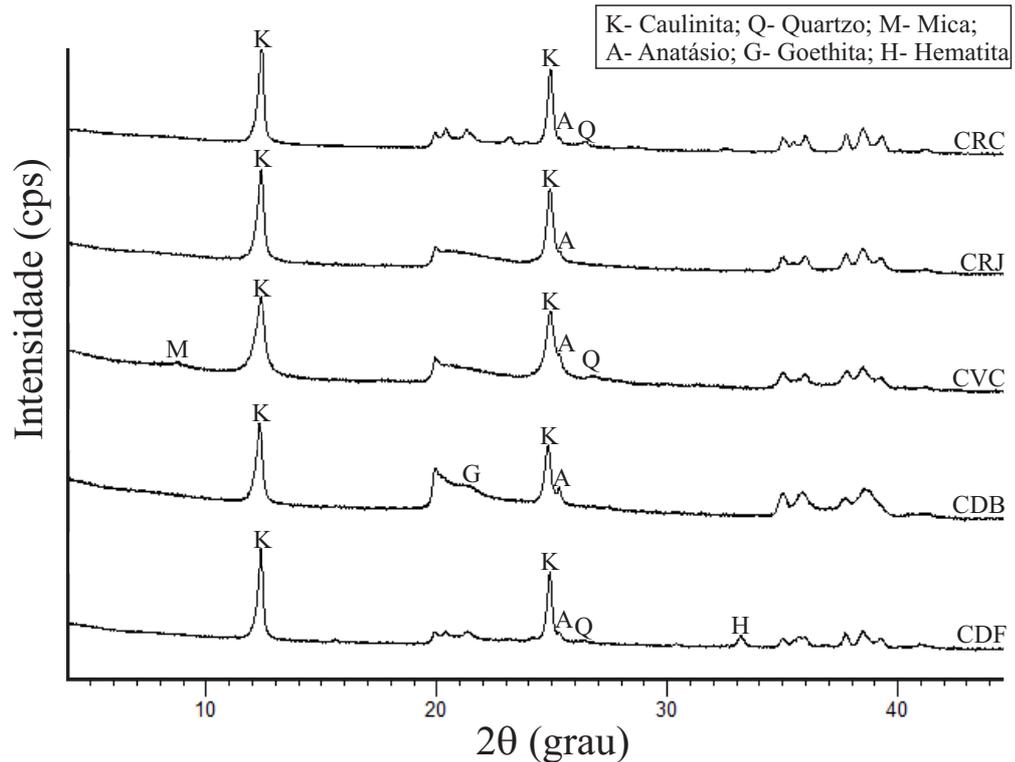


**Figura 2-** Curvas de distribuição granulométrica dos Caulins Amazônicos.  
 [Figure 2 - Particle size distribution curves of kaolins Amazon.]



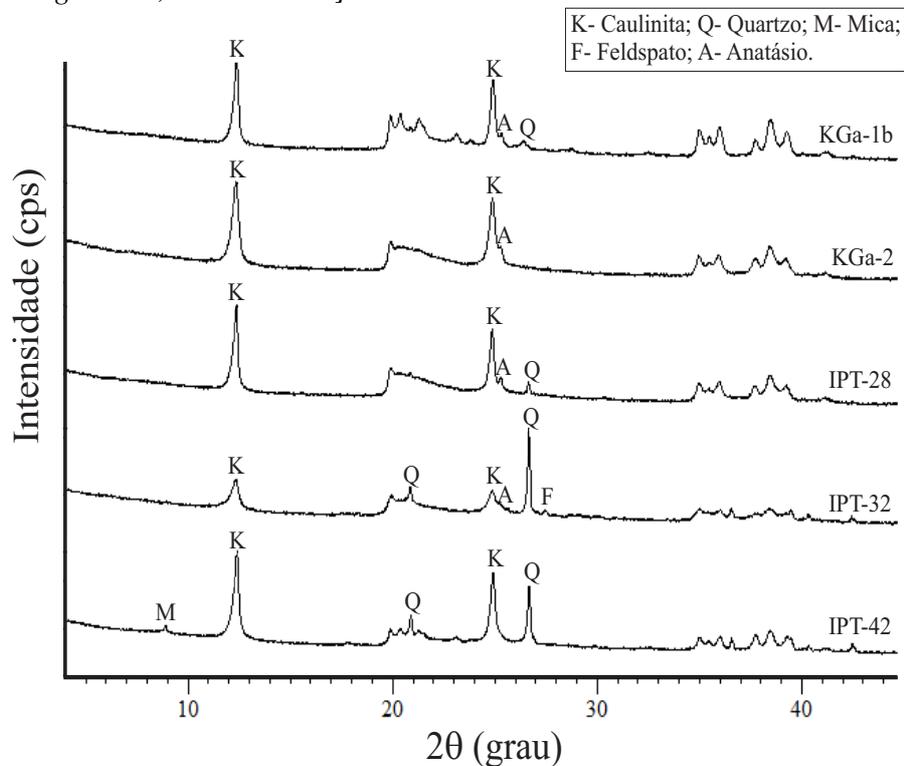
**Figura 3-** Curvas de distribuição granulométrica dos Caulins de Referência.  
 [Figure 3 -Particle size distribution curves of kaolins Reference.]

A composição mineralógica dos caulins de referências e dos caulins amazônicos podem ser observadas através dos difratogramas de raios X das Figuras 4 e 5. Os caulins em estudos são classificados como caulins secundários, pois se formam pela sedimentação de materiais transportados por correntes de água doce, e podem apresentar pequenas concentrações de quartzo, mica, assim como contaminação de óxidos de ferro e titânio [45].



**Figura 4** - Difratomogramas dos caulins amazônicos; K: caulinita, A: anatócio, Q: quartzo, M: mica, G: goethita, H: hematita.

[*Figure 4 - diffraction patterns of the Amazon kaolin, K: kaolinite, A: anatase, Q: quartz, M: mica, G: goethite, H: hematite.*]



**Figura 5** - Difratomogramas dos caulins de referências; K: caulinita, A: anatócio, Q: quartzo, M: mica, F: feldspato.

[*Figure 5 - diffraction patterns of the kaolins of references; K: kaolinite, A: anatase, Q: quartz, M: mica, F: feldspar.*]

Os resultados da difração de raios X demonstram que as amostras apresentam como mineral predominante o argilomineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_{10}$ ), no qual suas principais distâncias basais são de 7,14 Å, em (001) e 3,57 Å, em (002) estão presentes. Esses materiais também apresentam baixos teores de quartzo e anatásio, representados pelo pico principal de baixa intensidade em 3,34Å e em 3,52Å, respectivamente. As amostras IPT-42 e CVC mostram reflexões em 10 Å indicando a presença do argilomineral do grupo das micas. Em duas amostras observamos ainda minerais de ferro, que normalmente são encontrados em depósitos de caulim na região amazônica [46], em CDB pico de goethita e em CDF pico de hematita como verificado na literatura [10].

**Tabela I** - Classe de grau de ordem estrutural da caulinita dos métodos de Hinckley e Stoch. [Table I - Class degree of structural order of kaolinite methods of Hinckley and Stoch.]

Grau de ordem estrutural	Índice de Hinckley	Índice de Stoch
Alto	0,90 – 1,15	< 0,7
Moderado	0,50 – 0,90	0,7 – 1,0
Baixo	< 0,50	> 1,0

**Tabela II** - Resultados dos cálculos dos índices de Hinckley e Stoch para os caulins amazônicos e de referências.

[Table II - Results of the calculations of rates of Hinckley and Stoch for Amazon kaolin and references.]

Amostras	Índices de Hinckley	Grau de ordenamento	Índice de Stoch	Grau de Ordenamento
CRC	1,0697	Alto	0,8095	Moderado
CRJ	0,2931	Baixo	1,3158	Baixo
CVC	0,1556	Baixo	1,4468	Baixo
CDB	0,2467	Baixo	1,4416	Baixo
CDF	1,12	Alto	0,9800	Moderado
KGa-1b	0,9153	Alto	0,9487	Moderado
KGa-2	0,1733	Baixo	1,2533	Baixo
IPT-28	0,2432	Baixo	1,2192	Baixo
IPT-32	0,2381	Baixo	1,3571	Baixo
IPT-42	0,8769	Moderado	1,0161	Baixo

Na Tabela II estão apresentados os resultados do grau de ordem estrutural dos caulins amazônicos e dos caulins de referências, respectivamente. De acordo com a Tabela II, os valores de todos os índices determinados sugerem a presença dominante de caulinitas com baixo grau de ordem estrutural, para ambos os índices utilizados que obedecem a literatura (Tabela I) [11, 47, 48], o que é demonstrado também pela baixa clareza da separação dos picos do triplete da caulinita como verificado nas Figuras 2 e 3 nos ângulos de 18 a 23° [2 $\theta$ ]. Entretanto, para o índice de Hinckley os caulins CRC, CDF e KGa-1b são considerados como caulins de alto grau de ordem estrutural e o IPT-42 de grau moderado. Já em relação ao Índice

de Stoch CRC, CDF e KGa -1b são considerados como caulins de moderado grau de ordem estrutural e o IPT-42 de baixo grau de ordem estrutural.

Os resultados da análise química e da perda ao fogo dos caulins amazônicos e de referências são apresentados na Tabela III e IV, respectivamente. Os valores destas tabelas mostram que sílica e alumina são predominantes nestes materiais, compondo em média 81,78% das amostras, que em sua maioria corresponde ao argilo mineral caulinita como confirmado por DRX, contudo, parte dos altos valores de sílica (acima do teórico da caulinita) correspondem também ao mineral de quartzo encontrado na maioria das amostras. Quanto à perda ao fogo todas as amostras apresentaram valores próximos aos valores da caulinita teórica. Os caulins CRC e KGa-1b apresentaram teores de  $Fe_2O_3$  e  $TiO_2$  abaixo dos teores médios normalmente encontrados nos demais caulins (Tabela III e IV).

Verificou-se que para os caulins amazônicos apenas os caulins CVC e CDF apresentam valores elevados de impureza (Fe + Ti) 4,57% e 9,61%, respectivamente, que corresponde à presença de minerais acessórios como anatásio e hematita que estão presentes nesses caulins como já verificado na literatura [10].

**Tabela III** - Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins amazônicos.

[**Table III** - Results of the chemical analysis by fluorescence spectrometry of the X-ray Amazon kaolin.]

Óxidos	CRC	CRJ	CVC	CDB	CDF	Caulinita Teórica
SiO <sub>2</sub>	46,9	45,58	45,40	45,06	42,24	46,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,44	36,54	35,04	36,96	34,55	39,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	1,87	2,69	0,86	7,34	-
TiO <sub>2</sub>	0,69	1,00	1,88	2,28	2,27	-
CaO	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,35	0,21	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	0,53	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	0,01	-	0,03	0,21	0,16	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,15	0,17	0,05	0,22	-
CuO	-	0,17	-	-	-	-
MgO	-	-	0,10	-	-	-
Outros	0,03	0,03	0,10	-	-	-
PF	14,25	14,31	13,94	14,58	13,22	13,96
Total	100	100	100	100	100	100

- = Não detectado pela FRX; PF: Perda ao Fogo.

**Tabela IV** - Resultado da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X dos caulins de referência.

[*Table IV - Results of the chemical analysis by fluorescence spectrometry of the X-ray kaolin reference.*]

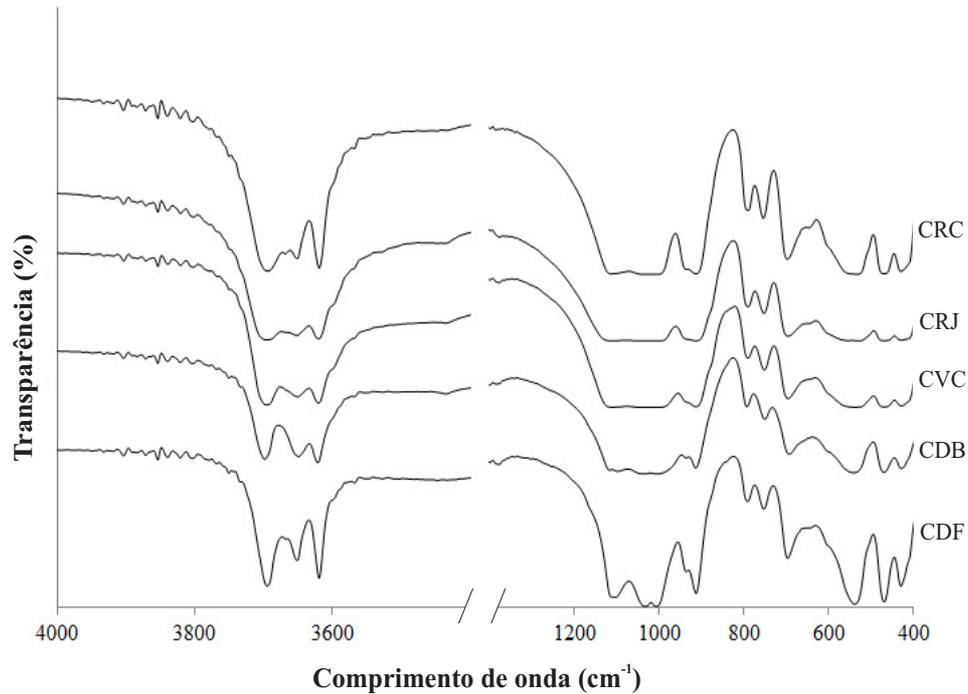
Óxidos	KGa-1b	KGa-2	IPT-28	IPT-32	IPT-42	Caulinita Teórica
SiO <sub>2</sub>	46,58	44,69	46,42	52,72	52,04	46,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,32	37,10	36,39	27,07	31,74	39,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	1,12	0,76	3,46	1,02	-
TiO <sub>2</sub>	1,44	1,97	1,93	1,48	0,84	-
CaO	-	-	0,09	0,24	0,02	-
BaO	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	0,29	0,40	0,34	1,32	0,76	-
K <sub>2</sub> O	-	0,05	-	0,67	0,39	-
ZrO <sub>2</sub>	0,04	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,06	0,17	0,13	0,07	-
CuO	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	0,28	0,2	-
Outros	-	0,01	-	0,03	0,02	-
PF	14,09	14,60	13,90	12,60	12,90	13,96
Total	100	100	100	100	100	100

- = Não detectado pela FRX; PF: Perda ao Fogo.

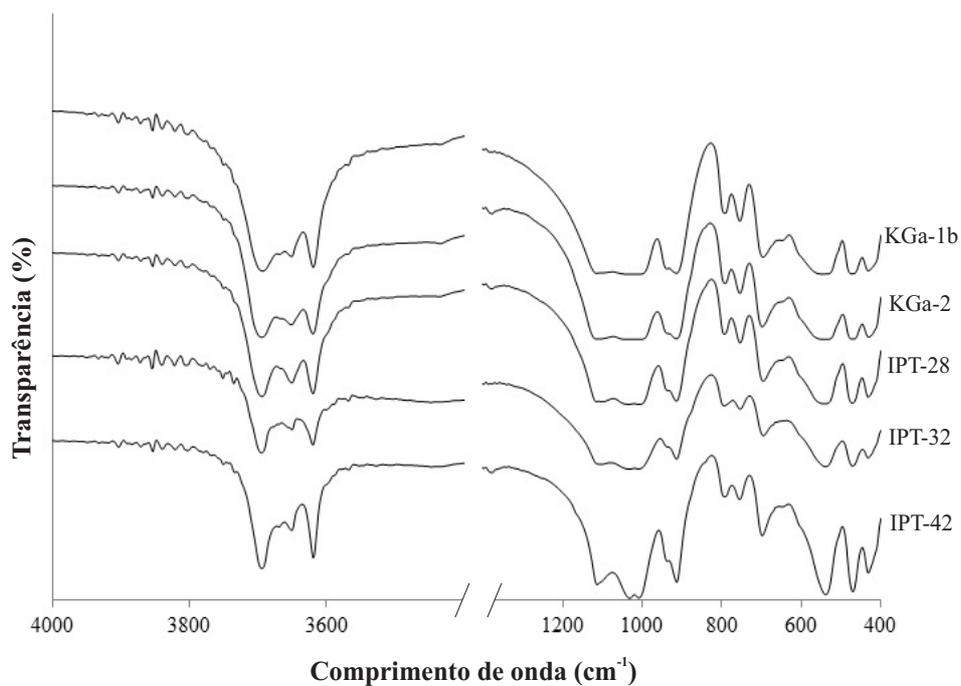
Os resultados da análise dos caulins amazônicos e de referências por espectroscopia vibracional na região do infravermelho estão apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente, nos quais mostram bandas semelhantes àquelas observadas na literatura para caulinitas [14, 48]. A característica típica da caulinita é observada através de uma banda larga e intensa entre 3695 a 3619 cm<sup>-1</sup> que corresponde à vibração perpendicular e vibração paralela ao plano *ab* do OH [26]. Estas bandas estão de acordo com os caulins da região do Rio Capim relatados em literatura [10]. Todos os caulins apresentaram bandas entre 1116-1006 cm<sup>-1</sup> e que correspondem à vibração da ligação Si-O; bandas a 913 e 912 cm<sup>-1</sup> bandas de deformação da ligação Al-OH; a 752 cm<sup>-1</sup> bandas de vibração de ligação Si-O-Al; em 693, 469, 429 cm<sup>-1</sup> bandas características da ligação Si-O.

De modo geral, os perfis dos espectros vibracionais dos caulins amazônicos e dos de referências são semelhantes. A diferença entre os perfis está nas regiões próximas a 3695–3619 cm<sup>-1</sup>, onde as intensidades elevadas e alta definição das bandas correspondem a caulinita “bem cristalizada” [49, 50]. Como verificado nos caulins amazônicos CRC e CDF (Figura 6) e nos caulins de referência KGa-1b e IPT-42 (Figura 7); já as baixas intensidades e baixa resolução nessas regiões indicam caulinitas com graus de desordem ou parcialmente ordenadas em sua estrutura como no caso dos caulins amazônicos CDB, CVC e CRJ (Figura

6) e caulins de referências IPT-32, IPT 28 e KGa-2 (Figura 7) que apresentaram pelo menos uma banda das descritas na literatura que podem indicar a presença de Fe estrutural [48, 50].

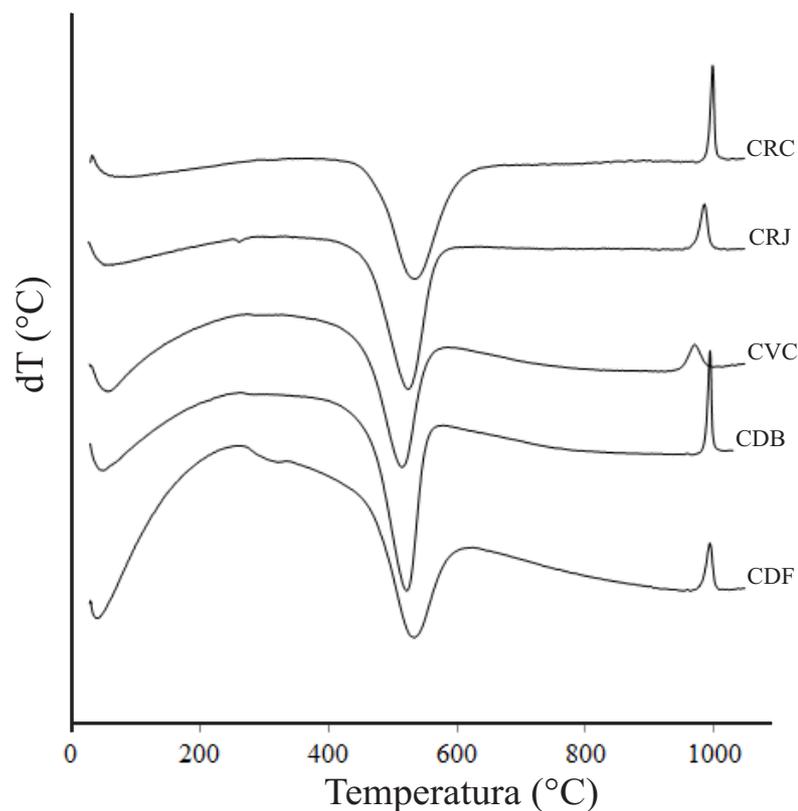


**Figura 6** - Espectro de Absorção no Infravermelho dos Caulins Amazônicos.  
*[Figure 6 - Spectrum Infrared Absorption of kaolins Amazon.]*

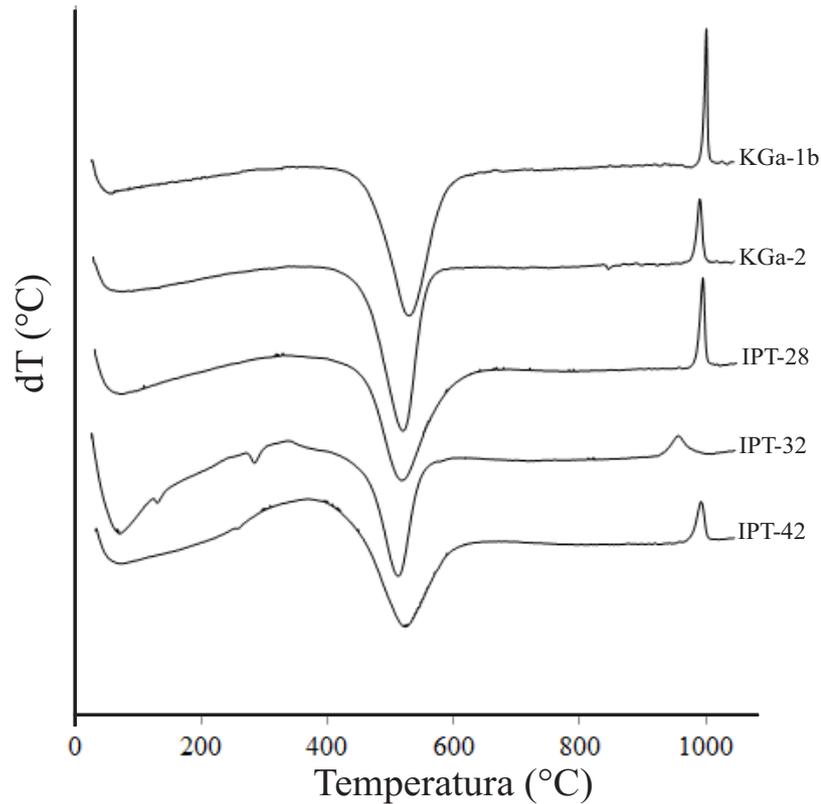


**Figura 7**- Espectro de Absorção no Infravermelho dos Caulins de Referência.  
*[Figure 7 - Infrared Absorption Spectrum of Reference kaolins.]*

Nas Figuras 8 e 9 tem-se os DTA comparativo entre os caulins amazônicos e os caulins de referência. Observa-se que em todos os casos ocorre um comportamento típico do mineral caulinita que é a presença d epico endotérmico acontecendo aproximadamente entre 430 °C a 650 °C que correspondem a desidroxilação da caulinita [3,5,14] com a intensidades máxima variando de 510 °C a 535 °C; e picos exotérmicos entre aproximadamente 970 °C a 1050 °C que correspondem a recristalização da metacaulinita para a uma fase cristalina denominada de espinélio Al:Si ou mulita [3, 10, 23, 41], os quais as intensidades variam de 957 °C a 1001 °C. Percebe-se ainda nos caulins CDF (Figura 8) e IPT-32 (Figura 9) picos de baixa intensidade endotérmicos a 315 °C e 286 °C, respectivamente, referentes à decomposição da goethita [10]. Pode-se notar também, o alargamento dos picos endotérmicos nas amostras CRC e CDF da Figura 7e KGa-1b e IPT-42 da Figura 8, este alargamento representa caulinitas que apresentam um alto grau de ordem estrutural como já observado na Tabela II e na literatura [9].

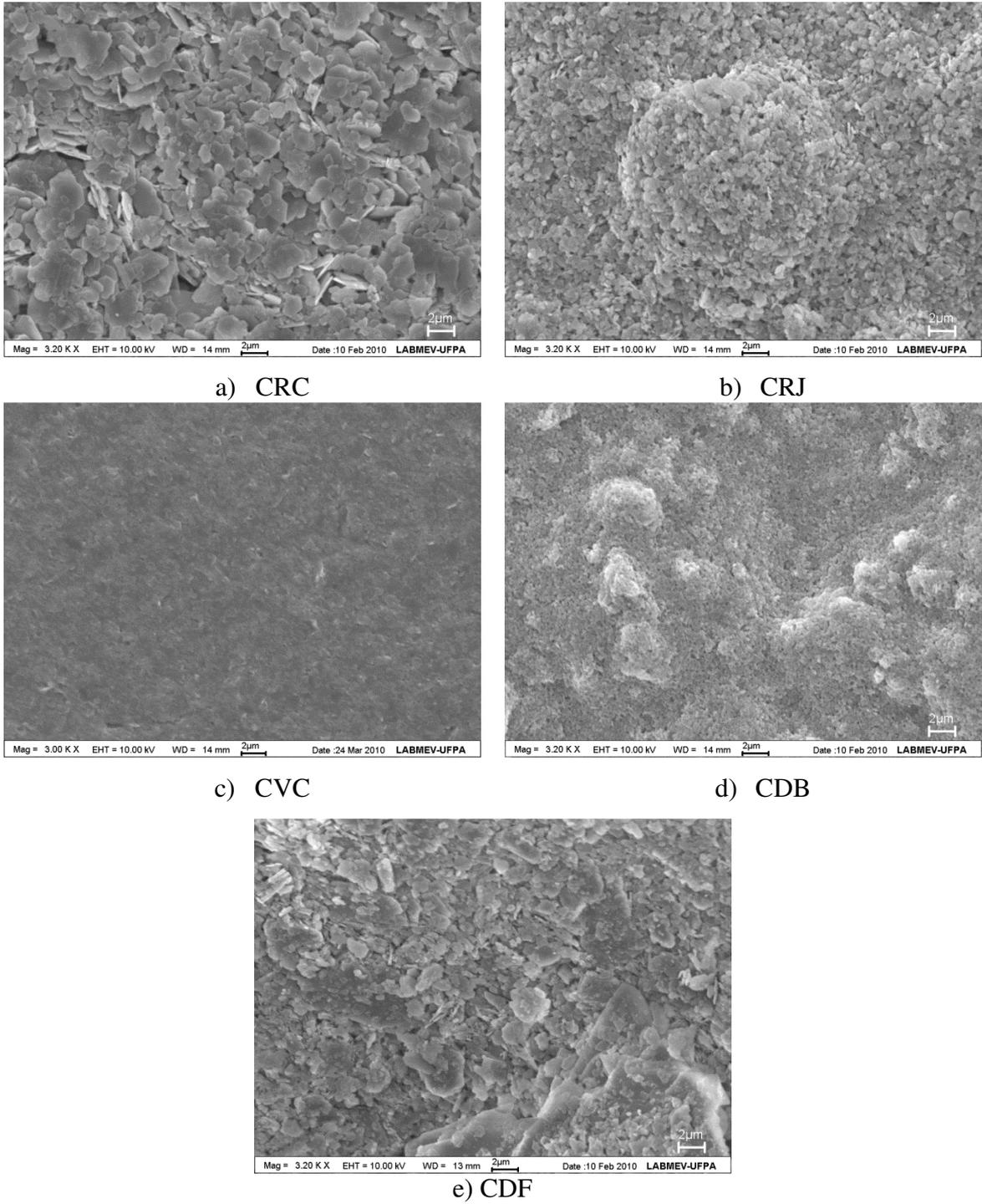


**Figura 8-** DTA comparativo entre os caulins amazônicos.  
*[Figure 8 - DTA comparison between the Amazon kaolin.]*



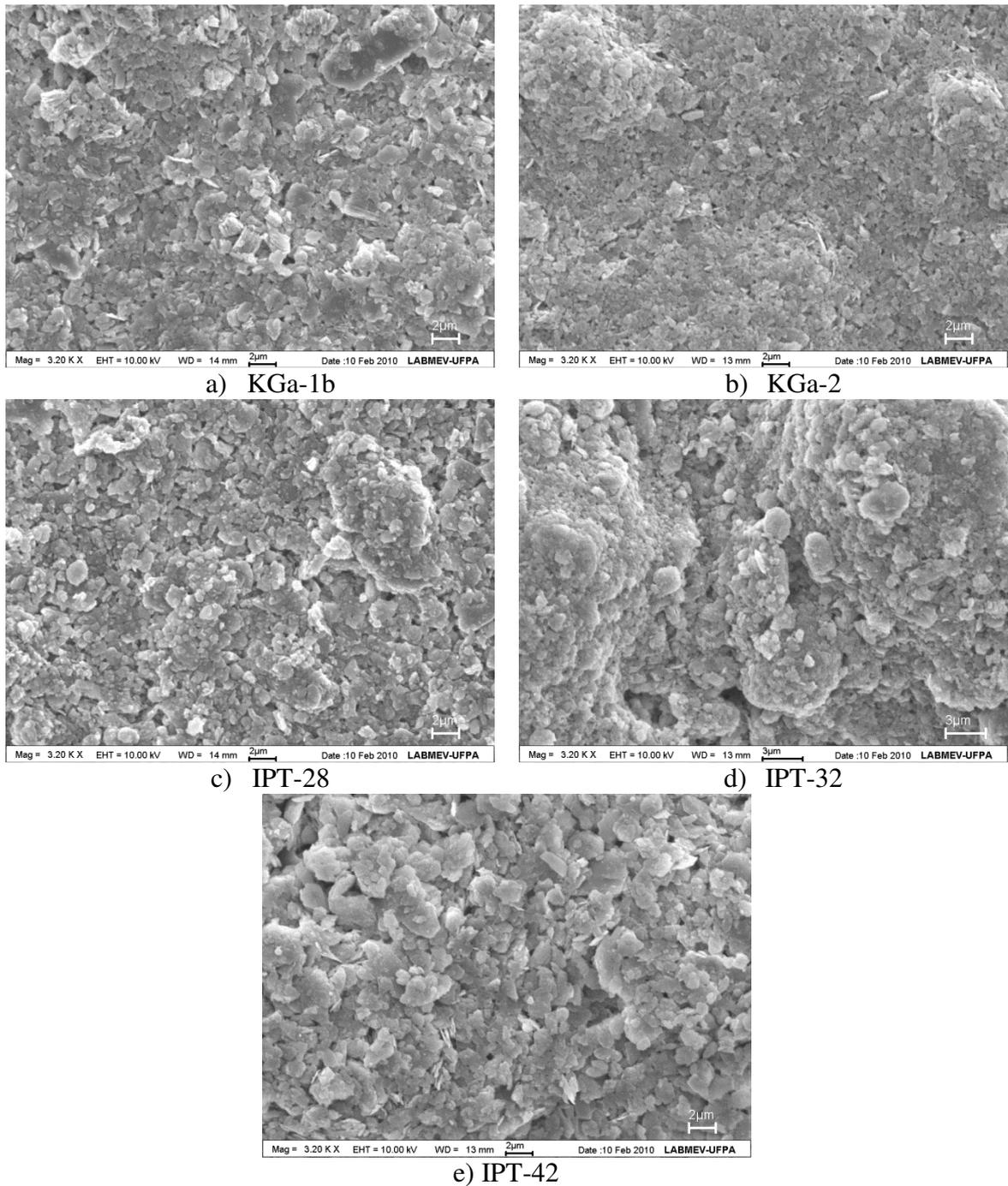
**Figura 9** -DTA comparativo entre os caulins de referência.  
 [Figure 9 - DTA comparison between the reference kaolins.]

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura dos caulins amazônicos e caulins de referências estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Nas Figuras 10(a), 10(e), 10(a) e 10(e) observa-se a morfologia típica da caulinita pseudo-hexagonal e empilhamentos tipo “booklets” com placas de espessuras variáveis e diâmetros que corresponde a uma caulinita de alto grau de ordem estrutural como relatado na literatura[3]. Nas Figuras 9(b-d) e 10(b-d) observou-se que o material constituí-se de partículas aglomeradas, sem formas definidas de perfil irregulares com espessura variável e placas mais finas com diâmetros abaixo de  $1\ \mu$  que determinam caulinitas de baixo grau de ordem estrutural [3], como já verificado na Tabela II e através das Figuras de DTA.



**Figura 10** - (a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao microscópio eletrônico de varredura dos Caulins Amazônicos.

*[Figure 10 - (a), (b), (c), (d) and (e) are the pictures of scanning electron microscopy Amazon kaolin.]*



**Figura 111** - (a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao microscópico eletrônico de varredura dos Caulins de referência.

[*Figure 11* - (a), (b), (c), (d) and (e) are the pictures of scanning electron microscopy kaolin reference.]

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que os caulins amazônicos (Região Rio Capim e Região Rio Jarí) são essencialmente cauliniticos com basicamente ausência de quartzo e anatásio como pode ser constatado pelo pico principal do quartzo (3,34

Å) e em 3,52 Å anatásio, ambos de baixíssima intensidade em todos os difratogramas, bem como pelas análises das micrografias eletrônicas de varredura. No que diz respeito aos caulins utilizados como materiais de referencia observou-se três tipos de materiais, um grupo de materiais com a presença significativa de quartzo (pico intenso a 3,34 Å) IPT-28, IPT-32 e IPT-42, outro grupo com ausência de quartzo KGa-2 e o caulim KGa-1b com a presença de quartzo em nível equivalentes aos amazônicos, sob o MEV também observa-se que os mesmos são essencialmente caulíníticos e de morfologia típica pseudo-hexagonal e de diâmetros que correspondem a uma caulinita de alto grau de ordem estrutural, grau moderado e baixo grau de ordem estrutural como comprovado pelos cálculos dos Índices de Hinckley e Stoch.

Sob o ponto de vista de composição química no que se refere a Fe e Ti (Fe+Ti) verifica-se que para os caulins amazônicos apenas os caulins CVC e CDF apresentam valores elevados de impureza 4,57% e 9,61%, respectivamente, que pode ser atribuído ao processo de tratamento a que foram submetidos, eliminação apenas da fração maior que 325 Tyler (44 µm de abertura de malha), este valor elevado também foi observado no caulim de referencia IPT-32 (4,94%).

Os valores de Na e K baixos para os caulins da região amazônica bem como os de referência estão de acordo com o seu tipo de formação sedimentar com exceção do caulim IPT-32 que apresentou aproximadamente 2% dos óxidos de Na e K, sugerindo que o mesmo seja possivelmente de origem residual como comprovado pela presença de feldspato na difração de raios-X.

Portanto, os caulins amazônicos podem servir de referências química e mineralógica como caulim de alto grau ordem estrutural e caulim de baixo grau de ordem estrutural, contudo, torna-se necessário que laboratórios com certificação ou instituições invistam tecnologia que os garantam como caulins referências.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), onde este trabalho foi desenvolvido e ao Instituto de Geociências (IG) pelo suporte laboratorial para a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001452.pdf>> Acesso em: 20 de Agosto 2012.
- [2] SIMINERAL. Sindicato das Indústrias Minerárias do Estado do Pará. Disponível em: <<http://simineral.org.br/mineracao/?id=5>> Acesso em: 20 de Agosto 2012.
- [3] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Ed, vol. 1, São Paulo: Edgar Blücher, 397p. (1989).
- [4] G. L. S. Sena; A. C. Mártires, *Caulim. Sumário Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (2007).
- [5] R. E. Grim, *Applied Clay Mineralogy (International Series in the Earth Planetary Sciences)*, McGraw Hill, New York, 422p. (1962).
- [6] D. M. Moore, R. C. Reynolds Jr, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, New York: Oxford University Press, p (1989).
- [7] A. B. Luz, A. R. Campos, E. A. Carvalho, L. C. Bertolino, “Rochas & Minerais: usos e especificações”, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1995) 231-262.
- [8] C. R. Montes, A. J. Melfi, A. Carvalho, A. C. V. Coelho, M. L. L. Formoso, *Clays and Clay Minerals* **50**, (2002) 494-503.
- [9] R. J. Pruett, H. L. Webb, *Clays and Clay Minerals* **41**, (1993) 514-519.
- [10] B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. de Castro, R. F. Neves, *Cerâmica* **49**, (2003) 237-244.
- [11] B. S. Carneiro, “O Caulim duro da região do Rio Capim, Pará – mineralogia, geoquímica e avaliação das propriedades cerâmicas”, Diss. Mest. em Geol. E Petro, UFPA, Belém (2003) 194p.
- [12] D. J. L. Souza, “Caracterização geológica, mineralógica e física do caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)”, Diss. Mest. Em Geol. E Petro, UFPA, Belém (2000) 116p.
- [13] B. Kotschoubey, A. L. S. Duarte, W. Truckenbrodt. *Revista Brasileira de Geociências* **29**, (1999) 331- 338.
- [14] A. A. B. Maia, “Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e sodalita a partir de rejeito de caulim da Amazônia com aplicação em adsorção”, Tese de Doutorado em Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 148 p. (2011).
- [15] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam, Elsevier (2007).
- [16] H. H. Murray, C.A. Alves, C.H. Bastos, *Clay Minerals* **42**, (2007) 145-151.
- [17] S. P. Toledo, H. S. Santos, P. S. Santos, *Cerâmica Industria*, **8**, (2003) 4.
- [19] C. M. Bristow, *Industrial Minerals* **238**, (1987) 45-59.
- [20] S. P. Silva. *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), (2001).
- [21] K. Cornelis, B. Dutrow, *Mineral Science*, John Wiley & Sons, USA, p (2007).
- [22] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **53**, 327 (2007) 319-324.
- [23] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **54**, (2008) 345-350.
- [24] A. A. B. Maia, “Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente”, Diss. Mest. em Engenharia Química, UFPA, Belém (2007) 93p.
- [25] E. Saldanha, “Síntese e caracterização da analcima a partir do rejeito de caulim e aplicação como adsorvente”, Diss. Mest. em Engenharia Química, UFPA, Belém (2006) 131 p.

- [26] S. P. A. Paz, R. S. Angélica, R. F. Neves. *Química Nova***33**, (2010) 579-583.
- [27] D. L. Santana, A. C. F. Saraiva, R. F. Neves, D. L. Silva, *Cerâmica* **58**, (2012) 238-243.
- [28] S. C. A. Santos, C. A. F. Rocha Junior, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Anais 54º Cong. Bras. Ceram., Foz do Iguaçu, PR (2010)* 104.
- [29] M. S. Barata, “Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas)”, Tese de Doutorado em Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 396p. (2007).
- [30] M. S. Barata, “Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim”. Diss. Mest. em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (1998) 165 p.
- [31] M. S. Barata, D. C. C. Dal Molin. *Ambiente Construído***2**, (2002) 69-78.
- [32] S. M. P. Flores, “Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria”, Diss. Mest. em Geoq. e Petro, UFPA, Belém (2000) 191p.
- [33] M. C. Martelli, “Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins da região do Rio Capim e do Rio Jarí – Brasil”, Tese de Doutorado em Geoquímica e petrológica, Universidade Federal do Pará, Belém, 148 p. (2006).
- [34] I. R. Wilson, H. S. Santos, P. S. Santos, *Cerâmica* **44**, (1998) 287-288.
- [35] P. S. Santos, *Clay Minerals* **28**, (1993) 539.
- [36] R. A. C. Mártires. *Caulim - Balanço Mineral Brasileiro*, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), (2010).
- [37] F. A. N. G. Da Silva, F. M. S. Garrido, M. E. Medeiros, J. A. Sampaio, A. B. Da Luz, L. S. Mello, F. T. Da Silva. *Química Nova*, **34** (2011) 262-267.
- [38] M. V. Gerotto, S. S. Cabo, M. D. M. Innocentini<sup>1</sup>, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* **46**, (2000) 200-209.
- [39] M. S. Barata, R. S. Angélica, *Cerâmica* **58**, (2012) 36-42.
- [40] E. A. Carvalho, S. L. M. D. Almeida, “Caulim e carbonato de cálcio: Competição na indústria de papel”, *Estudos e Documentos, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1997)* 41.
- [41] G. W. Brindley, D. L. Gibbon, *Science* **162**, (1968) 1390- 1391.
- [42] BNDES. Banco Nacional do desenvolvimento. Disponível em: <[http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/cohendimento/bnset/caulim.pdf](http://www.bndespar.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/cohendimento/bnset/caulim.pdf)> Acesso em: 20 de Agosto 2012.
- [43] SIMINERAL. Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará. Disponível em: <<http://www.simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>> Acesso em: 20 de Agosto 2012.
- [44] The Clay Minerals Society. Disponível em: <<https://cms.clays.org/sourceclayproforma.html>> Acesso em: 30 de Agosto 2012.
- [45] A. B. Luz, E. C. Damasceno, “Caulim: um mineral industrial importante”, *CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1994)* 4.
- [46] M.L. Costa, D.J.L. Sousa, R.S. Angélica, “The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern amazon. *Journal of South American Earth Sciences***27**, (2009) 219-234.
- [47] D. A. Ishida, “Caracterização e gênese de solos e de depósitos de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira - AM”, Tese de Doutorado em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo, São Paulo (2010) 192p.
- [48] A. A. B. Maia, R. F. Neves, R. S. Angélica, *Clay Minerals***46**, (2011) 127-136.
- [49] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvivilis, E. Badogiannis, *Applied Clay Science* **20**, (2001) 73-80.

[50] L.Vaculíková, E.Plevová, S.Vallová, I.Koutník, ActaGeodyn. Geomater. **8**, (2011) 59-67.

## **5 EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA 4A A PARTIR DE CAULIM AMAZÔNICO COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DO ÍON AMÔNIO.**

*[Time effect in zeolite 4A synthesis from Amazon kaolin with application in adsorption of ammonium ion.]*

<sup>1</sup>**Suzianny Cristina Arimatéa Santos,**

<sup>1</sup>**Liliane Nogueira da Silva,**

<sup>1</sup>**Rômulo Simões Angélica,**

<sup>2</sup>**Roberto de Freitas Neves.**

<sup>1</sup>*Instituto de Geociências (IG-UFPA)*

<sup>2</sup>*Instituto de Tecnologia (ITEC-UFPA)*

*Universidade Federal do Pará – UFPA. Avenida Augusto Corrêa,1,CEP 66075-110,Belém-PA*

*suziannyarimatea@gmail.com*

### **RESUMO**

O emprego do caulim como fonte de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na síntese de zeólitas vem sendo utilizado em várias pesquisas. A zeólita 4A pode ser sintetizada através de processos estáticos e dinâmicos. A maioria das pesquisas concentram-se em métodos estáticos que permitem a cada síntese se obtenha quantidades pequenas de zeólita 4A em tempos que variam de 2 a 150 horas. Neste trabalho foram desenvolvidas sínteses de zeólita 4A através do método dinâmico em tempos de 30 minutos, 1, 2 e 24 horas e a verificação destas em adsorção de amônio. Verificou-se através dos DRX, FRX e MEV que o método dinâmico possibilitou a redução no tempo de síntese de 24 horas para 30 minutos sem diferenças significativas em relação a estrutura. A aplicação na adsorção de amônio para zeólitas 4A sintetizadas em tempos de 30 minutos a eficiência foi de 66,5% e para sintetizadas em tempos de 24 horas foi de 68,5%. Esses valores representam uma diferença de menos de 3%, confirmando assim que na aplicação não existe diferença significativa em sínteses realizadas a tempos de 30 minutos.

**Palavras-Chave:** Zeólita 4A. Tempo de Síntese. Adsorção.

## ABSTRACT

The use of kaolin as a source of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in zeolite synthesis has been used in several studies. The zeolite 4A can be synthesized through static and dynamic synthesis processes. Most of researches have focused on the static methods that allow each synthesis to obtain small quantities of zeolite 4A in times ranging from 2 to 150 hours of synthesis. In this study developed 4A zeolite synthesis method using dynamic time 30 minutes, 1 hour, 2 hours and 24 hours and applying these into ammonium adsorption. It was found through the XRD, XRF and SEM that the dynamic method has reduced in 24 hours synthesis time to 30 minutes with no significant differences in the structure. The application in adsorption to ammonium zeolite 4A synthesized in 30 minutes time efficiency was 66.5% and synthesized in time of 24 hours was 68.5%. These values represent a difference of less than 3%, thus confirming that the application there is no significant difference in syntheses performed at 30 minute time.

**Key-words:** Zeolite 4A. Synthesis of time. Adsorption.

## 1. Introdução

As zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares. Elas são sólidos com porosidade definida e seletividade de adsorção de moléculas devido suas dimensões e geometria [1]. Estruturalmente, são formadas por um arcabouço de tetraedros de silício e alumínio interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio [2]. Estas moléculas hospedeiras se ligam formando poros que proporcionam a entrada e saída de moléculas visitantes (cátions trocáveis e água), o que torna esse material excelentes catalisadores, trocadores iônicos e adsorventes [1].

A zeólita 4A tem uma razão Si/Al mínima (igual a 1) e alta capacidade de troca catiônica em relação a outras zeólitas, apresentando uma morfologia cúbica bem característica [3-5]. É facilmente sintetizada na forma sódica (Zeólita 4A) com o íon  $\text{Na}^+$  como cátion trocável e possui fórmula química geral  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$  [6]. A partir da zeólita sódica, por meio de troca iônica, é possível preparar outras formas catiônicas, com  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em solução aquosa, variando o tamanho do poro de 3 e 5 Å, respectivamente[7,8].

Por apresentar uma maior capacidade de troca catiônica que as demais, a zeólita sódica é de suma importância nos processos industriais, sendo utilizada nas mais diversas áreas, como: adsorvente de íons metálicos[9-11], abrandador em detergentes [12], ou para

agricultura em adsorção de nitrato de amônia ou na lixiviação dos cátions trocáveis [13,14], na adsorção de amônia, gás carbônico e H<sub>2</sub>O[15].

Importantes pesquisas vêm utilizando o caulim, *in natura* ou calcinado, como material de partida para produção de zeólita 4A por este ser uma ótima fonte de silício e alumínio de baixo custo[3,6, 16- 18]. No entanto, em algumas pesquisas, a zeólita 4A tem sido sintetizada de acordo com os manuais da IZA (*The International Zeolite Association*), a partir de soluções puras (hidrogéis). Rigo & Pergher (2009) [10], utilizaram hidrogél e caulim em seus estudos, eles compararam sínteses de zeólitas 4A em métodos estático e dinâmico e concluíram que é possível sintetizar zeólita 4A com tempos mínimos de 2,5 h com alta pureza a partir de caulim, que neste caso, o sistema dinâmico, ou seja sob agitação, é o mais indicado para obtenção de um material mais cristalino.

Vale ressaltar que as pesquisas de síntese concentram-se em métodos estáticos que permitem em cada processo de síntese obtenha-se quantidades pequenas de zeólita 4A e em tempos de sínteses que variam de 2,5 a 150 horas [6, 8,10, 19-22]. Atualmente as tecnologias desenvolvidas utilizando meio reacional dinâmico têm sido voltadas para a diminuição destes tempos [8, 10, 20, 23].

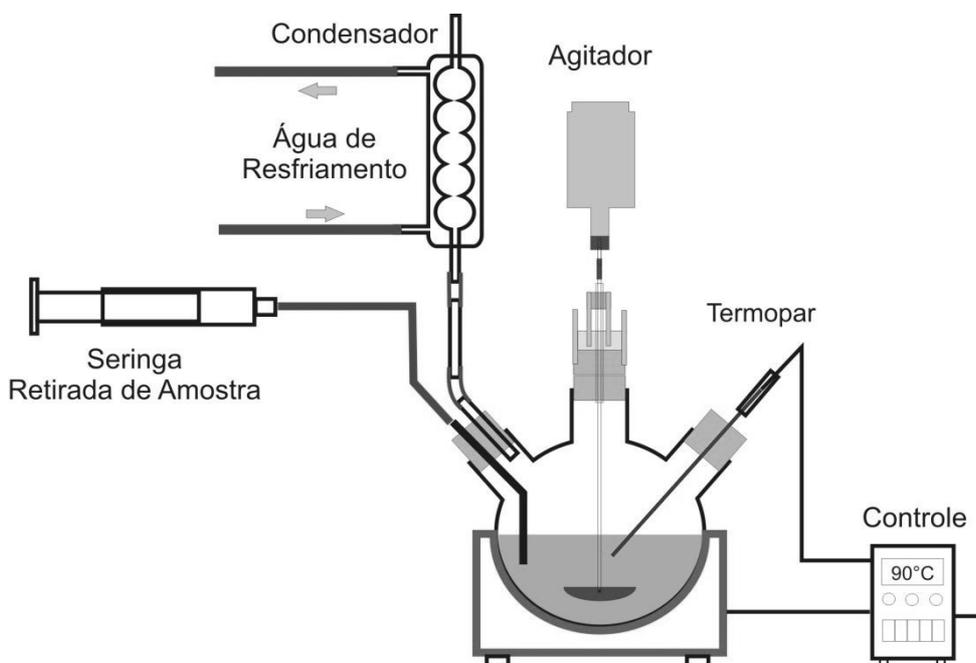
Visando a otimização no processo de síntese da zeólita 4A, este trabalho realizou um estudo no tempo de síntese a partir de caulim calcinado, objetivando a diminuição nesse tempo, com melhor rendimento na cristalização do mineral, aumentando a quantidade de massa zeolítica e aplicação da zeólita obtida em adsorção de amônio para verificar a influencia do tempo de síntese nesse processo.

## 2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foi utilizado como material de partida o mesmo caulim utilizado por Dos Santos (2013) [24], o Caulim do Rio Capim (CRC) como fonte de Alumínio e Silício, produto proveniente do processo de beneficiamento da região do Rio Capim, fornecido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A. Este material foi submetido a um processo de desagregação e peneiramento. Posteriormente tratado termicamente a 700 °C/2 h e caracterizado por DRX denominado de MRC (metacaulim Rio Capim).

A Figura 1 mostra o esquema de síntese da zeólita A que foi realizada em sistema com agitação mecânica, em um reator de vidro com capacidade de 2000 mL, aquecimento em manta e temperatura controlada à 90 °C. A composição molar do meio reacional utilizada foi de 1,26Na<sub>2</sub>O:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2SiO<sub>2</sub>:nH<sub>2</sub>O desenvolvida por Maia (2007) [6]. Foram realizados 4

experimentos variando o tempo de reação em 30 min, 1 h, 2 h e 24 h que proporcionaram ~ 600 g de produto zeolítico em cada batelada. Posteriormente, o produto de cada síntese foi filtrado, lavado e seco a 60 °C por 48 h, para análises de caracterização. As amostras foram nomeados de acordo com os tempos de reação: ZA-30M, ZA-1H, ZA-2H e ZA-24H.



**Figura 1. Sistema de síntese da zeólita A**  
 [Figure 1. System synthesis of zeolite 4A]

O material de partida e produtos de síntese foram caracterizados por técnicas de DRX, FRX e MEV. As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X modelo PANalytical X'Pert Pro MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW3050/60( $\theta$ -  $\theta$ ) 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  $k\beta$  de Ni, detector X'Celerator RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *activelength* 2,122°. Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura 4° a 45° 2 $\theta$ , 40 kV, 30 mA, passo 0,02° em 2 $\theta$  e tempo/passo 30 s, fenda divergente 1/4° e anti espalhamento 1/2°, máscara 10 mm, movimento da amostra *spinning*, com 1 rps.

As análises químicas foram feitas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) em aparelho de espectrômetro sequencial Axios Minerals e tubo de raios X cerâmico com ânodo de Rh de 2,4 kW. A aquisição dos dados foi feita com o programa SuperQ Manager, e o tratamento dos dados com o programa IQ+. Os materiais foram fundidos com

tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) até formarem um disco de vidro, próprio para análise da fluorescência e identificação de elementos maiores e traços.

As micrografias foram obtidas no microscópio Zeiss LEO 1430. As amostras foram colocadas em um porta amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e em seguida foram recobertas com película de ouro de espessura média 15 nm em equipamento Emitech K550, as imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV e registradas em alta resolução.

Após as caracterizações, os produtos de sínteses foram submetidos ao processo de troca iônica do íon amônio através de uma solução sintética de cloreto de amônio. Com a finalidade de ser verificar o tempo mínimo necessário para capacidade máxima de adsorção, foi realizado um estudo cinético do tempo de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  para uma amostra (ZA-1H), no qual utilizou-se 50 ml de solução a 100 ppm de  $\text{NH}_4^+$  em frascos de 125 ml. Em cada frasco foi adicionado 0,25 g da ZA-1H e posteriormente submetido à agitação em agitador orbital. A amostra foi coletada durante diferentes tempos, de 3 à 60 minutos, e finalmente filtrado à vácuo. O sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro portátil da HACH de modelo DR/2010 que utiliza os reagentes de Nessler. A partir desses dados, a adsorção foi realizada para as demais amostras com tempo fixo de 30 minutos. Todos os testes foram realizados em triplicata.

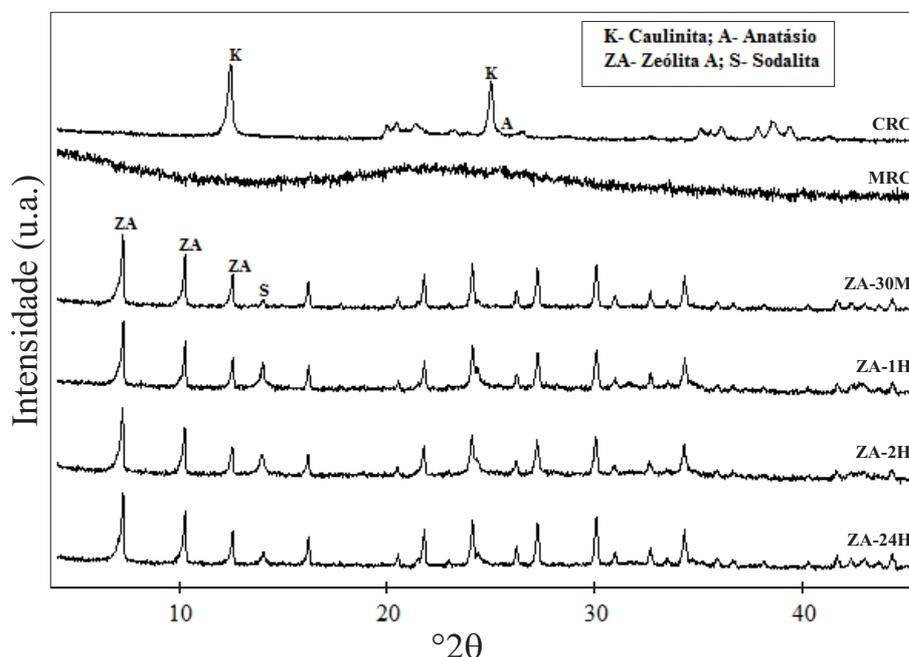
### 3. Resultados e Discussão

Observou-se que o CRC é composto, predominantemente, pelo mineral caulinita. Quimicamente apresentou maiores teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (46,90 e 37,44 %, respectivamente), e em menor concentração  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  totalizando apenas 1,41 % de impurezas. Uma caracterização mais detalhada deste caulim com DRX, análise granulometria, DTA, FRX e cálculos de cristalinidade pode ser visualizado em literatura [24].

Após o tratamento térmico do CRC, verificou-se a obtenção de um material não cristalino ao DRX (Figura 2) de alta reatividade [25].

Na Figura 2, encontram-se os resultados dos difratogramas dos produtos de síntese ZA-30M, ZA-1H, ZA-2H e ZA-24H. Para todos os produtos verifica-se a formação da zeólita 4A com elevado grau de ordem estrutural, representado por picos estreitos e intensos. As posições dos picos obtidos são característicos da zeólita 4A de acordo com a literatura [6, 26] e indexados pela ficha PDF 01-089-8015. Observa-se também em todos os produtos o pico

principal de sodalita (6,83 Å) em baixas concentrações, formada por ser uma fase termicamente mais estável que a Zeólita 4A [10].



**Figura 2. Difratomogramas do material de partida e dos produtos de síntese.**  
 [Figure 2. Difratomogramas the starting material and the synthesis products.]

Na Tabela I encontram-se os resultados das composições químicas dos produtos das sínteses. Observa-se que os teores de sódio das zeólitas sintetizadas são elevados, o que as caracterizam como zeólitas sódicas. Constatou-se, também, que as Zeólita 4A sintetizada neste trabalho apresentam baixas impurezas, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , remanescente do material de partida [24].

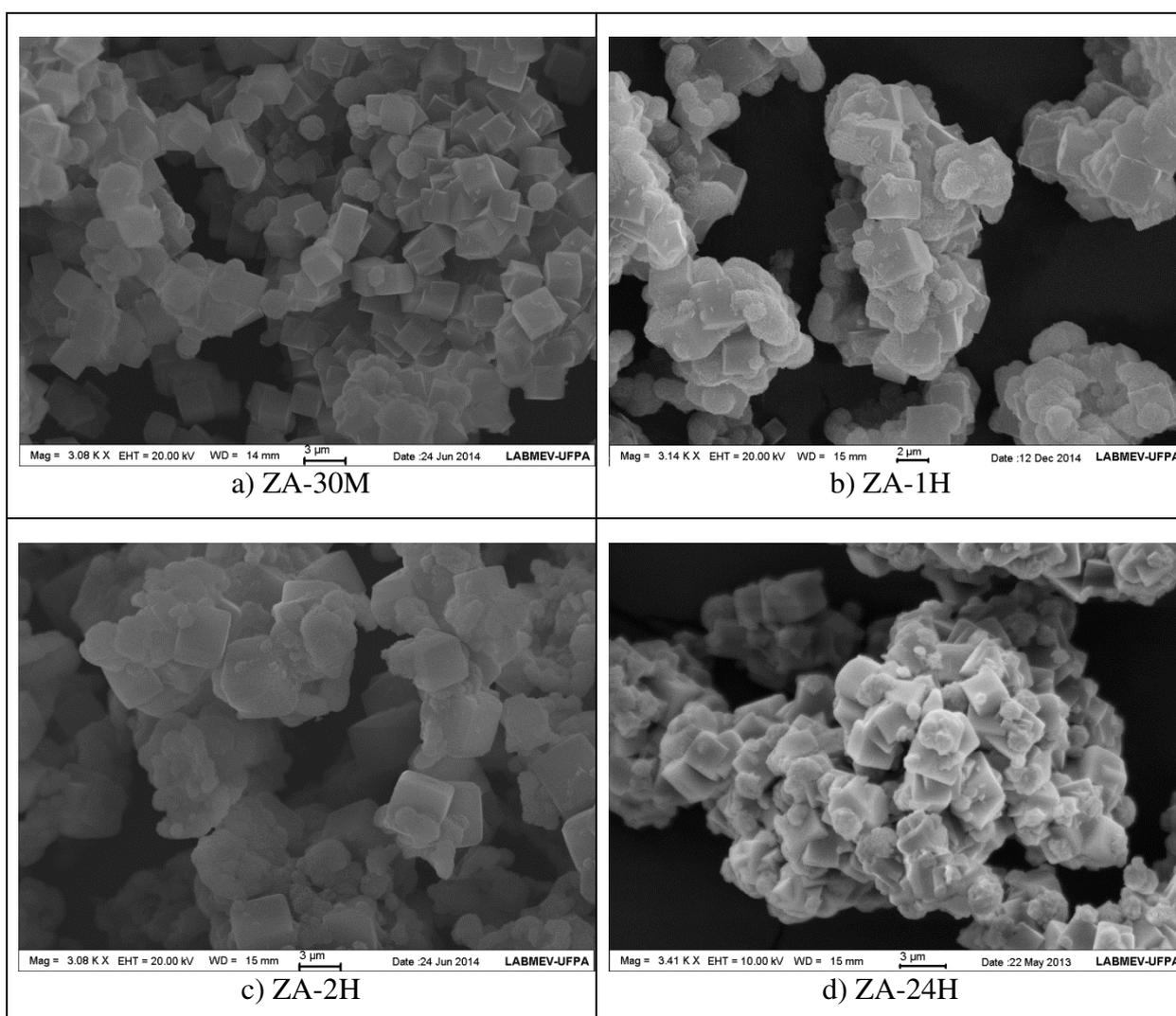
**Tabela I. Composição química do material de partida e dos produtos de síntese.**  
 [Table I. Chemical composition of starting material and product synthesis.]

Constituintes (%)	<u>Caulim</u>	<u>ZA-30M</u>	<u>ZA-1H</u>	<u>ZA-2H</u>	<u>ZA-24H</u>
$\text{SiO}_2$	46,90	34,78	34,35	34,28	33,46
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37,44	27,80	28,42	28,22	27,69
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,51	0,36	0,34	0,33	0,31
$\text{Na}_2\text{O}$	-	17,17	17,60	18,82	19,18
$\text{TiO}_2$	0,69	0,18	0,18	0,18	0,17
Outros	0,21	0,03	-	-	-
PF	14,25	19,68	19,27	18,17	19,20
Si/Al	1,208	1,206	1,165	1,171	1,165
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	-	0,479	0,496	0,531	0,555

\* PF = Perda ao fogo; - = Não detectado por FRX

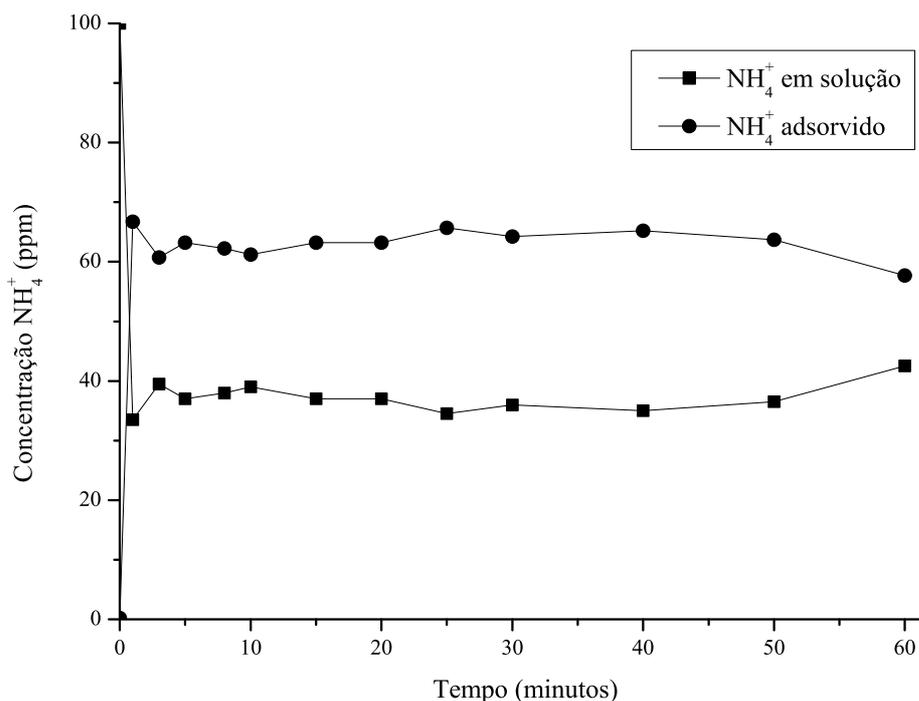
Por meio das análises químicas calculou-se a razão molar silício/alumínio (Si/Al) e a razão molar óxido de sódio/sílica ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ) das zeólitas obtidas (Tabela I). Visto que os valores teóricos para a zeólita tipo NaA são de  $\text{Si}/\text{Al} = 1,179$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,5151$ ; logo a zeólita que mais se aproxima destes valores é a amostra ZA-2H, pois apresentou valores de Si/Al e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  iguais a 1,171 e 0,531, respectivamente.

Ao MEV, nos produtos sintetizados observam-se cristais cúbicos bem formados (Figura 3), que mostram uma morfologia típica da zeólita 4A. Esses cristais apresentam-se em aglomerados com presença de uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente metacaulinita que não reagiu. Observam-se ainda, esferas de morfologia bem definida, características da sodalita, como identificada sua presença anteriormente pelo DRX.



**Figura 3. Micrografias dos produtos de síntese**  
[Figure 3. SEM micrographs of synthetic products]

Na Figura 4 verifica-se o efeito do tempo sobre a eficiência da zeólita ZA-1H como adsorvente do íon amônio. É possível observar que após 1 minuto de contato com a solução de amônio, a zeólita reduz a concentração de  $\text{NH}_4^+$  de 100 para 33,5 ppm, equivalente a uma redução de 66,5%. Até o final do contato (60 minutos) não há uma variação significativa na concentração do íon amônio, representando o equilíbrio da mistura.



**Figura 4. Curva do tempo para adsorção de  $\text{NH}_4^+$  do ZA-1H**  
 [Figure 4. Time Curve for adsorption of  $\text{NH}_4^+$  to ZA-1H]

A partir dos resultados das análises é possível calcular a percentagem do íon amônio adsorvido (%AA), definida pela seguinte equação:

$$\%AA = 100 (C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})/C_{\text{inicial}} \quad (\text{A})$$

Onde  $C_{\text{inicial}}$  e  $C_{\text{final}}$  são as concentrações de amônio inicial (antes da troca) e final (depois da troca iônica), respectivamente. Lembrando que a quantidade de  $\text{NH}_4^+$  inicial foi de 100 ppm, logo as unidades foram calculadas em mg/L. Os valores das %AA das quatro amostras estão apresentados na Tabela II. Observa-se que não há grande diferença entre os valores de amônio adsorvidos pelas zeólitas obtidas. A amostra ZA-24H foi a que apresentou o melhor %AA com 68,5 de eficiência, contudo, sua eficiência em relação a zeólita sintetizada em menos tempo(ZA-30M) foi menor que 3%. As zeólitas sintetizadas adsorveram em média 1,52 mg de  $\text{NH}_4^+$ /g de zeólita A.

**Tabela II. Resultados das trocas iônicas com amônio**  
 [Table II. Results of ion exchange with ammonium]

Zeólita	AA (%)	1g de ZA adsorve (mg de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
ZA-30M	66,5	1,58
ZA-1H	58	1,38
ZA-2H	63	1,50
ZA-24H	68,5	1,63

#### 4. Conclusão

O caulim calcinado mostrou-se excelente fonte para a síntese de zeólita 4A com alta ordem estrutural. Foi possível sintetizar ~ 600 g de zeólita 4A em todos os tempos de síntese. A zeólita sintetizada no tempo de 2 horas (ZA-2H) foi a que mais se aproximou das relações molares da zeólita teórica. No entanto, em todos os tempos de sínteses a cristalinidade das zeólitas 4A não mudou significativamente, fato este comprovando por DRX e MEV. No que diz respeito à adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> todas as zeólitas apresentaram em média de 64% de eficiência de adsorção confirmando mais uma vez que não existem diferenças significativas entre as zeólitas sintetizadas em tempos de 30 minutos ou de 1 h, 2 h e 24 h. Com isso, conclui-se que é possível sintetizar zeólita 4A em grande quantidade em tempos de 30 minutos sem prejuízo na sua estrutura cristalina e desempenho como adsorvente, já que a zeólita de 30 min apresentou a diferença de menos de 3% em eficiência na adsorção comparada com a zeólita sintetizada em 24 h.

#### 5. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado ao primeiro autor e segundo autor. Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), onde este trabalho foi desenvolvido e ao Instituto de Geociências (IG) pelo suporte laboratorial para a realização deste trabalho.

#### 6. Bibliografia

- [1] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.*, **73** (2001), 381- 394.  
 [2] A. B. Luz. “Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. *Série Tecnologia Mineral.*”, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1995). n. 68

- [3] D. W. Breck, *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. N. Yorkb(1974), Wiley.
- [4] J. Rabo, *Zeolite chemistry and catalysis*, Am. Chem. Soc. Washigton DC, EUA (1976).
- [5] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **54** (2008), 345-350.
- [6] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **53** (2007), 327 319-324.
- [7] G. Giannetto, A. Montes, G. Rodríguez, “Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones”, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela (2000).
- [8] C. R. Melo, *H. G. Riella*, *Cerâmica* **56** (2010), 340-346.
- [9] J. C. Izidoro, “Estudo sobre remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, São Paulo - SP”, Dissertação de Mestrado na área de tecnologia de nuclear- Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo (2008) 94p.
- [10] R. T. Rigo, S. B. C. Pergher, *Química Nova* **32** (2009), No 1, 21-25.
- [11] J. C. Izidoro, “Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volantes de carvão, São Paulo - SP”, Tese de Doutorado na área de tecnologia de nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo (2013) 148p.
- [12] M. Guisnet, J. P Gilson, “Introduction to Zeolite Science and Technology”. In: *Zeolites for cleaner technologies*, 3, Catalytic Science Series, Imperial College Press (2002) 1-28.
- [13] J. C. R. A. Andrade, A. R. Loiola, L. R. D. Silva, *Química Nova* **33**, No 8 (2010) 1692-1697.
- [14] J. C. R. A. Andrade, L. R. D. Silva, *Química Nova* **34**, No 9 (2011) 1562- 1568.
- [15] E. Jaramillo, M. Chandross. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 20155-20159.
- [16] L. H. Kallai, I. Lapidés. *Applied Clay Science*, **35** (2007) 99-107.
- [17] A. A. B. Maia, R. F. Neves, R. S. Angélica, *Clay Minerals* **46**, 327 (2011) 127-136.
- [18] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, L. R. D. Silva, *Journal of Colloid and Interface Science* **367** (2012) 34-39.
- [19] M. Alkan, C. Hopa, Z. Yilmz, H. Guler. *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005) 176-184.
- [20] J. Ju, C. Zeng, L. Zhang, N. Xu. *Chemical Engineering Journal* **116** (2005) 115-121.
- [21] D. L. Santana, A. C. F. Saraiva, R. F. Neves, D. L. Silva, *Cerâmica* 58 (2012) 238-243.
- [22] C. R. Nascimento, E. M. O. Sobrinho, R. B. Assis, R. F. Fagundes, L. Bieseki , S. B. C. Pergher, *Cerâmica* **60** (2014) 63-68.
- [23] W. Kim, Q. Zhang, Saito. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **33** (2000) 217-222.
- [24] S. C. A. dos Santos, C. A. F. Rocha Junior, L. N. da Silva, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Cerâmica* 59 (2013) 431-441
- [25] Kallai L. H. 2006. *Thermally Modified Clay Minerals*. *Handbook of Clay Science*. Vol.1 Elsevier Ltd.
- [26] IZA. InternationalZeoliteAssociation. Disponível em:<<http://www.iza-online.org>>

## 6. Conformação de zeólita NaA por extrusão sintetizada a partir da caulim da Amazônia [Conformation of zeolite NaA for extrusion synthesized from kaolin Amazon]

<sup>1</sup>Suzianny Cristina Arimatéa Santos,

<sup>1</sup>Liliane Nogueira da Silva,

<sup>2</sup>Bruna Lauane Sena Melo

<sup>1</sup>Rômulo Simões Angélica,

<sup>2</sup>Roberto de Freitas Neves.

<sup>1</sup>Instituto de Geociências (IG-UFPA)

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia (ITEC-UFPA)

Universidade Federal do Pará – UFPA. Avenida Augusto Corrêa,1,CEP 66075-110,Belém-PA

scarimatea@gmail.com

### RESUMO

As zeólitas NaA são sintetizadas a partir do caulim amazônico na forma de pó. Contudo, industrialmente elas são mais utilizadas conformadas por extrusão sob as formas granulares cilíndricas ou esféricas. Este trabalho realizou o processo de conformação por extrusão a partir da zeólita NaA sintetizada de caulim amazônico, avaliando a utilização de várias composições de pastas extrudáveis e ligantes (silicato de sódio, bentonita, caulim e CMC), verificando os efeitos das temperaturas de calcinações de 500, 550, 700 e 800 °C. Posteriormente, estes extrudados foram aplicados em adsorção de amônio para a verificação de sua eficiência. Os ensaios de conformação por extrusão mostraram-se promissores, dos 10 ensaios realizados, 5 foram bem sucedidos com a obtenção de granulados com resistência mecânica. Contudo, apenas os granulados formados das pastas C6 composta de 89% de zeólita NaA, 5% de bentonita, 6% de CMC (ligante orgânico), água e calcinada a 550 °C por 24 horas, e C9 constituída de 80% de Zeólita NaA, 20% de silicato de sódio (ligante inorgânico), água e calcinada a 500 °C por 2 horas apresentaram alta eficiência em adsorção de amônio. O material obtido que apresentou a melhor eficiência no processo de adsorção do íon amônio foi o C6 com um valor de 95,5 % de eficiência após 24 horas de contato com a solução.

**Palavras-chave:** Zeólita NaA. Conformação. Granulados. Adsorção.

## ABSTRACT

The zeolites NaA are synthesized from the Amazon kaolin in powder form. However, zeolites are industrially used more by extrusion under the cylindrical or spherical granular form. This work has made the forming process by extrusion from the zeolite NaA synthesized Amazon kaolin, evaluating the use of various compositions of extrudable pastes and binder (sodium silicate, bentonite, kaolin and CMC), and the effect of temperatures calcination at 500, 550, 700 and 800 ° C. Later, these were applied in extruded ammonium adsorption to check its efficiency. Forming by extrusion tests have shown promise in the 10 trials, five were successful in obtaining granulated with mechanical strength. However, only the pellets formed from C6 pastes consisting of 89% zeolite NaA, 5% bentonite clay 6% CMC (organic binder), water and calcined at 550 ° C for 24 hours, and C9 composed of 80% Zeolite NaA, 20% sodium silicate (inorganic binder), water and calcined at 500 ° C for 2 hours showed high adsorption efficiency ammonium. The obtained material shows a better performance in the adsorption of ammonium ion was the C6 value with a 95.5% efficiency after 24 hours contact with the solution.

**Keywords:** Zeolite NaA. Extrusion. Pellets. Adsorption.

## INTRODUÇÃO

A Zeólita NaA (ou tipo LTA) tem estrutura composta de subunidades sodalita, ou cavidade  $\beta$ , conectadas por anéis duplos de quatro tetraedros (D4R) de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , formando eixos de conexões cúbicas, esta estrutura resulta em uma supercavidade, cavidade  $\alpha$ , com sistema de canais tridimensionais e largura efetiva de 0,41 nm. A Zeólita NaA é uma zeólita sintética com poros muito pequenos, o que permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores que 4 Å, como amônia (2,5 Å) e água (2,65 Å) [1-5].

A síntese de Zeólita NaA é facilmente realizada a partir do caulim ou através do rejeito de seu processo de beneficiamento, pois ambos apresentam relação molar Si/Al igual a 1 [6-8]. Esta zeólita tem fórmula química  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ , e possui alto potencial nas aplicações de separação e catálise, devido seu baixo custo de síntese e alta estabilidade térmica [1].

Vale lembrar que, ao final do processo de síntese, temos um produto zeolítico na forma de pó. No entanto, de acordo com Li *et al.* (2001) [9] industrialmente as zeólitas são

mais utilizadas conformadas por extrusão em granulados nas formas: cilíndricas ou esféricas. Tais formas agregam resistência mecânica ao material e evitam o empacotamento em colunas de adsorção; visto que, de acordo com Gomide (1988) [10] trata-se de um processo de adsorção por percolação em que o adsorvente granular é mantido fixo sob a forma de um leito poroso, na qual o líquido ou gás a ser tratado sobe ou desce o leito.

Os granulares de zeólitas NaA são produzidas com a inclusão de um ligante ao material zeolítico em pó, para formar uma pasta extrudável que pode ser moldada na forma de interesse [6, 9.]. Os ligantes utilizados podem ser inorgânicos ou orgânicos, naturais ou sintéticos e para umedecer a pasta usa-se água ou líquidos solúveis [9, 11].

A literatura descreve dois métodos principais para preparar a pasta extrudável, um a partir de zeólita e caulim e outro utilizando zeólita e bentonita. Mas, vale ressaltar que, existem poucos artigos a cerca deste tema, já que em alguns casos trata-se de segredos industriais.

Sulaymon e Mahdi (1999) [6] produziram aglomerados esféricos a partir de zeólita NaA comercial utilizando como ligante apenas caulim. Foram investigadas várias proporções massa/massa da pasta e temperatura de calcinação e após medidas de capacidade de adsorção, o melhor resultado obtido para o adsorvente esférico foi da mistura a 10 e 20 % em massa e temperaturas de calcinação de 550 e 650 °C. Pavlov *et al.* (2009) [12] também produziram aglomerados de zeólita NaA comercial e caulim, porém eles aplicaram em adsorção de vapores de H<sub>2</sub>O, benzeno, dióxido de carbono e mercaptanos.

Shams e Mirmohammadi (2007) [11] desenvolveram granulados de zeólita 5A e investigaram o efeito do uso de carboximetilcelulose, como ligante orgânico, e caulim, como ligante inorgânico. Estes granulados foram extrudados na forma cilíndrica e calcinados a 600 °C por 3 horas. Para avaliar os extrudados foram aplicados em adsorção de hidrocarbonetos saturados. O uso de Carboximetilcelulose (CMC) ofereceu melhor textura, consistência e fluidez a pasta. Em relação ao aglomerado de zeólita 5A, a adição de CMC aumentou a capacidade de adsorção em 16 %. Li *et al.* (2001) [9] estudaram a influência da adição dos ligantes bentonita, caulim e hidroxietilcelulose a pasta extrudável para formação de aglomerados de zeólita 5A.

Este trabalho desenvolveu o próprio método para a formação de aglomerados zeolíticos utilizando como ligante silicato de sódio, em comparação foram replicados alguns métodos encontrados em literatura. Os aglomerados foram aplicados do íon amônio em solução para avaliar sua eficiência.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais de partidas para as pastas extrudáveis

#### *Bentonita*

Utilizou-se a Bentonita Chocolate comercializada no Brasil pela empresa *Bentonit União Nordeste Ind. e Com. Ltda Boa Vista/PB*.

#### *Carboximetilcelulose (CMC)*

Foi utilizado CMC comercial, como ligante orgânico para introduzir viscosidade e plasticidade as misturas, vendido em pote de 40 g da marca Arcolor.

#### *Silicato de sódio alcalino em pó*

O silicato de Sódio utilizado neste trabalho foi fabricado pela empresa Pernambuco Química denominado de Silicato de sódio alcalino em pó, solúvel em água, com relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  igual a 2 e comercializado em sacos de polietileno de 15 Kg.

#### *Caulim e caulim calcinado*

O caulim utilizado foi o mesmo utilizado por Dos Santos (2013) [13], chamado de CRC (Caulim do Rio Capim), proveniente do processo de beneficiamento da região do Rio Capim, fornecido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A. O CRC foi calcinado a 700 °C/2 h e denominado de metacaulim Rio Capim (MRC).

#### *Zeólita NaA*

A síntese da zeólita NaA foi realizada a partir do MRC e NaOH (PA); produzido pela Vetec Química Fina Ltda, em solução de 5 mols/L que ocorreu em um reator de vidro com capacidade de 2000 mL, agitação mecânica por um período de 30 minutos e aquecimento em manta com temperatura controlada à 90 °C [14], cuja composição molar do meio reacional utilizada foi de  $1,26\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2:n\text{H}_2\text{O}$  desenvolvida por Maia (2007) [15].

## Processo de preparação das pastas zeolíticas extrudáveis

Foram preparadas várias pastas zeolíticas, algumas descritas anteriormente por outros autores e outras desenvolvidas neste trabalho. As diferentes composições foram elaboradas na busca incessante por melhores resultados, os ensaios dividiram-se em 10 composições. Todas as composições foram umedecidas com água, após serem extrudadas, secas em estufa a 110 °C por 24 horas, posteriormente estes materiais foram caracterizado por DRX.

Para as composições C1 e C2 utilizou-se como material de partida para produção da pasta caulim e NaOH, no entanto, em C2 utilizou-se um ambiente saturado de umidade dentro do reator aço inox. As composições C3, C4 e C5 foram preparadas a partir de zeólita NaA e silicato de sódio com diferentes proporções massa/massa.

Para a composição C6 reproduziu-se o ensaio de Chandrasekar *et al.* (2007) [16], misturou-se zeólita NaA, bentonita e CMC, a pasta formada foi extrudada e calcinada a 550 °C por 24 horas. Em C7 usou-se zeólita NaA e bentonita e foi calcinado a 800 °C, conforme Li *et al.* (1998) [17]. Na composição C8 utilizou-se zeólita NaA, caulim e CMC e calcinada a 600 °C por 3 horas para se converter o caulim em metacaulim e eliminar o CMC, de acordo com os ensaios realizados por Shams e Mirmohammadi (2007) [11].

Para as composições C9 e C10 misturou-se zeólita NaA e silicato de sódio, em igual proporção, porém avaliou-se a temperatura de calcinação do extrudado em 500 °C para C9 e 700 °C para C10. A Tabela I mostra as composições (% massa/massa) das misturas utilizadas neste trabalho.

Tabela I. Composições das pastas extrudáveis.  
[Table I. Extrudable compositions of pastes]

Pasta	Material %						
	NaOH	Metacaulim	Zeólita NaA	Bentonita	Caulim	CMC	Silicato
C1	61	39	-	-	-	-	-
C2	61	39	-	-	-	-	-
C3	-	-	95	-	-	-	5
C4	-	-	90	-	-	-	10
C5	-	-	80	-	-	-	20
C6	-	-	89	5	-	6	-
C7	-	-	75	25	-	-	-
C8	-	-	49	-	50	1	-
C9	-	-	80	-	-	-	20
C10	-	-	80	-	-	-	20

## Processo de Conformação por extrusão

A conformação por extrusão foi feita pelo processo básico denominado direto, utilizando-se extrusoras manuais no formato cilíndrico, como observado na Figura 1.



**Figura 1. Extrusoras cilíndricas.**  
[Figure 1. Cylindrical extruders]

## Caracterizações dos Materiais

### *Difratometria de raios X (DRX)*

As análises para identificações de fases minerais foram feitas por um Difratorômetro de raios X modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60( $\theta$ - $\theta$ ) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ( $K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ , filtro  $K\beta$  de Ni, detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Scanning) no modo scanning e com active length  $2,122^\circ$ . Foram usadas as seguintes condições instrumentais: varredura  $4^\circ$  a  $75^\circ 2\theta$ , 40 kV, 30 mA, passo  $0,02^\circ$  em  $2\theta$  e tempo/passo de 30 s, fenda divergente  $1/8^\circ$  e anti-espalhamento  $1/4^\circ$ , máscara 10 mm, movimento da amostra de 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, consultando o banco de dados PDF do ICDD.

### *Spectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)*

As análises químicas foram feitas através de fluorescência de raios X (FRX) a partir do espectrômetro sequencial Axios Minerals e com tubo de raios X cerâmico com ânodo de Rh de 2,4 kW da PANalytical, no qual as aquisições dos dados foram feitas com o software SuperQ Manager, e o tratamento dos mesmos com o software IQ+, também da PANalytical. Os caulins foram fundidos com tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) até formarem um disco de vidro (material não cristalino) próprio para análise da fluorescência para a identificação dos elementos (maiores e traços).

### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As micrografias foram obtidas pelo microscópio Zeiss modelo LEO 1430. As amostras foram inseridas em um porta-amostra de alumínio de diâmetro 12 mm e posteriormente foram levadas a metalização com uma película de platina de espessura média 15 nm feita em equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

### **Ensaio Físicos**

Os ensaios físicos foram realizados de acordo com a sistemática proposta por Santos (1989) [18]. A porosidade aparente (PA), a absorção de água (ABA) e a massa específica aparente (MEA) foram determinadas pelo método de Arquimedes. Nesse método, inicialmente, é medido o peso seco (PS) das amostras. Posteriormente, as amostras são imersas em água destilada em ebulição e deixadas por 2 h. Após resfriamento são feitas medidas do peso saturado ( $P_{\text{SAT}}$ ) e do peso imerso (PI) em uma balança analítica hidrostática. Os cálculos destas propriedades foram determinados pelas seguintes Equações:

$$PA (\%) = \frac{P_{\text{sat}} - P_s}{P_{\text{sat}} - P_I} \times 100 \quad (\text{A})$$

$$ABA (\%) = \frac{P_{\text{sat}} - P_s}{P_s} \times 100 \quad (\text{B})$$

$$MEA (g/cm^3) = \frac{P_s}{P_{\text{sat}} - P_I} \quad (\text{C})$$

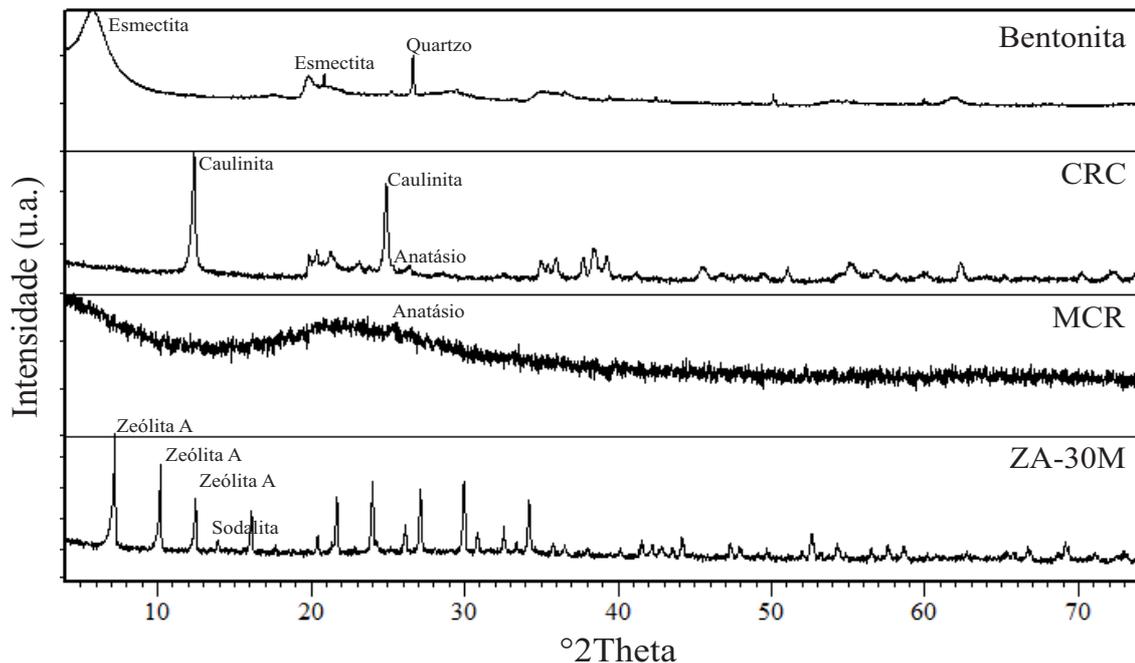
## **Ensaio de eficiência em adsorção**

Os produtos extrudados foram submetidos ao processo de adsorção do íon amônio através de uma solução sintética de cloreto de amônio, no qual se utilizou 600 ml de solução a 100 ppm de  $\text{NH}_4^+$  em becker. Em cada becker foi adicionado ~ 3 g de cada extrudado e posteriormente submetido à agitação mecânica. Foram coletadas alíquotas de 15 em 15 minutos até o período de 2 horas e, também, nos tempos de 3 e 24 horas. As soluções foram analisadas em espectrofotômetro portátil da HACH de modelo DR/2010 que utiliza reagentes de Nessler.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **Caracterizações dos materiais de partida para pastas extrudáveis**

Os difratogramas dos materiais utilizados para formarem as pastas extrudáveis estão apresentados na Figura 2. Observamos DRX característico de bentonita apresentando picos predominantes do argilomineral esmectita com pico principal a 15,03 Å e como mineral acessório quartzo (3,34 Å) [19, 20]. Já para o caulim CRC (Figura 2), observa-se o argilomineral caulinita apresentando pico principal em 7,14 Å e está presente, em baixo teor, o anatásio com pico em 3,52 Å [13]. O metacaulim MRC apresenta DRX de material não cristalino gerado pelo colapso da estrutura cristalina da caulinita através do processo de calcinação, apenas com presença do mineral acessório (anatásio) na presente no caulim de partida [18]. Ainda na Figura 2 são observados os picos de 12,22 e 8,66 Å, característicos de zeólita NaA como fase dominante [7, 21] e sodalita (6,83 Å) [22].



**Figura 2. DRX dos materiais utilizados nas pastas extrudáveis.**

[Figure 2. XRD of the materials used in the extrudable pastes]

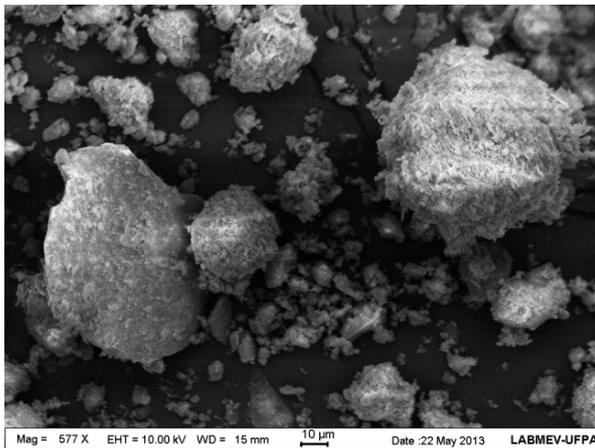
Na Tabela II encontram-se as composições químicas obtidas, por espectrometria de fluorescência de raios X, das amostras de Bentonita, CMC, CRC, MCR e ZA-30M. Observamos que para a amostra de bentonita existem concentrações de silício e Alumínio típicos do argilomineral e concentração de cálcio e magnésio definindo uma bentonita do tipo policatiônica. Para as amostras de CRC e MCR encontramos quantidades típicas de silício e alumínio para o caulim e caulim calcinado, e baixas concentrações de elementos acessórios como titânio. Para a amostra ZA-30M observamos teores de silício, alumínio, sódio e perda ao fogo compatíveis com a zeólita NaA [23] e o  $\text{TiO}_2$  como impureza.

**Tabela II.** Resultado da análise química por FRX dos materiais de partida das pastas extrudáveis.

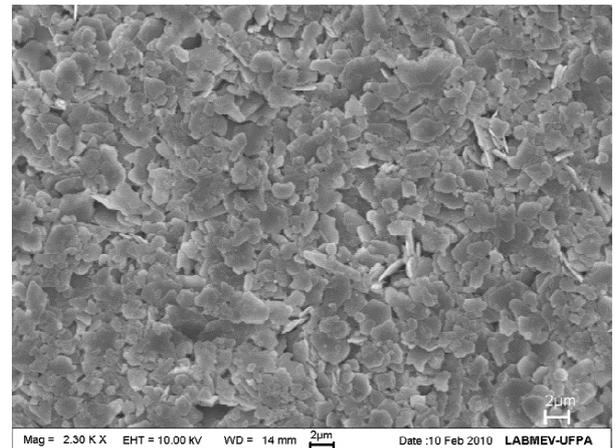
[Table II. Results of the chemical analysis by XRF of the starting materials of the extrudable pastes]

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	P.F.* (%)
BENTONITA	55,89	16,04	1,82	2,60	9,87	1,10	0,45	11,78
SILICATO	25,95	0,72	-	-	-	-	31	42,61
CRC	46,05	38,70	-	-	0,50	0,42	0,24	14,09
MRC	53,04	44,07	-	-	0,79	0,50	0,32	1,29
ZA-30M	34,78	27,80	-	-	0,36	0,18	17,17	19,68

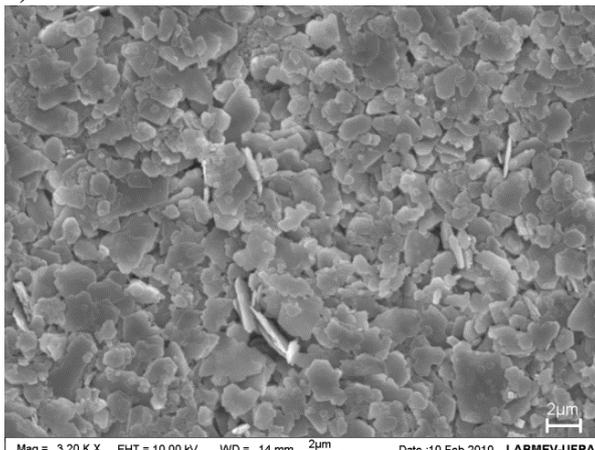
As imagens das amostras de bentonita, CRC, MRC e ZA-30M, obtidas ao MEV estão apresentadas na Figura 3 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. 3 (a) mostra que a amostra de bentonita é constituída por aglomerados do argilomineral e quartzo, estando estes distribuídos nas formas de pequenos grãos dispersos na amostra [20]. Para as amostras CRC e MCR (Figura 3 (b) e Figura 3 (c), respectivamente) verificamos partículas aglomeradas e sem formas definidas, diferentes das morfologias pseudo-hexagonais típicas para amostras de caulim e metacaulim, fato este atribuído à origem beneficiada do caulim. Na Figura 3 (d) encontramos cristais cúbicos bem formados, que mostram uma morfologia característica de zeólita NaA como confirmado na literatura [3, 7, 24] e ainda esferas de morfologia bem definida, típicas de cristais de sodalita que condizem exatamente com o descrito por Paz *et al.* (2009) [22].



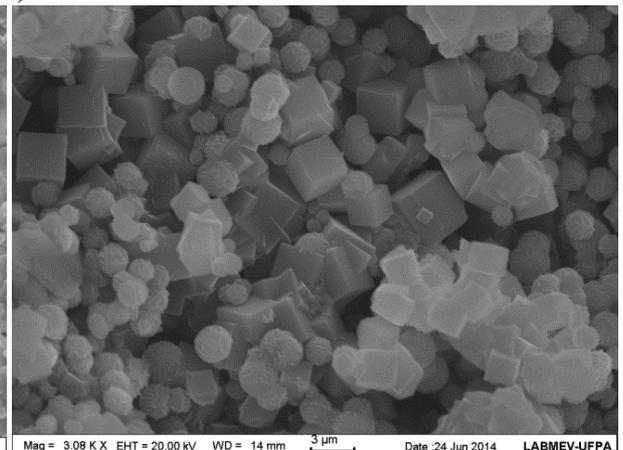
e) Bentonita



f) CRC



g) MRC



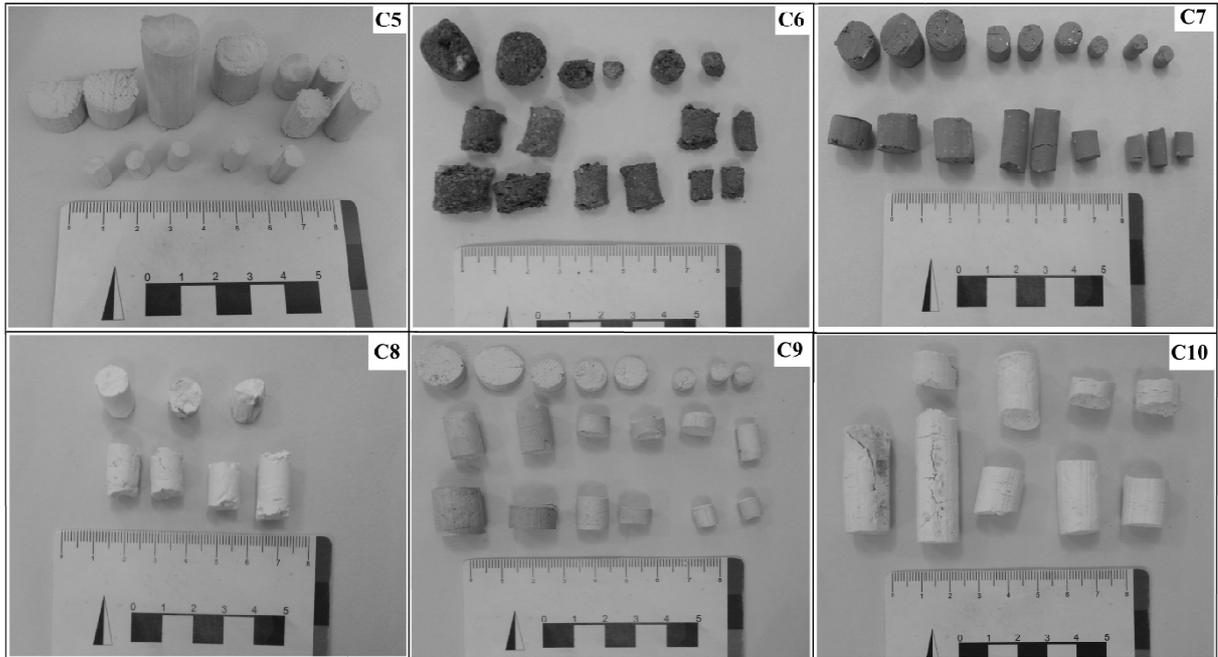
h) ZA-30M

**Figura 3. (a), (b), (c) e (d) são imagens ao MEV dos materiais utilizados nas pastas extrudáveis.**

[Figure 3 (a), (b), (c) and (d) are SEM images of the materials used in the extrudable pastes.]

### Caracterizações dos materiais conformados por extrusão (granulados)

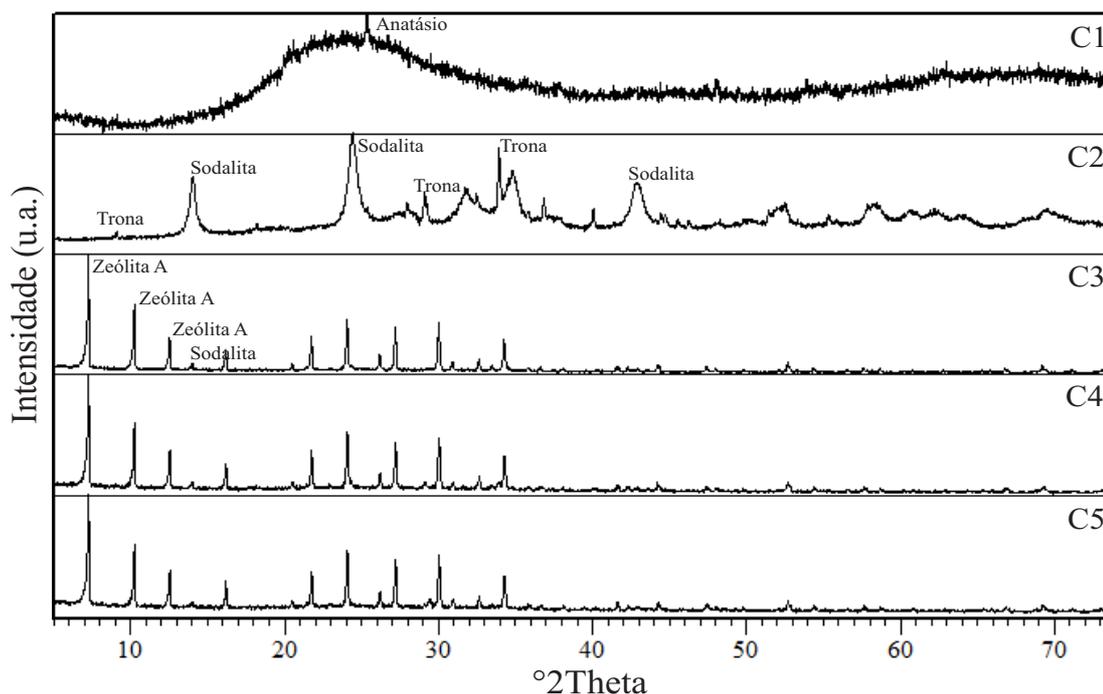
As pastas foram conformadas por extrusão e secas. Após a secagem apenas as composições C5, C6, C7, C8, C9 e C10 ficaram inteiras. Na Figura 4 podemos observar os granulados cilíndricos dessas composições.



**Figura 4. Granulados das composições C5, C6, C7, C8, C9 e C10.**

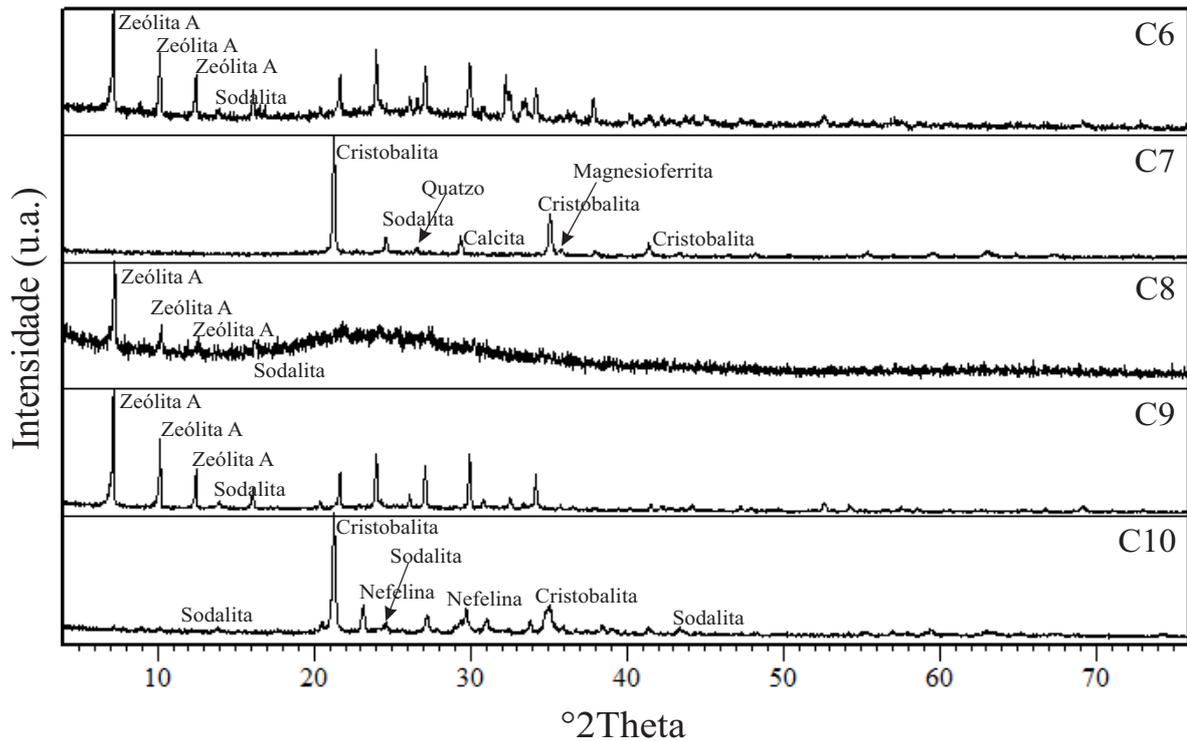
*[Figure 4. Pellets of compositions C5, C6, C7, C8, C9 and C10]*

Na Figura 5 encontramos o DRX para as composições C1, C2, C3, C4 e C5. Verificamos que para C1 não ocorreu formação de zeólita NaA mostrando um difratograma típico de um material não cristalino. Já em C2 aconteceu à formação de sodalita e trona como fases cristalinas e bastante material não reagido, não encontrando assim a fase de zeólita NaA desejada. Em C3 e C4 temos um difratograma característico de zeólita NaA, contudo, vale lembrar que para essas composições os extrudados quebraram no processo de secagem. Para C5 (Figura 5) são observados os picos de 12,22 e 8,66 Å, característicos de zeólita NaA e outras fases de quartzo a 3,32 Å e sodalita a 6,83 Å.



**Figura 5. DRX dos granulados a partir das composições C1, C2, C3, C4 e C5.**  
 [Figure 5. XRD of pellets from the compositions C1, C2, C3, C4 and C5.]

Na Figura 6 observamos os difratogramas das composições C6, C7, C8, C9 e C10. Nas composições C6 e C9 verificamos um difratograma característico de zeólita NaA com picos principais em 12,22 e 8,66 Å, picos de sodalita a 6,83 Å e quartzo a 3,32 Å. O difratograma da composição C8 (Figura 6) mostra apenas os picos principais da zeólita NaA e muito material não cristalino formado pelo processo de calcinação dessa composição. Para a composição C7 observamos a presença dos minerais cristobalita alfa (4,16 Å), sodalita (6,83 Å), quartzo (3,34 Å), calcita (3,03 Å) e magnésioferrita (2,51 Å) formados a partir do processo de calcinação dessa composição. Em C10 encontramos os picos principais dos minerais nefelina (3,00 Å), sodalita (6,83 Å) e cristobalita alfa (4,16 Å). Possivelmente, a sodalita permaneceu estável com a calcinação dessa composição e a nefelina, provavelmente, foi formada a partir da zeólita NaA. Porém, estas fases mineralógicas foram observadas por Maia *et al.* (2008) [25] para temperaturas de calcinação superiores a 800 °C.



**Figura 6. DRX dos granulados a partir das composições C6, C7, C8, C9 e C10.**

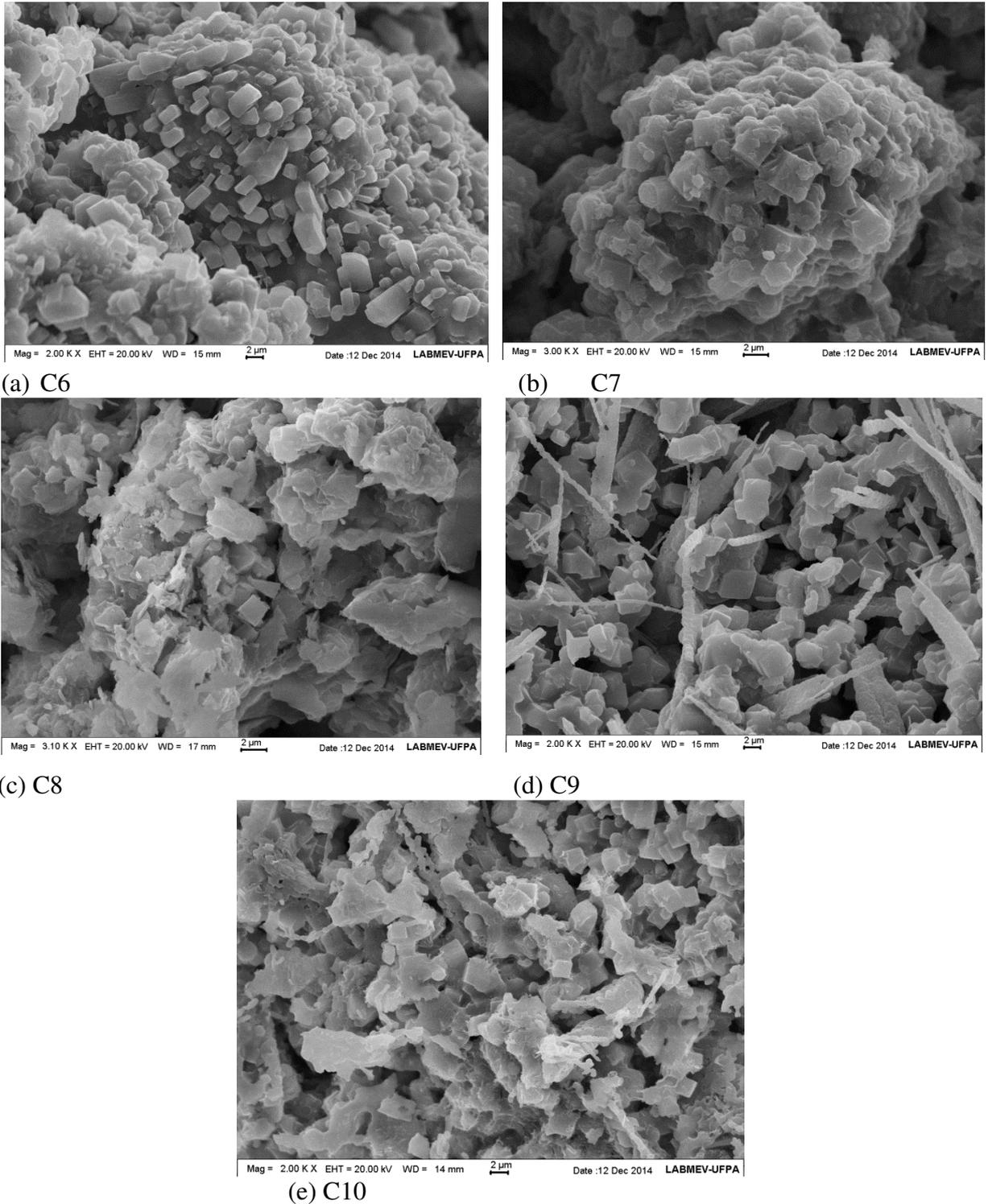
[Figure 6. XRD of pellets from the compositions C6, C7, C8, C9 and C10.]

Na Tabela III são apresentados os resultados dos ensaios físicos de massa específica aparente (MEA), de porosidade aparente (PA) e de absorção de água (ABA) para as composições C6, C7, C8, C9 e C10. Esses resultados são de importância para prováveis usos dos extrudados, ressaltando que para completar as informações físicas dos extrudados se faz necessários outros ensaios como retração linear e tensão a ruptura à flexão [18].

**Tabela III - Resultados experimentais de porosidade aparente (PA), absorção de água (ABA), massa específica aparente (MEA).**

[Table III - Experimental results of apparent porosity, absorption of water, apparent specific mass]

Pasta	PA (%)	ABA (%)	MEA (g/cm <sup>3</sup> )
C5	Quebrou no ensaio		
C6	51,17	41,45	0,98
C7	54,98	62,68	0,87
C8	35,66	28,96	1,14
C9	39,60	38,11	1,07
C10	35,90	29,13	1,23



**Figura 7. (a), (b), (c), (d) e (e) são imagens ao MEV dos granulados a partir das composições C6, C7, C8, C9 e C10.**

[Figure 7. (a), (b), (c), (d) and (e) are SEM images of the pellets from the compositions C6, C7, C8, C9 and C10.]

As micrografias das composições C6, C7, C8, C9 e C10 são apresentadas na Figura 7 (a), (b), (c), (d) e (e). Na Figura 7 (a) (composição C6), observa-se que os cristais de zeólita NaA estão disformes perdendo sua morfologia cúbica. Na composição C7 (Figura 7(b)),

verifica-se um aglomerado de zeólita NaA, com pouquíssimos cristais de morfologia cúbica e alguns cristais se desfazendo, pode ser notado também, a presença de cristais de morfologia esférica referentes a sodalita, contudo, ressalta-se que o DRX não identificou zeólita NaA, pois, eventualmente, a concentração de zeólita não foi representativa ao DRX para esta composição.

Na Figura 7(c) encontramos o MEV para a composição C8 este apresentou aglomerados sem forma definida, possivelmente, cristais zeolíticos se desmanchando e material disperso não reagido provavelmente metacaulim, já que esta composição é obtida a partir da mistura de zeólita NaA e caulim. Para a composição C9 (Figura 7(d)), verificam-se cristais cúbicos de zeólita NaA e esferas de sodalita envoltos em um material de morfologia irregular e em filetes, possivelmente, formados a partir do silicato de sódio, de acordo com Li *et al.* (2001) [9], o ligante mascara os cristais de zeólita. Na Figura 7(e) (composição C10), observamos aglomerados sem forma definida, mas que lembram a morfologia cúbica da zeólita NaA, esses aglomerados por ventura representam a fase de nefelina já que esta fase foi identificada através de DRX.

Para adsorção do íon amônio levou-se em consideração os resultados de DRX e os ensaios foram realizados somente para os extrudados obtidos das composições C6 e C9, nos quais se verificou o efeito do tempo sobre a eficiência como adsorvente do íon amônio. A partir dos resultados das análises foi possível calcular a percentagem do íon amônio adsorvido (%AA), definida pela seguinte equação:

$$\%AA = 100 (C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})/C_{\text{inicial}} \quad (\text{D})$$

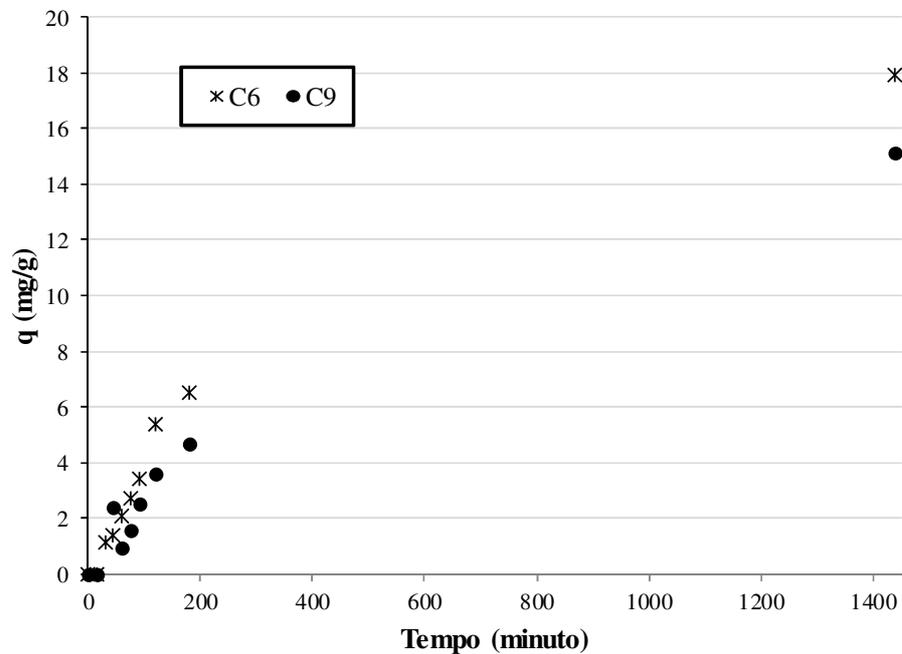
Onde  $C_{\text{inicial}}$  e  $C_{\text{final}}$  são as concentrações de amônio inicial (antes da troca) e final (depois da troca iônica), respectivamente. Lembrando que a quantidade de  $\text{NH}_4^+$  inicial foi de 100 ppm, logo as unidades foram calculadas em mg/L.

Os valores das %AA das composições C6 e C9 estão apresentados na Tabela IV. Observa-se que o extrudado obtido da composição C6 apresentou o melhor %AA com 95,5 de eficiência no tempo de 24 horas. Enquanto que a eficiência do extrudado a partir da composição C9 foi de 63 % de eficiência no tempo de 24 horas.

**Tabela IV. Resultados das adsorções do ion amônio**  
 [Table IV. Results of adsorption of ammonium ion]

Tempo (Min)	C6		C9	
	AA (%)	q (mg de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g de adsorvente)	AA (%)	q (mg de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /g de adsorvente)
0	0	0	0	0
15	6	1,2	5,5	1,32
30	11,5	2,3	3,5	0,84
45	13	2,6	15,5	3,72
60	16,5	3,3	9,5	2,28
75	19,5	3,9	12	2,88
90	23	4,6	16	3,84
120	33	6,6	20,5	4,92
180	38,5	7,7	25	6
1440	95,5	19,1	63	16,44

Na Figura 8 observamos o efeito do tempo sobre a eficiência das composições C6 e C9 como adsorventes do íon amônio. É possível observar que para os extrudados formados a partir das composições C6 e C9 a adsorção máxima ocorre após 24 horas de contato com a solução de amônio.



**Figura 8. Curva do tempo para adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de C6 e C9.**  
 [Figure 8. Time Curve for the adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> C6 and C9]

A Tabela V mostra os comportamentos de todas as composições estudadas nesse trabalho. Observamos que apenas as composições C6 e C9 resistiram a todos os estágios (extrusão, secagem, calcinação e adsorção).

**Tabela V. Composições e seus extrudados.**

[*Table V. Compositions and their extruded* ]

Pasta	Extrusão	Secagem	Calcinação	Adsorção de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
C1	Sucesso	Sucesso		
C2	Sucesso	Sucesso		Não formou zeólita NaA
C3	Sucesso	Quebrou	-	-
C4	Sucesso	Quebrou	-	-
C5	Sucesso	Sucesso	-	-
C6	Sucesso	Sucesso	Sucesso	Sim
C7	Sucesso	Sucesso	Sucesso	Converteu para cristobalita
C8	Sucesso	Sucesso	Sucesso	Não
C9	Sucesso	Sucesso	Sucesso	Sim
C10	Sucesso	Sucesso	Sucesso	Converteu para cristobalita e nefelina

## CONCLUSÕES

Os ensaios de conformação por extrusão manual mostraram-se promissores para a produção de zeólitas NaA sob a forma granular utilizando-se silicato de sódio, CMC, caulim e bentonita como ligante e plastificante.

As pastas C1, C2, C3, C4, C5, C7, C8 e C10 não produziram extrudados esperados para este trabalho, pois para algumas composições não houve formação de zeólita NaA, em alguns casos os extrudados quebraram e em outros casos ocorreu, após a calcinação, a diminuição dos picos, desaparecimentos de outro, aumento de material não cristalino para C8 e para C7 e C10 ocorreu a conversão de zeólita NaA em outras fases mineralógicas. A zeólita NaA que foi utilizada nestas composições apresentou-se com estabilidade térmica diferente da encontrada em literatura, possivelmente sua decomposição aconteceu pelo silicato de sódio (fundente utilizado como ligante) e temperatura.

Apenas as composições C6 e C9 formaram extrudados com resistência a todos os estágios (extrusão, secagem, calcinação e adsorção). C6 foi composta de 89% de zeólita NaA, 5% de bentonita, 6% de CMC, o extrudado foi calcinado a 550 °C por 24 horas. C9 foi formada de 80% de zeólita NaA, 20% de silicato de sódio, material conformado por extrusão foi calcinado a 500 °C por 2 horas.

De acordo com o DRX, o material extrudado das pastas C6 e C9 apresentaram zeólita NaA como mineral principal. Ao MEV os extrudados dessas composições apresentaram morfologia cúbica típica de zeólita NaA. Nas micrografias observaram-se nitidamente que os ligantes envolveram os cristais zeolíticos, no entanto, os cristais zeolíticos ficaram claramente visíveis na estrutura do extrudado como descrito em literatura.

O extrudado obtido da composição C6 apresentou o melhor percentual de adsorção de amônio com valor de 95,5% de eficiência. Superior a eficiência obtida pelo extrudado da composição C9 que foi de 63 %.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. B. Luz. “Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. *Série Tecnologia Mineral.*”, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, Brasil (1995). n. 68
- [2] L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **73**, (2001) 381- 394.
- [3] R. T. Rigo, S. B. C. Pergher, *Química Nova* **32**, (2009) No 1, 21-25.
- [4] A. R. Loiola, J. C. R. A. Andrade, J. M. Sasaki, L. R. D. Silva, *Journal of Colloid and Interface Science* **367**, (2012) 34-39.
- [5] A. A. C Braga.& N. H. Morgon, *Quimica Nova* **30**, (2007) 178-188.
- [6] A. H. Sulaymon & A. S. Mahdi. *Trans IChemE*, **77**, (1999) 342-350.
- [7] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. Souza, R. F. Neves. *Cerâmica* **53**, (2007) 319-324.
- [8] A. A. B. Maia, R. F. Neves, R. S. Angélica. *Clay Minerals* **46** 327, (2011) 127-136.
- [9] Y. Y. Li, S. P. Perera, B. D. Crittenden, Bridgwater. *Powder Technology*, **116**, (2001) 85–96.
- [10] Gomide, R. *Operações Unitárias: Transferência de Massa*. São Paulo (1988) **4**.
- [11] K. Shams, & S. J. Mirmohammadi. *Microporous and Mesoporous Materials* **106**, (2007) 268-277.
- [12] M. L. Pavlov, R. A. Travkina, R. A. Basimova, I. N. Pavlov, B. I. Kutepov. *Petroleum Chemistry* **49**, (2009) 36-41.
- [13] S. C. A. dos Santos, C. A. F. Rocha Junior, L. N. da Silva, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Cerâmica* **59**, (2013) 431-441.
- [14] S. C. A. Santos, “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, Belém, (2011) 112 p.
- [15] A. A. B Maia, “Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia”, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, (2007) 94p.
- [16] S. Chandrasekhar, M. Hartmann, M. Palanichamy, V. Murugesan. *Catalysis Communications* **8**, (2007) 457-461.
- [17] Y. Y. Li, S. P. Perera, B. D. Crittenden. *Trnas IChemE* **76**, (1998) 921–930.
- [18] P. S. Santos, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Ed, vol. 1, São Paulo: Edgar Blücher, (1989).
- [19] D. M. Moore, R. C. Reynolds Jr, *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, New York: Oxford University Press, (1989).
- [20] D. A. Tonnesen, L. C. Bertolino, A. B. Luz, F. T. Silva , D. M. O. Timóteo. *Holos* **1**, (2012) 1-14.
- [21] IZA. InternationalZeoliteAssociation. Disponível em: <http://www.iza-online.org>
- [22] S. P. A. Paz, R. S. Angélica, R. F. Neves. *Química Nova* **335**, (2010) 79-583.
- [23] C. R. Melo, H. G. Riella, *Cerâmica* **56**, (2010) 340-346.
- [24] D. W. Breck, *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. N. Yorkb (1974), Wiley.
- [25] A. A. B. Maia, R. S. Angélica, C. A. G. Souza, R. F. Neves, *Cerâmica* **54**, (2008) 345- 350.

## 7 CONCLUSÕES FINAIS

É viável uma possível utilização do caulim amazônico da região do Rio Capim como um material de referência mineralógica (de alto grau de ordem estrutural) e/ou química, pois o mesmo mostrou um desempenho próximo ou igual aos caulins de referência comparados nesse trabalho. A zeólita A foi sintetizada a partir de caulim amazônico e este se apresentou uma excelente fonte de silício e alumínio na síntese.

As sínteses foram realizadas através do processo dinâmico nos tempos de 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas. Todos os tempos proporcionaram zeólita A com baixas concentrações de sodalita. Todas as zeólitas apresentaram alto grau de ordem estrutural vistas ao DRX e MEV.

A zeólita sintetizada no tempo de 2 horas (ZA-2H) foi a que mais se aproximou das relações molares da zeólita teórica. Contudo, a variação para esses tempos de síntese não influenciou de maneira perceptível na estrutura das zeólitas obtidas em 30 min, 1 h e 24 h. Em todos os tempos de síntese foi possível realizar o aumento na quantidade zeolítica de ~ 2 g para ~ 600 g.

No que diz respeito à adsorção de  $\text{NH}_4^+$  todas as zeólitas, na forma de pó, apresentaram em média de 64% de eficiência de adsorção confirmando mais uma vez que não existem diferenças significativas entre as zeólitas sintetizadas em tempos de 30 minutos ou de 1 h, 2 h e 24 h.

Verificou-se que síntese de zeólita A em tempos de 30 minutos pode ser realizada sem prejuízos na sua aplicação, já que a zeólita de 30 min apresentou a diferença de menos de 3% em eficiência na adsorção comparada com a zeólita sintetizada em 24 h.

Com o aumento da quantidade zeolítica foi possível realizar a conformação do material através de extrusão, estes ensaios mostraram-se promissores das 10 pastas desenvolvidas nesse trabalho apenas de 5 composições obtivemos granulados bem sucedidos.

Para as composições C1 e C2 não houve formação de zeólita NaA. As composições C3 e C4 não resistiram ao processo de secagem. A composição C5 quebrou no processo de avaliação de porosidade aparente

Nas composições C7 e C10 formou granulados resistentes fisicamente, contudo, a zeólita NaA contida na mistura, se converteu em outras fase mineralógica. Para composição C8 obtivemos granulados resistentes e de acordo com o DRX da amostra a fase encontrada foi a de zeólita NaA, porém, em baixa concentração apresentando a presença de muito material não cristalino. A zeólita NaA que foi utilizada nas composições C7, C8 e C10 apresentou-se

com estabilidade térmica inferior a zeólita NaA sintetizada por Maia *et al.* (2008), pois com as temperaturas de calcinação de 700 e 800 °C ocorreu a diminuição dos picos, desaparecimentos de outro, aumento de material não cristalino para C8 e para C7 e C10 ocorreu a conversão de zeólita NaA em outras fases mineralógicas.

De acordo com o DRX, o material extrudado das pastas C6 e C9 tiveram zeólita NaA como mineral principal. Ao MEV os extrudados dessas composições apresentaram morfologia cúbica típica de zeólita NaA. Nas micrografias observaram-se nitidamente que os ligantes envolveram os cristais zeolíticos, no entanto, os cristais zeolíticos ficaram claramente visíveis na estrutura do extrudado como descrito em literatura.

O extrudado obtido da composição C6 apresentou o melhor percentual de adsorção de amônio com valor de 95,5 % de eficiência. Superior a eficiência obtida pelo extrudado da composição C9 que foi de 63 %.

## **ANEXOS**

## ANEXO A - PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 4 PUBLICADO NA REVISTA CERÂMICA.

431

Cerâmica 59 (2013) 431-441

### Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência

#### *(Amazon kaolin: possible reference materials)*

S. C. A. dos Santos<sup>1</sup>, C. A. F. Rocha Junior<sup>1</sup>, L. N. da Silva<sup>1</sup>, R. S. Angélica<sup>1</sup>, R. F. Neves<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Geociências (IG-UFPA), <sup>2</sup>Instituto de Tecnologia (ITEC-UFPA)

Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa 1, Belém, PA 66075-110

scarimatea@gmail.com

#### Resumo

Caulim é um produto originado pela ação do intemperismo de silicatos de alumínio como os feldspatos, que na região amazônica é favorecida pelo clima quente e úmido. Usado na fabricação de materiais refratários, cimentos, fármacos, catalisadores, cobertura e enchimentos de papel e outras diversas finalidades. Este trabalho tem como objetivo a caracterização e a comparação de caulins de coberturas e *in natura* de diferentes regiões do Pará (Rio Capim, Jari e Vila do Conde) de origens sedimentares com caulins utilizados como materiais de referência (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). Nas caracterizações foram utilizados métodos de análise química, física e mineralógica como: Análise de tamanho de partícula, Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmica Diferencial. Os resultados mostraram como principal fase mineral em todos os caulins estudados a caulinita, com diferentes graus de "cristalinidade". Os caulins amazônicos apresentaram-se com alto e baixo grau de ordem estrutural, assim como os materiais de referências. No que se referem às propriedades de composição química, ambos os materiais apresentaram teores de SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acima de 90%, teores de Na<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub> muito baixos, em média 0,6% e 1,92%, respectivamente para os materiais de referência, e para os amazônicos foram de Na<sub>2</sub>O 0,3% e 1,62% para TiO<sub>2</sub>. Quanto à análise de tamanho de partícula, observaram-se variações de D<sub>50</sub> = 0,7 a 9 µm para os da Amazônia e D<sub>50</sub> = 1,7 a 6 µm para os de referência. Os caulins amazônicos sedimentares por mostrarem baixos teores de impurezas e por serem encontrados em grandes quantidades, sugerem um forte potencial para utilização como caulins de referência.

**Palavras-chave:** caulim, caulinita, caracterização, graus de ordem estrutural.

#### Abstract

*Kaolin is a product originated by the weathering action of aluminum silicates, such as feldspars, which in the Amazon region is favored by warm and humid climate. Used in fabrication of refractory, cement, pharmaceuticals, catalysts, paper coating and filler and other several purposes. This study aims to characterization and comparison of kaolins for paper coating and in natura from different regions in Pará (Rio Capim, Jari and Vila do Conde) of sedimentary origin with kaolins used as reference materials (IPT-28, IPT-32, IPT-42, KGa-1b e KGa-2). The characterizations were carried out by methods of chemical, physical and mineralogical analyses: Particle size distribution, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy, Differential Thermal Analysis. The results showed as main mineral phase in all kaolin studied the kaolinite, with different degrees of "crystallinity". The Amazon kaolins presented high and low degree of structural order as well as reference materials. With respect to the properties of chemical composition, both materials showed levels of SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above 90%, low levels of Na<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>, with average of 0.6% and 1.92%, respectively for the reference materials, and for amazon kaolins were 0.3% and 1.62% to TiO<sub>2</sub>. The particle size analysis showed variances of the D<sub>50</sub> from 0.7 to 9 µm to the amazon kaolins and from 1.7 to 6 µm to the reference materials. The sedimentary amazon kaolins, with low levels of impurities and found in large quantities, suggest a strong potential for use as reference kaolins*

**Keywords:** kaolin, kaolinite, characterization, degree of structural order.

#### INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2.400 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total [1, 2]. Pela magnitude financeira e pelo potencial mineral tem-se desenvolvido muitas pesquisas no setor. O caulim no mundo todo tem sido alvo de estudos durante anos devido a sua importância na indústria de papel e em outros seguimentos [3]. Atualmente, no Brasil tem-se realizado vários trabalhos com caulins,

especialmente na região Amazônica, por esta região possuir aproximadamente 97% das reservas desse mineral, situadas no Pará, Amapá e Amazonas [4]. A principal característica do caulim amazônico é sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais acessórios por se tratarem de caulins secundários (sedimentares), como já verificado em literatura [2-7]. No entanto, na parte superior da formação argilosa encontram-se caulins primários que se formam *in situ* pela ação do intemperismo favorecido pelo clima amazônico [8].

No norte do Brasil, estados do Pará (Rio Capim) e Amapá (Rio Jari), assim como nos Estados Unidos (caulins

## ANEXO B - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO 5 PARA REVISTA CERÂMICA

Cerâmica Ref. 1913 - carta de recebimento



Entrada x



ceramica@ipen.br

para mim, lillianedasilva., angelica, rfn

13:14 (Há 3 horas)



Cerâmica

Recebimento de artigo para publicação na revista Cerâmica.  
Número de referência: 1913 (citar sempre este número)

O artigo

Título: Efeito do tempo de síntese de zeólita 4A a partir de caulim amazônico com aplicação em adsorção do íon amônio  
(Time effect in zeolite 4A synthesis from Amazon kaolin with application in adsorption of ammonium ion)  
Autores: Suzianny Cristina Arimatéa Santos, Lilliane Nogueira da Silva, R. S. Angélica, R. F. Neves

foi recebido em 13/03/2015

Uma decisão com respeito à publicação na revista Cerâmica será comunicada assim que recebermos os comentários do(s) relator(es).

Agradecemos a colaboração.

R. Muccillo  
Editor

## ANEXO C - CONFIRMAÇÃO DA SUBMISSÃO DO ARTIGO DO CAPÍTULO 6 PARA REVISTA CERÂMICA



ceramica@ipen.br

para mim ▾

Prezada Autora.

O artigo foi recebido.

Atenciosamente

R. Muccillo  
Editor  
Cerâmica

8 de abr (Há 2 dias) ☆



Citando Suzianny Arimatéa <[scarimatea@gmail.com](mailto:scarimatea@gmail.com)>:



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  
**SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS**, orientanda do Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA), é composta pelos professores doutores Ana Áurea Barreto Maia (UFPA), Edemarino Araujo Hildebrando (UFPA), José Augusto Martins Corrêa (UFPA), Luis Adriano Santos do Nascimento (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**EFEITO DO TEMPO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA A A PARTIR DE CAULIM AMAZÔNICO, CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO E VERIFICAÇÃO DESTA NA EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**”, emite o seguinte parecer:

A candidata realizou sua apresentação de forma clara, organizada e segura no tempo hábil de 50 minutos. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de três artigos, sendo um já publicado e os outros dois submetidos a periódicos de impacto nacional, que atende às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Dessa forma, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 24 de Abril de 2015.

Roberto de Freitas Neves (Orientador - UFPA)

Ana Áurea Barreto Maia (UFPA)

Edemarino Araujo Hildebrando (UFPA)

José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Luis Adriano Santos do Nascimento (UFPA) (UFPA)