



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A E 5A A PARTIR DE CAULIM: UMA COMPARAÇÃO
DOS MÉTODOS DE SÍNTESE ESTÁTICO E DINÂMICO**

**Dissertação apresentada por:
SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS
Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)**

**BELÉM
2011**

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

S237s Santos, Suzianny Cristina Arimatéa
Síntese de zeólitas A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos de síntese estático e dinâmico / Suzianny Cristina Arimatéa Santos; Orientador: Roberto de Freitas Neves – 2011
xvii, 112 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

1. Mineralogia. 2. Caulinita. 3. Processo. 4. Sínteses. 5. Zeólita. 6. Adsorção. I. Neves, Roberto de Freitas, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22. ed.:549.67



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

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A E 5A A PARTIR DE CAULIM:
UMA COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE SÍNTESE
ESTÁTICO E DINÂMICO**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
SUZIANNY CRISTINA ARIMATÉA SANTOS**

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

Data de Aprovação: 11 / 05 / 2011

Banca Examinadora:

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

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

Prof. Dr. FRANCISCO ROMÁN VALENZUELA DÍAZ
(Membro-USP)

Dedico este trabalho especialmente aos meus queridos pais **SÔNIA** e **MANOEL** por serem o meu incentivo e força, aos meus irmãos **SUZANNA** e **SANDERSON** e aos sobrinhos **EMANUEL** e **EDUARDA** por todo o amor e carinho que os tenho e aos meus cunhados **ELISON** e **LUANA** pela grande amizade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, fonte de toda força e fé.

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

Aos meus irmãos, Suzanna e Sanderson, pelo incentivo e apoio durante esse período. Ao meu tio, Alexandre, que se fez presente em todos os momentos difíceis e sempre estava ao meu lado.

Aos meus sobrinhos, Emanuel e Maria Eduarda, onde busco incentivo, inspiração e alegria nesta caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pela orientação, atenção, disponibilidade e pelos conhecimentos compartilhados e pela amizade nas horas dos lanches.

Aos amigos e colegas de disciplinas do mestrado de 2009, que muito me ajudaram e incentivaram durante esses anos de convivência.

A Universidade Federal do Pará, pela oportunidade de me permitir escalar mais um degrau dessa jornada que é o conhecimento.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pelo comprometimento com o ensino e com a pesquisa e por ser um exemplo a seguir em termos de qualidade e excelência.

A toda equipe do laboratório de química do IG (Natalino, Iza e Leila), onde pude aprender e conhecer um mundo novo onde há cooperação, amizade e profissionalismo.

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. Em especial ao Prof. Dr. Thomas Sheller que na sua grandiosa capacidade e humildade pode transferir um pouco do seu conhecimento a nós.

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pelo exemplo de profissionalismo, trabalho e dedicação.

Ao Prof. Dr. Cláudio Lamarão e à técnica Macris do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura-IG (UFPA), pelas análises de MEV.

Aos professores do PPGG (IG/UFPA) pelos conhecimentos transmitidos, que foram indispensáveis na minha formação profissional, em especial ao José Augusto pela disposição em ajudar-me sempre que precisei

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

Aos meus amigos Joseane, Paula, Célio, Pricila, Liliane, Paulo, Marcus, Cristiane, Raquel e Simone que são como pilastros de suma importância na minha vida acadêmica e pessoal.

A equipe do laboratório de Caracterização Mineral (antigo laboratório de difração de raios-X), onde dada a cooperação, pude realizar meu trabalho e encontrar conceitos como amizade e trabalho em Grupo.

Ao CNPq pelo indispensável apoio financeiro.

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

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo Da Vinci

RESUMO

A maior conscientização das questões ambientais e políticas sobre preservação vêm fazendo com que surjam novas propostas de reciclagem de resíduos. Uma dessas formas de reaproveitamento constitui-se no emprego do rejeito do processo de beneficiamento do caulim em síntese de zeólitas a partir do rejeito do caulim, pois as zeólitas possuem uma vasta aplicabilidade. A zeólita 5A foi sintetizada através de troca catiônica utilizando como material de partida a zeólita A e solução cálcica. Neste trabalho foi desenvolvido um processo de síntese para zeólita A e zeólita 5A, além do acompanhamento cinético de obtenção dessas fases cristalinas e o aumento de escala das zeólitas A e 5A. Os métodos de caracterização utilizados foram: DRX, FRX, MEV, DTA-TG e análise granulométrica. Verificou-se que através dos dois métodos de síntese foram obtidas zeólitas A e 5A, porém havendo apenas variações nas intensidades de seus picos, onde as zeólitas sintetizadas no método dinâmico apresentaram maiores intensidade e uma maior possibilidade de aumento de escala de produção para 400g. Os produtos zeolíticos foram utilizados em sistema de adsorção, nos ensaios de adsorção de umidade do ar as mesmas mostram-se promissoras, chegando adsorver até 20% em relação à massa de zeólita. Constatou-se que a nova metodologia dinâmica desenvolvida para produção de zeólita A neste trabalho mostrou-se muito superior à metodologia estática anterior, pois possibilitou um maior aumento de escala além da redução do tempo de síntese.

Palavras-chave: Caulinita. Processo. Sínteses. Zeólita. Adsorção.

ABSTRACT

Greater awareness of environmental issues and policies on conservation have been doing that arise with new proposals for waste recycling. One of those ways is to reuse the employment of the tailing of the beneficiation of kaolin in zeolite synthesis from kaolin tailing, because zeolites have a wide applicability. Zeolite 5A was synthesized by cation exchange using as starting material zeolite A and calcium solution. We have developed a process for synthesis of zeolite A and zeolite 5A, and the kinetic monitoring of obtaining these crystalline phases and scaling of zeolites A and 5A. The following methods were used: XRD, XRF, SEM, DTA-TG and sieve analysis. It was found that using the two methods of synthesis were obtained zeolites A and 5A, but with only variations in the intensities of their peaks, where the synthesized zeolites in dynamic method showed greater intensity and a greater possibility of scaling up production to 400g. The products were used in zeolite adsorption system, the adsorption tests of moisture in the air the same show promise, arriving adsorb up to 20% on the mass of zeolite. It was found that the new dynamic methodology developed for production of zeolite A in this work proved to be much higher than the previous static approach, because it allowed a greater increase in scale beyond the reduction of synthesis time.

Keywords: Kaolinite. Process. Summarize. Zeolite. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura em folhas da caulinita formada de tetraedros e octaedros.....	7
Figura 3.2 Imagem de satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.	10
Figura 3.3 Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim via úmida.....	11
Figura 3.4 Unidade estrutural básica das zeólitas	15
Figura 3.5 Unidades de construção secundária	16
Figura 3.6 Unidade básica (a), poro (b), estrutura (c) e canal(d).	16
Figura 3.7 Grupos Poliedros.....	17
Figura 3.8 Sequência de formação de zeólitas	18
Figura 3.9 Diagrama de distribuição dos poros.....	20
Figura 3.10 Estrutura da zeólitas A adsorvendo uma molécula linear, mas em (b) sendo seletiva pela ramificação da molécula.	20
Figura 3.11 Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas	21
Figura 3.12 Estrutura da zeólita A.....	22
Figura 3.13 Autoclave	24
Figura 3.14 Estrutura das zeólita A realizando troca catiônica com a entrada dos íons Ca substituindo o sódio.	26
Figura 3.15 Ilustração do fenômeno da adsorção.....	27
Figura 3.16 Ilustrando a operação de percolação (contínuo) (a) e operação de contato (batelada) (b).....	28
Figura 3.17 Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada	30
Figura 3.18 Classificação das isotermas pela IUPAC.....	32
Figura 3.19 Variação da concentração do reagente (<i>C</i>) em função do tempo (<i>t</i>) para três valores da ordem da reação (<i>n</i>).	39
Figura 4.1 Tambores de plásticos 50L.	42
Figura 4.2 Caulim Tube Press.	42
Figura 4.3 Moinho de bolas.....	42
Figura 4.4 Peneira de 4 Tyler (4,76 mm)	42
Figura 4.5 Autoclave.	45
Figura 4.6 Esquema do sistema dinâmico utilizado na síntese das zeólitas.....	46
Figura 4.7 Laser Particle Sizer analysette 22 da Fritsch GmbH.....	49
Figura 4.8 Aparelho de FRX	50
Figura 4.9 Disco de vidro	50
Figura 4.10 Preenchimento das amostras nos portas-amostra de aço inox	50
Figura 4.11 Difrátômetro de raios-X.....	51
Figura 4.12 PL ThermalSciences.	52
Figura 4.13 Cadinho de alumina e alumínio.	52
Figura 5.1 Análise granulométrica do caulim Tube Press.....	53
Figura 5.2 Análise granulométrica do Metacaulim	54
Figura 5.3 Difrátograma do caulim Tube Press- IRCC.....	56
Figura 5.4 Difrátogramas de raios-X caulim e do mesmo calcinado a 700°C/2 horas	57

Figura 5.5 Isotermas de formação do metacaulim e vapor de H ₂ O e de desidroxilação da caulinita.	58
Figura 5.6 Isotermas de formação do metacaulim em temperatura constante de 490 °C.	59
Figura 5.7 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do Caulim Tube Press	61
Figura 5.8 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são imagens ao microscópico eletrônico de varredura do Caulim	62
Figura 5.9 Análise granulométrica da zeólita A - amostra ZA-24H-E.....	63
Figura 5.10 Difrátogramas de raios-x da zeólita A no sistema estático - amostra ZA-24H-E....	65
Figura 5.11 Difrátogramas de Raios-X do material reagido em sistema estático por 2 horas.	66
Figura 5.12 Análise térmica diferencial e termogravimétrica da Zeólita A - amostra ZA-24H-E.....	67
Figura 5.13 A, B, C e D são micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático - ZA-24H-E	68
Figura 5.14 Análise granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico - ZA-24H-D.	70
Figura 5.15 Análise granulométrica da Zeólita A amostra ZA-2H-D.....	70
Figura 5.16 Cinética de formação da zeólita A com a entrada de Na ⁺ na estrutura.....	73
Figura 5.17 Gráfico de formação da zeólita A, Ln da concentração em função do tempo.	74
Figura 5.18 Difrátogramas de raios-X da zeólita A sintetizada em 24 horas - ZA-24H-D.....	75
Figura 5.19 Difrátograma de raios-X da zeólita A sintetizada em 2 horas - ZA-2H-D	76
Figura 5.20 Difrátogramas de raios-X zeólita A sintetizada em 24 minutos - amostra ZA-24M-D	77
Figura 5.21 DRX comparativo das amostras ZA-24M-D, ZA-2H-D e ZA-24H-D.....	79
Figura 5.22 Acompanhamento da estabilidade da zeólita A com o DRX de 2 a 24 horas.....	79
Figura 5.23 Acompanhamento da formação da zeólita A com o DRX de 6 a 24 minutos	80
Figura 5.24 Acompanhamento da formação da zeólita A com o DRX de 6 a 24 minutos.	81
Figura 5.25 Gráfico do Ln da concentração em função do tempo, formação de zeólita A.....	82
Figura 5.26 DTA/TG da zeólita A em modo dinâmico ou amostra ZA-24H-D	84
Figura 5.27 DTA/TG da zeólita A em modo dinâmico ou amostra ZA-2H-D	85
Figura 5.28 (a), (b) e (c) são micrografias da amostra ZA-24H-D e (d) de uma zeólita A sintetizada por Maia <i>et al.</i> (2007).....	86
Figura 5.29 A, B, C e D são micrografias da amostra ZA-2H-D.	87
Figura 5.30 A, B, C e D são micrografias da amostra ZA-24M-D.	88
Figura 5.31 Análise granulométrica da Zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-E	89
Figura 5.32 Análise granulométrica da zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-D	89
Figura 5.33 Efeito do tempo de troca catiônica de Na ⁺ por Ca ²⁺	92
Figura 5.34 Difrátograma comparativo da zeólita A e zeólita 5A.	94
Figura 5.35 DRX da zeólita 5A - amostra Z5A-8H-E.....	96
Figura 5.36 Difrátogramas de raios-X da amostra Z5A-8H-D.....	97
Figura 5.37 DTA/TG da zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-E.....	99
Figura 5.38 DTA/TG da Zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-D.....	100
Figura 5.39 A, B, C, D, E e F são micrografias da amostra Z5A-8H-E.....	101
Figura 5.40 A, B, C, D, E e F São micrografias da amostra Z5A-8H-D.....	102
Figura 5.41 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas A sintetizadas sistema estático e sistema dinâmico, no período reacional de 24 horas.	104
Figura 5.42 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas A sintetizadas no sistema dinâmico nos períodos reacionais de 2 e 24 horas.....	105
Figura 5.43 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas 5A no período reacional de 8 horas, sintetizadas a partir de zeolitas A obtidas pelo sistema estático e sistema dinâmico.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Números referentes ao beneficiamento dos caulins das três empresas localizadas no estado do Pará.	9
Tabela 2.2 Grupos estruturais das zeólitas.	17
Tabela 3.3 Classificação IUPAC das zeólitas	18
Tabela 4.1 Nomenclatura e especificações das amostras no sistema estático e dinâmico.	48
Tabela 5.1 Composição química da caulinita da região do Rio Capim (Caulim TP) e de outros locais.	55
Tabela 5.2 Fichas do PDF consultadas	57
Tabela 5.3 Parâmetros cinéticos referente a decomposição térmica do caulim Tube Press a temperaturas constantes.	59
Tabela 5.4 Composição química da zeólita A sintetizada em modo estático e do caulim de partida.	64
Tabela 5.5 Padrões de DRX da zeólita A observados experimentalmente (ZA-ZA-24H-E) e os obtidos pela IZA 2010 e Ficha PDF.	65
Tabela 5.6 Composição química das zeólitas A sintetizadas pelo sistema dinâmico e da utilizada como comparação.	71
Tabela 5.7 Cinética de formação da zeólita A sintetizada em modo dinâmico acompanhada através da sua composição química por FRX.	72
Tabela 5.8 Constante de velocidade e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos.	73
Tabela 5.9 Padrões de DRX da zeólita A. Dados observados pela IZA e os obtidos da zeólita A sintetizadas neste trabalho (ZA-2H-D, ZA-24H-D).	78
Tabela 5.10 Concentrações de zeólita A sintetizada em função do tempo de reação.	81
Tabela 5.11 Constante de velocidade e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos.	82
Tabela 5.12 Composição química da zeólitas 5A sintetizadas e suas zeólitas de partida.	90
Tabela 5.13 Acompanhamento cinético para troca catiônica de Na ⁺ por Ca ²⁺ através de FRX.	91
Tabela 5.14 Parâmetros cinéticos obtidos para troca catiônica de Na ⁺ por Ca ²⁺	92
Tabela 5.15 Comparação entre as fichas do PDF consultadas	95
Tabela 5.16 Comparação entre as fichas do PDF consultadas.	95
Tabela 5.17 Comparação dos dados de difração de raios- x apresentados pelas zeólitas experimentais com os dados das fichas padrões PDF da zeólita A e 5A.	97
Tabela 5.18 Médias de adsorção das zeólitas experimentais e das zeólitas comerciais.	103

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

CADAM	Caulim da Amazônia S/A
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim S/A
PPSA	Pará Pigmentos S/A
DNPM	Departamento Nacional de produção Mineral
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry.
FRX	Fluorescência de Raios-X
DRX	Difração de Raios-X
FRX	Fluorescência de Raios-X
LCM	Laboratório de Caracterização Mineral
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
TG	Termogravimétrica
LVPQ	Laboratório Virtual de Processos Químicos
θ	Ângulo de difração [Grau]
T	Tempo em minutos

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFO	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/SÍMBOLOS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CAULIM	4
3.1.1 Considerações gerais	4
3.1.2 Origens dos caulins.....	5
3.1.3 Principal constituinte do caulim	6
3.1.4 Caulim na Amazônia	8
3.1.5 Processo de beneficiamento de caulim.....	8
3.1.6 Metacaulim	12
3.2 ZEÓLITAS	13
3.2.1 Definição de zeólitas	14
3.2.2 Estrutura das zeólitas	15
3.2.3 Zeólitas sintéticas	19
3.2.4 Propriedades e utilização das zeólitas	19
3.3 ZEÓLITA A	21

3.3.1 Processos de obtenção de Zeólita A	22
3.4 ZEÓLITA 5A E PROCESSO DE OBTENÇÃO.....	25
3.5 ADSORÇÃO	26
3.5.1 Tipos de adsorção	28
3.5.1.1 Adsorção física	28
3.5.1.2 Adsorção química.....	29
3.5.2 Tipos de adsorventes	29
3.5.2.1 Sílica gel	30
3.5.2.2 Alumina ativada.....	31
3.5.2.3 Carvão ativado.....	31
3.5.2.4 Zeólitas	31
3.5.3 Isotermas de adsorção.....	32
3.5.3.1 Isoterma de Langmuir.....	33
3.5.3.2 Modelo de Freundlich.....	34
3.6 CINÉTICA	35
3.6.1 Equação de velocidade e constante de velocidade (k).....	36
3.6.2 Condições de reação e velocidade da reação.....	37
3.6.3 Ordem da reação	38
3.6.4 Modelo cinético	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 MATERIAIS	41
4.1.1 Caulim	41
4.1.2 Caulim calcinado (metacaulim).....	42
4.1.3 Solução hidróxido de sódio (NaOH)	43
4.1.4 Solução cloreto de cálcio (CaCl ₂).....	43
4.1.5 Síntese de Zeólita A.....	44
4.1.5.1 Síntese de zeólita A em sistema estático	44

4.1.5.2 Síntese de zeólita A em sistema dinâmico	45
4.1.6 Síntese zeólita 5A por troca iônica	46
4.1.7 Ensaios para a determinação da cinética na síntese de zeólita A e 5A.....	47
4.1.8 Nomenclatura adotada	47
4.1.9 Processo de adsorção de umidade	48
4.2 MÉTODOS DE ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	48
4.2.1 Análise granulométrica.....	48
4.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX).....	49
4.2.3 Difração de raios-X (DRX)	50
4.2.4 Análise termodiferencial-temogravimétrica (DTA-TG)	51
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM	53
5.1.1 Análise granulométrica.....	53
5.1.2 Composição química do caulim	54
5.1.3 Dados de difração de raios-X do caulim	55
5.1.4 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do caulim.	57
5.1.5 Aspectos texturais e micromofológicos do caulim.....	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A	63
5.2.1 Caracterização da síntese da zeólita A em sistema estático	63
5.2.1.1 Análise Granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema estático	63
5.2.1.2 Composição química da zeólita A do sistema estático.....	63
5.2.1.3 Dados de difração de raios-X da zeólita A	64
5.2.1.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).....	66
5.2.1.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita A.....	67
5.2.2 Caracterização da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico	69
5.2.2.1 Análise granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico	69

5.2.2.2 Composição da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico	71
5.2.2.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).....	83
5.2.2.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita A	85
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 5A	88
5.3.1 Análise granulométrica da zeólita 5A	88
5.3.2 Composição química da zeólita 5A	90
5.3.3 Dados de Difração de Raios-X da zeólita 5A.....	93
5.3.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).....	98
5.3.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita 5A	100
5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE UMIDADE DO AR UTILIZADO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS	103
6 CONCLUSÕES	106
7 SUGESTÕES	107
REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a maior conscientização das questões ambientais e as políticas estatais sobre preservação ambiental vêm fazendo com que surjam novas propostas de reciclagem de resíduos e de redução da quantidade destes, gerados a partir dos avanços industriais. Transformar resíduos em subprodutos, agregando-lhes valores e utilidade à sociedade é de suma importância.

A região Amazônica é detentora das maiores reservas brasileiras de caulim com qualidade de alvura, após beneficiamento, própria para utilização em cobertura de papel. Os destaques são para as minas da região do Rio Capim, NE do Estado do Pará, onde duas minas importantes estão em operação, sendo atualmente exploradas pelas Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). A outra região importante é a do Rio Jarí, com uma mina localizada no Estado do Amapá com o processo de beneficiamento de caulim realizado pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) localizada no Estado do Pará. Esse beneficiamento de caulim gera um grande volume de rejeito, constituído essencialmente por caulinita (composta, especificamente, por SiO_2 e Al_2O_3), depositados em bacias que ocupam extensas áreas e representam um delicado passivo ambiental para as empresas e para a sociedade.

Apresentar uma das formas de reaproveitamento do rejeito proveniente do beneficiamento de caulim para o papel vem sendo uma das principais preocupações para as pesquisas atuais. Uma dessas formas de reaproveitamento constitui-se no emprego dos rejeitos no processo de síntese de Zeólitas, pois o caulim é fonte de matéria-prima para a sua síntese, em especial a zeólita A, na qual os seus principais componentes químicos são a alumina e a sílica e o Estado do Pará dispõe de grandes fontes de rejeito de caulim rico nessa matéria-prima.

Zeólitas são silicatos hidratados de alumínio e silício (aluminossilicatos hidratados) cristalinos que apresentam distribuição de poros e canais bem definidos com elevadas áreas específicas, apresentam capacidade de adsorção para purificação de gases e vapores; trocam de cátions elevadas, que tornam esses materiais excelentes adsorventes, catalisadores e com grandes aplicações na indústria petroquímica (Luz 2005), por outro lado as zeólitas apresentam elevado valor agregado. Por exemplo, o caulim para cobertura de papel apresenta um valor de U\$ 120,00/t e a zeólita A utilizada na secagem de gás natural apresenta um valor em torno de U\$ 800,00/t (Grupo Alibaba 2011).

Um dos maiores exemplos da utilização nobre da zeólitas é o seu uso no processo do biodiesel, onde elas estão ligadas, intimamente, no tratamento do álcool. Este tratamento consiste na retirada de H₂O existente no álcool, transformando-o em um álcool anidro que é utilizado na transesterificação, reação formadora do éster (biodiesel). Essa extração de H₂O se faz necessária, pois a água inibe a reação formadora do biodiesel.

Zeólitas sintéticas são produzidas, normalmente, a partir de géis de silicato de sódio e de hidróxido de alumínio sobre condições hidrotérmicas a elevadas temperaturas, entretanto, também podem ser sintetizados a partir de caulim ou de metacaulim como fonte de Al₂O₃ e SiO₂ em reação com solução alcalinas NaOH ou Na₂CO₃ sob condições hidrotérmicas por aquecimento convencional (através de estufa, forno mufla e em manta com aquecimento sob a agitação). Nesta última década começaram a ser desenvolvidos processos de síntese de zeólita a partir de caulim e metacaulim em solução de hidróxido de sódio utilizado micro-ondas como fonte de aquecimento onde foram produzidas zeólitas A puras (Bonaccorsi *et al.* 2003).

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.

2 OBJETIVOS

Devido ao fato do estado do Pará ser o maior produtor de caulim do Brasil, produzindo quase que exclusivamente caulim para cobertura de papel, e por ser uma indústria mineral que gera um grande volume de rejeito que se encontra disponível para qualquer indústria que necessite de uma fonte de sílica e alumina que podem ser utilizados na síntese de zeólitas que é um material de elevado valor agregado que necessitam para sua produção uma fonte de sílica e alumina mais uma fonte de hidróxido alcalino como hidróxido de sódio. Pelos fatos apresentados o Grupo de Geologia e Mineralogia Aplicada e o Grupo de Desenvolvimento de Processos da Faculdade de Engenharia Química ambos da Universidade Federal do Pará vem desenvolvendo processos de produção de zeólita em trabalhos desenvolvidos por Saldanha 2007, Maia 2007, Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2008, Da Paz 2008, Moraes & Santana 2008, Moraes 2008, Serra 2009, Moraes 2010, Maia 2011. Outras aplicações também foram avaliadas como na cerâmica (Flores 2000, Martelli 2006), na produção de cimentos (Barata & Dal Molin 2002, Barata 2007) e na adsorção de espécies aniônicas poluentes (Moraes 2008). Por todos os estudos já descritos este trabalho tem como objetivos:

2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver sínteses de zeólita A comparando os métodos de sínteses estático e dinâmico.
- Desenvolver um aumento de escala na síntese de zeólita A.
- Desenvolver métodos de síntese de zeólita 5A através de trocas catiônica a partir da zeólita A.
- Obtenção da cinética de formação da zeólita A.
- Obtenção da cinética de formação da zeólita 5A.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Levantamento das isotermas de adsorção de umidade em ar feitas em três ciclos com as zeólitas A e 5A produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAULIM

3.1.1 Considerações gerais

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (Grim 1953, Santos 1989).

O principal constituinte mineralógico do caulim é a caulinita (Grim 1953, Moore & Reynolds 1997). Segundo Sampaio *et al.* (2001), o caulim está associado a minerais contaminantes como: quartzo, mica, anatásio, rutilo, zircão, hematita e óxido de ferro hidratado.

Segundo Luz (1995), o caulim é um produto originado mais comumente pela alteração de intemperismo de silicatos de alumínio como os feldspatos, estes são ditos como caulins primários. Já caulins secundários destacam-se pela sua granulometria e qualidade, sendo encontrado principalmente no Brasil e nos Estados Unidos. Contudo, vale ressaltar que a formação de caulins primários também ocorre no Brasil devido à região amazônica ser de clima, quente e úmido, de zona equatorial o que favorece o intemperismo.

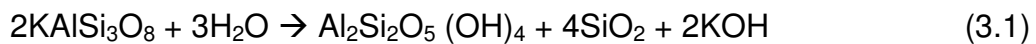
Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicos e refratários (Santos 1989).

O caulim também é utilizado, em menor proporção na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, cimentos, inseticidas, produtos farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (Souza 2000, Silva 2001).

Atualmente, os caulins e seus rejeitos vem sendo utilizados em sínteses, em especial nos processos de síntese de zeólitas, pois o caulim é fonte de matéria-prima com os seus principais componentes químicos: alumina e sílica.

3.1.2 Origens dos caulins

Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas *in situ*, podem ser classificados como intemperizados, hidrotermais e solfataras. O processo de caulinização por intemperismo de uma rocha ocorre devido à hidrólise de um silicato anidro de alumínio, seguida de remoção de álcalis. No processo de intemperismo, em regiões de clima tropical (quente e úmido), as condições favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos contidos em granitos, pegmatitos e rochas metamórficas (Luz 1995). A reação característica do que ocorre no processo do intemperismo é verificado na Equação 3.1.



Os caulins do tipo hidrotermal são formados pela alteração da rocha a partir da circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Neste caso é necessário que a rocha apresente porosidade e permeabilidade adequadas. Os granitos são as "rochas-mãe" mais comuns na formação de depósitos hidrotermais de caulins primários. As principais ocorrências deste tipo de depósito estão localizadas em Saint Austell e Cornwall, na Inglaterra, Maungaparerua (Nova Zelândia), Suzhou e Shangai (China), entre outros (Luz 1995).

De acordo com Luz (1995) os caulins primários do tipo solfatara são formados pela alteração de rochas a partir da ação de emanações vulcânicas ácidas, constituídas de vapores d'água, ricos em enxofre, pois a presença de enxofre favorece a formação da caulinita rica em quartzo. Este tipo de depósito ocorre nas imediações de Roma, Itália.

Já caulins secundários são oriundos de depósitos de sedimentos e ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. As diferentes origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica. 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 (Santos 1989).

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. Depósitos secundários são comuns na Geórgia (EUA); Rio Jari-AP e Rio Capim-PA no norte do Brasil (Bristow 1987).

Segundo Bristow (1987) 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. As *areias caulínicas* contêm menos de 20% de caulinita. A areia rejeitada no processo de beneficiamento é, normalmente, destinada à construção civil.

As *argilas plásticas* (*ball clays*) são constituídas principalmente de caulinita, com a(s) presença(s) de illita e material carbonoso. As *argilas refratárias* apresentam uma composição química similar às argilas plásticas, no entanto ocorrem associadas à gibsita e à haloisita. Quanto maior o teor de alumina de uma argila refratária, maior a sua refratariedade. Esta diminui com a presença de impurezas do tipo ferro e óxido de cálcio. As *argilas silicosas* (*flint clays*) são constituídas de caulinita, contendo ferro e outros componentes escorificantes. Geralmente são bastante refratárias e, em algumas situações, podem suportar condições mais adversas do que as argilas ordinárias, de base refratária (Luz 1995).

3.1.3 Principal constituinte do caulim

Segundo Grim (1953), Moore & Reynolds (1997) e Santos (1989) o principal constituinte mineralógico do caulim é a caulinita. Caulinita é o nome dado ao argilomineral do grupo caulinita que é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1(T-O) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros de 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 (Figura 3.1). Segundo Santos (1989) essa folha octaédrica também é chamada folha de gibsita 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*. 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 é o argilomineral mais importante e o mais abundante do grupo caulinita. Outros argilominerais formam o grupo da caulinita como a halloysita, dickita e nacrita. O filossilicato caulinita tem como composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição (Santos 1989, Luz 1995). Apresenta uma clivagem perfeita de {001} e simetria

triclínica $\alpha = 90^\circ$, 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° a 50° . A distância entre camadas (d_{001}) varia de 7,1 a 7,3 Å (Cornelis 2007, Souza 2000). A estrutura da caulinita é verificada na Figura 3.1.

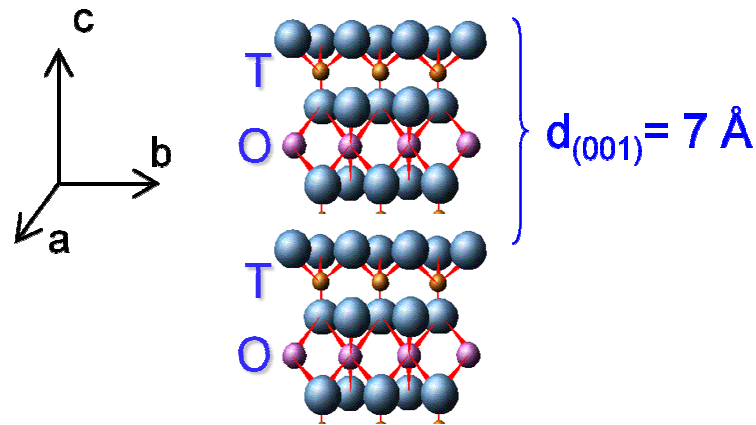


Figura 3.1 Estrutura em folhas da caulinita formada de tetraedros e octaedros

A fraca ligação entre as camadas proporciona ao mineral um caráter placoso, quando visto 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).

De acordo com Carneiro (2003) a caulinita pode apresentar uma elevada, média e alta ordem estrutural ao longo do eixo “b” da estrutura triclínica (ou monoclínica), 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.

Conforme Toledo *et al.* (2003) esse elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição são chamadas impropriamente de “bem cristalizadas” ou “mal-cristalizadas”, respectivamente. Quando a caulinita contém um elevado grau de ordem no eixo **b** ela apresenta um tipo de DRX, obtida sem orientação preferencial. O mesmo ocorre com a caulinita com elevado grau de desordem no eixo b. A característica do DRX é a seguinte: as reflexões agudas e nítidas da caulinita “bem cristalizada”: 020 (4,45Å), 110 (4,35Å), 111 (4,17Å), 111 (4,12Å), 021 (3,837Å) e 021 (3,734Å) são menos intensas do que as reflexões basais 001 (7,15Å) e 002 (3,566Å). Essas reflexões menos intensas se “fundem” na banda difusa de formato triangular 020,110 (4,45Å-4,422Å) que ocorre no intervalo $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ na caulinita “mal-cristalizada”. Estas diferenças 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 “doublets” (pares de picos): (2,55Å; 2,50Å) e (2,375Å; 2,325Å).

3.1.4 Caulim na Amazônia

As reservas brasileiras de caulins sedimentares estão localizadas quase que totalmente na região norte do País, aproximadamente 97%, nos estados do Pará, Amapá e Amazonas (Sena *et al.* 2007). De acordo com Brasil (2006) essas reservas estão distribuídas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas.

No estado do Pará estão localizadas três indústrias de beneficiamento de caulim para papel: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Enquanto as minas da PPSA e IRCC estão localizadas no mesmo estado, na bacia do rio Capim, a mina da CADAM tem sua instalação no Estado do Amapá (Barata 2007). A indústria do caulim gera um grande volume de rejeito, como este é constituído principalmente por caulinita com pouquíssimas impurezas, vem sendo utilizado como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicação (Maia 2007).

Em 2005, essas empresas declararam ao Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM), um crescimento de 1,3% na produção de caulim beneficiado em relação ao ano anterior, passando de 2,38 milhões de toneladas para 2,41 milhões de toneladas. Ainda segundo dados do DNPM-2005, a IRCC permanece na liderança da produção nacional com 40%, seguida da CADAM com 31%, PPSA com 22% e outros com 7%. Ressaltando que todas elas apresentaram ligeira ampliação de sua produção para atender o mercado internacional (Da Paz 2008).

3.1.5 Processo de beneficiamento de caulim

A produção brasileira, nos anos 1976 a 2005, foi de 23.272.416 milhões de toneladas de caulins do tipo “coating” (caulim para revestimento do papel) e “filler” (caulim para enchimento de papel). A IRCC é a maior produtora nacional, seguida da CADAM S.A. e a PPSA com a menor produção entre elas. A IRCC e a PPSA exploram as jazidas do Rio Capim e a CADAM SA, o caulim do Morro do Felipe (Brasil 2006, Barata 2007).

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 2010. A IRCC estima que em 2010 sua produção beneficiada, passará para 1,65 milhões de t/ano, o que significará um aumento de 71,2% em relação à produção atual, o que dependerá de investimentos de 33,5 milhões de reais. A CADAM S.A. tem planos de expansão de sua produção beneficiada para 780 mil t/ano até 2010, com investimento de 12,3 milhões de reais. Já a PPSA projeta uma produção beneficiada de 600 mil t/ano com investimento nos próximos 3 anos, da ordem de 19,5 milhões de reais (Brasil 2009).

A Tabela 3.1 mostra a produção de cada uma das empresas e a quantidade gerada de caulim resíduo e caulim produto.

Tabela 3.1 Números referentes ao beneficiamento dos caulins das três empresas localizadas no estado do Pará.

EMPRESA	ANO	CAULIM PRODUTO (t / ANO)	REJEITO (t / ANO)
CADAM	1976-2005	12.664.193	4.988.924
PPSA	1996-2005	3.029.213	2.019.475
IMERY(S(IRCC)	1996-2005	7.579.010	751.901
RESIDUO TOTAL	23.272.416	7.766.300	5.972.480

Fonte: Brasil 1998- 2006, Barata 2007.

Observa-se uma grande diferença entre a produção dos rejeitos das empresas CADAM e PPSA em relação à IRCC, já que a mesma utiliza o processo de delaminação de seu rejeito transformando-o em um novo produto chamado de caulim tube Press.

De acordo com Sampaio *et al.* (2001) 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 μm de abertura, para remoção de resíduos orgânicos.



Figura 3.2 Imagem de satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.

FONTE: Google Earth 2009.

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 (Figura 3.2), 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 3.3 mostra um fluxograma explicativo referente às etapas de beneficiamento do caulim via úmido.

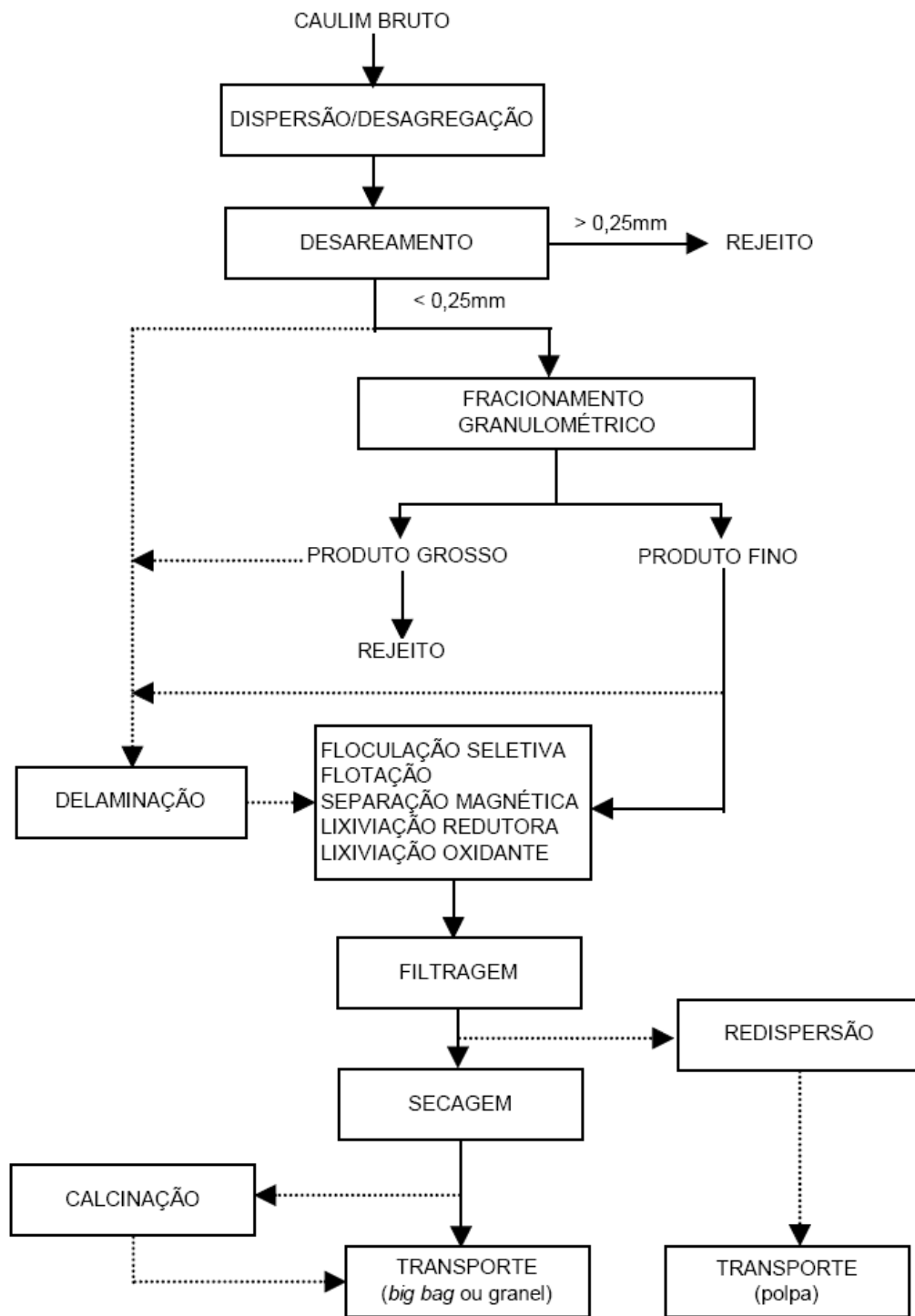


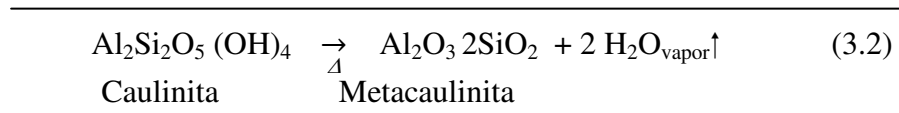
Figura 3.3 Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim via úmida
Fonte: Luz 2005.

O rejeito gerado pelas indústrias de beneficiamento de caulim apesar de ser essencialmente caulínico, 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.

3.1.6 Metacaulim

O metacaulim é uma fase não cristalina na qual o caulim é transformado através da calcinação quando aquecido a altas temperaturas. A sua temperatura teórica de queima é cerca de 550°C, quando uma reação endotérmica de desidroxilação (Grim 1953, Santos 1989), como verificado:



Durante a calcinação do caulim até 200°C, toda a água adsorvida à superfície da caulinita é eliminada. A desidroxilação acontece teoricamente a 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 (Si e Al) como na caulinita (Grim 1953).

A metacaulinita é considerada mais reativa que a caulinita, e é mais facilmente lixiviada por ácido ou por base (Breck 1974). De acordo com Rigo *et al.* (2009) e Maia (2007) essa transformação é necessária, pois a metacaulinita é mais adequada para a síntese de zeólitas. Na desidratação 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.

3.2 ZEÓLITAS

Há 255 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 2004).

Depois de 106 anos da descoberta da stilbita, 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 (Luz 1994).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. 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 (Luz 1995).

Com a descoberta de centenas de depósitos sedimentares de zeólitas, e motivados pelos baixos custos de lavra, e já conhecendo as potencialidades de uso industrial desse mineral, por conta de suas propriedades físicas, químicas e de sua estrutura cristalina, começaram a partir de 1950, as primeiras aplicações delas (Luz 1994).

Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina (Luz 1995). Essa característica permite que as zeólitas façam parte da família das peneiras moleculares que são sólidos com porosidade definida e com capacidade de separação de moléculas por suas dimensões e geometria.

3.2.1 Definição de zeólitas

Segundo Breck (1974) zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Já Barrer (1978) classificou as zeólitas como tectossilicatos que são formados por união simultânea dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 estendido infinitamente, resultando em um arranjo tridimensional, ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio. De acordo com Luz (2005) a atual definição de zeólita, proposta 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 extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C , sendo quase sempre reversível. O arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si/Al que pode variar de 1:1 até $\infty:1$, de acordo com a regra de Löwenstein (Saldanha 2007).

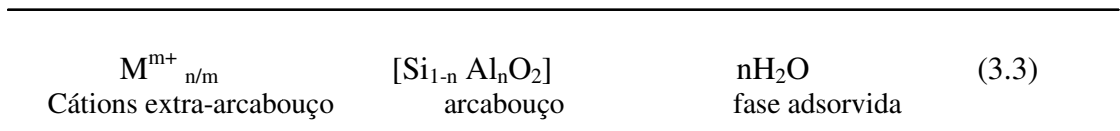
A fórmula química por célula unitária é $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{Z H}_2\text{O}$, onde M é o cátion de valência n, Z é o número de moléculas de água e $(x + y)$ número de tetraedros por célula unitária (Luz 1994). A razão x/y, dependendo da estrutura da zeólita 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).

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As 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). Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas (Luz 1994).

As zeólitas naturais e sintéticas são usadas em vários processos tais como: na recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro; como dessecantes orgânicos; na adsorção seletiva de CO₂ em misturas gasosas contendo O₂ e N₂, no craqueamento e na separação de hidrocarbonetos (Maia 2011).

3.2.2 Estrutura das zeólitas

Para Auerbach *et al.* 2003 a estrutura das zeólitas é formada essencialmente por três componentes: cátions extra framework (extra-arcabouço), cátions do *framework* (arcabouço) e fase sorvida (H₂O) como a vemos na Equação 3.3.



Essas estruturas zeolíticas na maioria das zeólitas segundo Luz (1995) são formadas por uma unidade básica de átomos de Al e Si, onde tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram nos centros dos tetraedros formados pelos átomos de oxigênios e ligado a um cátion monovalente ou bivalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. A Figura 3.4 ilustra o átomo bivalente (cátion de compensação) para balancear as cargas entre Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

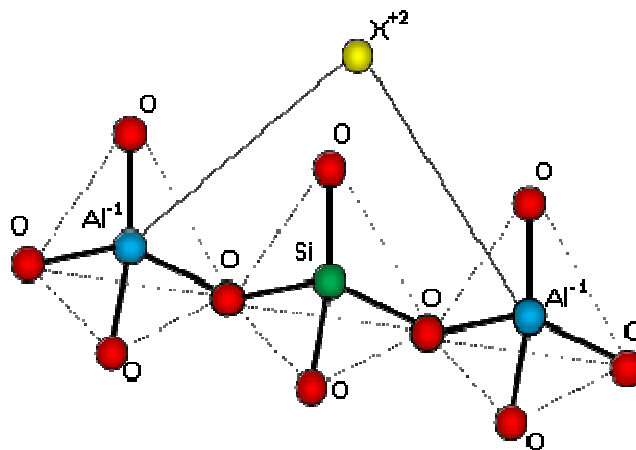


Figura 3.4 Unidade estrutural básica das zeólitas
Fonte: Rocha Júnior 2010.

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), como mostra a Figura 3.5.

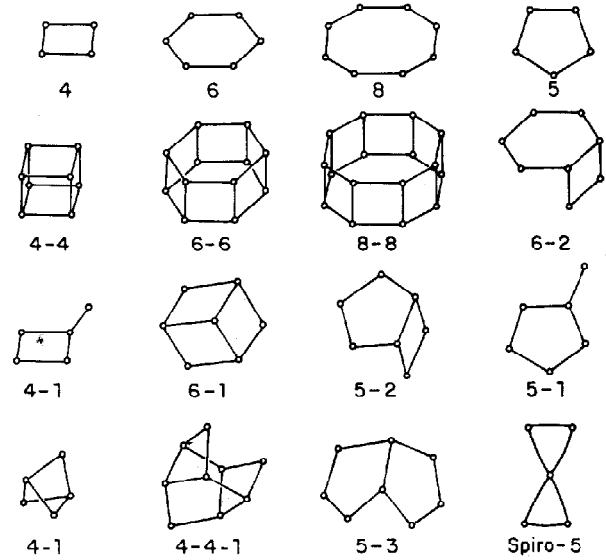


Figura 3.5 Unidades de construção secundária
Fonte: Luz 1994.

Essas unidades secundárias são formadoras de canais e cavidades (poros) interconectados de dimensões moleculares (canais), que geram a estrutura (Figura 4), nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais.

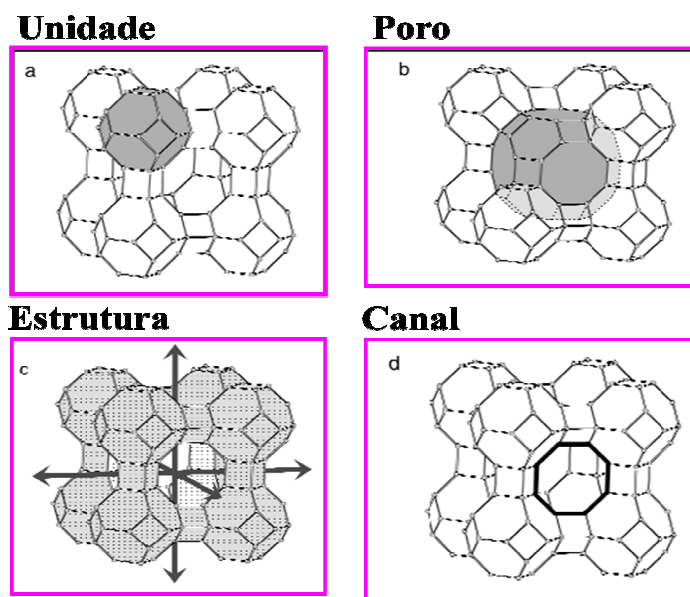


Figura 3.6 Unidade básica (a), poro (b), estrutura (c) e canal(d).

Baseado nesse tipo de estrutura, Breck classificou as Zeólitas em 7 grupos (Tabela 3.2).

Tabela 2.2 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 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4-1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5-1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4-4-1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, Stilbita

Fonte: Breck 1974, Luz 1995.

De acordo com Khajavi *et al.* (2007), a estrutura das zeólitas pode, também, ser apresentada através de formas poliédricas das unidades de construção secundária, também conhecidas como cavidades, são elas: α -cavidade, β -cavidade ou cavidade sodalita, γ -cavidade ou cavidade gmelina e a ϵ - cavidade ou cavidade cancrinita (Figura 3.7).

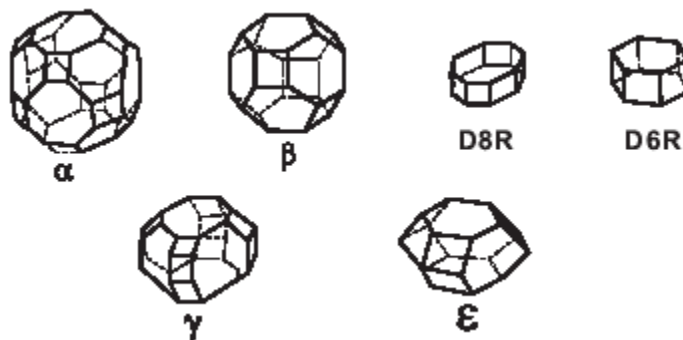


Figura 3.7 Grupos Poliedros
Fonte: Breck 197).

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, como exemplificado na Tabela 3.3. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$),

médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.

Tabela 3.3 Classificação IUPAC das zeólitas

Tamanho do microporo	Diâmetro do Poro Å	Nome comum	Símbolo estrutural	dimensão	Maior molécula adsorvida
Pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 X 5,6	TS-1, ZSM	MFI	3	Cicloexano
	3,9 X 6,3	AIPO	AEL	1	Cicloexano
Grande	5,5 X 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamina
Supergrande	~6 X ~7	Zeólita B	BEA	3	-
	7,9 X 8,7	AIP-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Trisopropilbenzeno
Mesoporosa	13,2 X 4,0	Cloverita	CLO	3	-
	15 X 100		MCM-41	1	-

*Dimensão 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z

Fonte: Luz, 1995

Para Braga & Morgon (2007) a unidade secundária dá origem a vários outros tipos de zeólitas (Figura 3.8). O tipo e o tamanho do poro dependem do cátion de compensação presente em cada estrutura zeolítica.

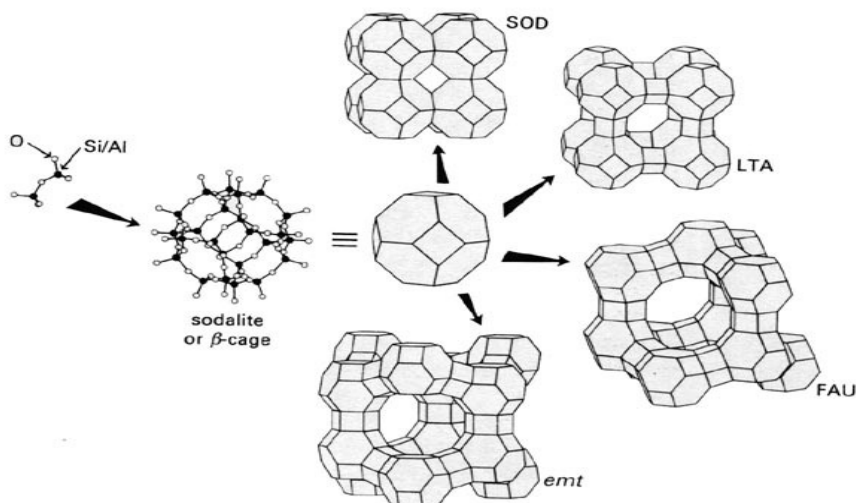


Figura 3.8 Sequência de formação de zeólitas

Fonte: Luna *et al.* 2001.

3.2.3 Zeólitas sintéticas

Nos processos de síntese de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas resultou nos processos provenientes da utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado. As zeólitas podem ser formadas em condições hidrotermais, ou seja, sua cristalização ocorre a partir de sistemas aquosos, que contém os componentes químicos necessários em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado (Breck 1974).

De acordo com Kallai & Lapidés (2007), a própria caulinita *in natura* também pode ser utilizada como fonte dos átomos de Si e Al na síntese de algumas zeólitas e no caso da fonte de cátion ser o hidróxido de sódio teremos fases cristalinas distintas no produto final como a hidroxisodalita.

Segundo Breck (1974), não há uma regra geral para a nomenclatura das zeólitas sintéticas, mas o pesquisador original tem prioridade para designar a zeólita pela primeira letra de seu nome. Em alguns casos, vários estudiosos têm empregado a palavra sintética depois do nome da zeólita natural, para indicar a semelhança da estrutura cristalina de ambas. Para zeólitas de diferentes formas catiônicas, que podem ser preparadas por troca iônica, em sua nomenclatura é adicionado anteriormente o cátion trocável, por exemplo, zeólita CaA, refere-se à zeólita A que apresenta o cálcio como cátion trocável. Porém quando a estrutura da zeólita sintética apresentar os átomos de tetraedros diferentes de Al e Si como P, Ga e Ge, o símbolo desses elementos são utilizado como prefixo e com hífen para diferenciar essa zeólita, como na zeólita P-L de cela unitária $K_{21}[(AlO_2)_{34}(SiO_2)_{34}(PO_2)_{13}]_{42}H_2O$.

3.2.4 Propriedades e utilização das zeólitas

Atualmente, o campo de aplicação das zeólitas é bastante diversificado, podendo ser dividido em categorias baseadas em suas propriedades como tamanho de poro, alta área específica e seletividade. Os campos de aplicação são mais nobres e vão de separação molecular, adsorção de água, adsorção de metais pesados, adsorção de gases, troca iônica até catálise.

Uma das principais características das zeólitas é a uniformidade do tamanho de seus poros e canais em função do tipo de estrutura formada (Figura 3.9). 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 3.9 mostra a uniformidade do poro zeolítico quando comparado com outros tipos de adsorventes como, por exemplo, sílica gel.

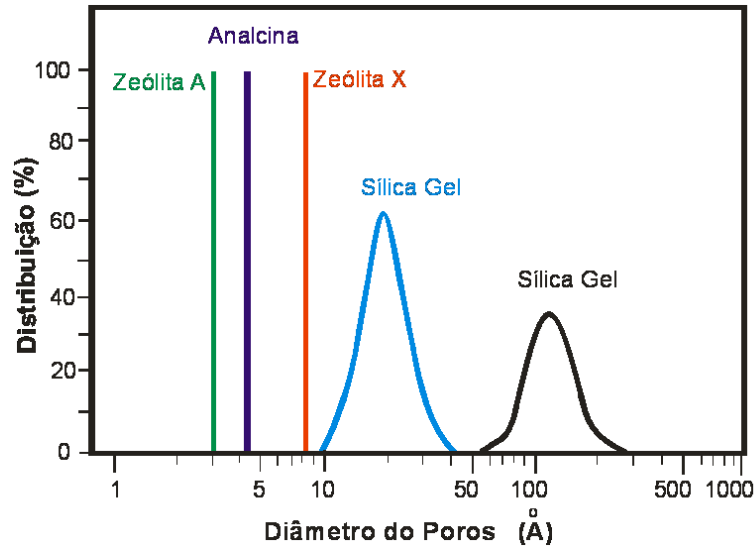


Figura 3.9 Diagrama de distribuição dos poros
Fonte: Adaptado do site Molecular Sieve 2010.

Sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro das cavidades das zeólitas (Rabo 1976). Essa característica é utilizada na adsorção de água no processo de desidratação de etanol (Figura 3.10), e também na reação de transesterificação (produção de biodiesel), considerando que a presença de água prejudica esta reação de transesterificação.

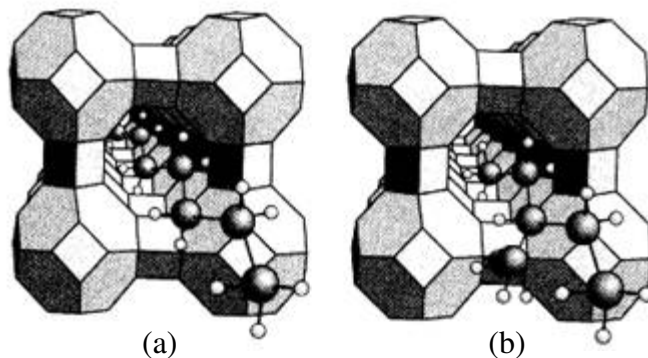


Figura 3.10 Estrutura da zeólitas A adsorvendo uma molécula linear, mas em (b) sendo seletiva pela ramificação da molécula.
Fonte: Luna *et al.* 2001.

3.3 ZEÓLITA A

Em 1956, Breck e Reed sintetizaram pela primeira vez a zeólita A (Breck 1974, Maia 2007) e a partir desse momento, outros pesquisadores conseguiram sintetizá-la com sucesso, ressaltando em estudos mais recente como o de Maia (2007a, et al., 2007b) e Melo (2009a, et al., 2010b).

A zeólita A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,60 Å. A fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ou na forma de óxido $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2 4,5 \text{H}_2\text{O}$ (Rigo *et al.* 2009). Como o caulim e o metacaulim tem razão Si/Al igual a 1, podem ser utilizados como fontes na síntese de zeólita A.

Estruturalmente, a zeólita A pertence ao grupo C4-C4. Sua estrutura cristalina pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros (Figura 3.11): um cubo simples (4-4) formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, 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 α ” 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 (Rabo 1974, Gianetto *et al.* 2000).

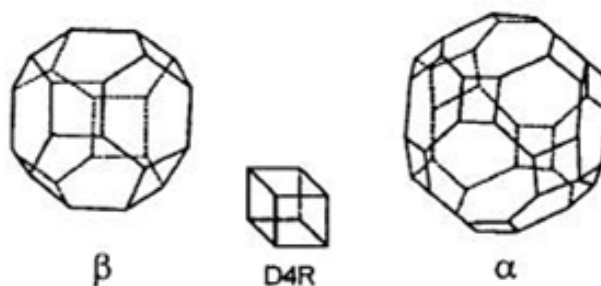


Figura 3.11 Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas
Fonte: Adaptado de GIANETTO *et al.* 2000.

Segundo Breck (1974) e Melo (2009) a combinação das supercavidades α entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita A com uma morfologia cúbica bem característica, como pode ser visto na Figura 3.12.

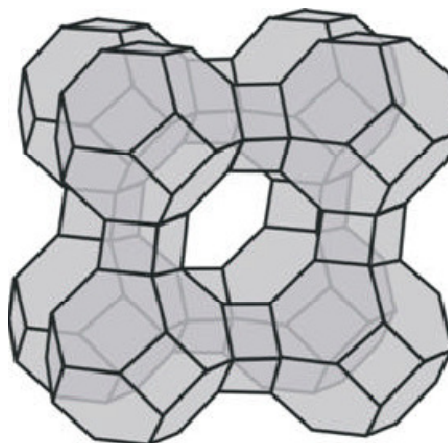


Figura 3.12 Estrutura da zeólita A
 Fonte: Gianetto *et al.* 2000

A zeólita A é especialmente atrativa em suas aplicações devido possuir poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de cerca de 3, 4 e 5 Å, dependendo respectivamente da forma do íon trocável: K, Na e Ca (Rabo 1974).

Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4Å e tem-se a zeólita NaA e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes (Gianetto *et al.* 2000).

Zeólitas da família A (Na, K e Ca) são geralmente utilizadas como um dessecante industrial, pelo fato de exibir alta adsorção preferencial pela molécula de água devido à abertura de seus pequenos poros e a natureza polar de sua estrutura. Em oposição à sílica gel que além da água adsorve também várias outras moléculas. A zeólita A também pode ser usada na adsorção de moléculas de NH_3 e CO_2 (Jaramillo & Chandross 2004).

3.3.1 Processos de obtenção de Zeólita A

Atualmente, zeólitas A podem ser sintetizadas através de dois tipos de processo de aquecimento: 1) convencional que consiste em um aquecimento através de estufa, forno mufla, banho maria e sob agitação e parâmetros já definidos pela velha escola de estudo zeolítico; 2) Aquecimento não convencional, utilizado um forno de microondas.

As zeólitas sintetizadas sob condições hidrotermais a elevadas temperaturas utilizando caulim e metacaulim, como fonte de silício e alumínio, através de reações com soluções básicas sob condições hidrotermais por aquecimento convencional foram feitas por Breck (1974).

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 Na₂O: 1 Al₂O₃: 1,187 SiO₂: 145 H₂O, 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: 1,26Na₂O: Al₂O₃: 2SiO₂: nH₂O, 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 cm³, diâmetro interno de 2,8 cm e comprimento de 10 cm. A autoclave utilizada no processo de síntese desse trabalho é apresentada na Figura 4. Melo (2009) e Melo *et al.* (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.



Figura 3.13 Autoclave
Fonte: Maia 2007.

Nesta última década começaram a ser desenvolvidos processos de síntese de zeólita A a partir de caulim e metacaulim utilizando microondas como fonte de aquecimento. Esse método vem ganhando fortes adeptos no meio acadêmico, por se tratar de uma síntese rápida (2 – 8 horas) e um aquecimento hidrotermal baixo (70 – 80 °C). Nesses processos foram produzidas zeólitas puras a partir de rejeito de caulim e metacaulim em meio à solução de hidróxido de sódio. Através desse método de aquecimento Bonaccorsi *et al.* (2003) sintetizaram zeólitas puras através da radiação de microondas e observaram que o crescimento dos cristais foram mais rápidos que o método convencional como já foi determinado por vários outros autores. Verificaram-se diferenças no tamanho dos cristais de zeólita A, apresentaram-se ligeiramente maiores que os sintetizados pelo método convencional.

Já Li *et al.*, (2006) aperfeiçoaram as condições de síntese de zeólita A por microondas e generalizaram o método para outros tipos de zeólitas e obtiveram zeólita A em 10 minutos. Huang *et al.* (2007) fizeram uma comparação entre o método clássico de aquecimento e o método que utiliza microondas para a síntese de zeólita A e provaram que o método utilizando microondas reduz o tempo de síntese significativamente para menos de 10 minutos.

Slangen *et al.* (1997) verificaram a síntese de zeólita A através de microondas e fizeram uma comparação com o método de síntese convencional e determinaram que misturas envelhecidas ao microondas podem render cristais de zeólita A com tamanhos entre 0,1 a 0,3 μm após 1 minuto.

3.4 ZEÓLITA 5A E PROCESSO DE OBTENÇÃO

As zeólitas permitem que através de seus espaços intracristalinos ocorra transferência de matéria a qual é limitada pelo diâmetro dos poros (Rigo *et al.* 2009), 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). No caso da zeólita A o tamanho efetivo dos seus poros podem ser modificados pela troca de íons (Maia 2007) e dependendo do íon trocável presente na zeólita o material apresenta aplicações específicas, se o cátion de compensação for potássio o diâmetro efetivo do poro é aproximadamente 3Å (zeólita 3A), se o cátion for sódio a abertura é de 4Å (zeólita 4A) e se for compensada pelo cálcio o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A, como citado anteriormente (Gianetto *et al.* 2000).

Segundo Barrer (1978) a zeólita 5A é gerada através de trocas catiônicas feitas na zeólita A que se dá com a entrada de íons de cálcio no lugar do íons de sódio existentes na estrutura da zeólita A como mostra a Figura 3.14.

Essa propriedade de troca iônica que permite a mobilidade dos cátions de compensação e conseqüente modificação da estrutura zeolítica é semelhante ao fenômeno de adsorção diferenciando no fator estequiométrico, pois na troca iônica todo íon que é removido da solução é substituído por uma quantidade equivalente de uma outra espécie iônica. Em contraste, a adsorção pode ser de um eletrólito ou não eletrólito e a quantidade extraída da solução ocorre sem que seja substituído por outra espécie (Helfferich 1962).

O processo de troca iônica acontece da seguinte maneira: os íons da fase líquida se difundem para a superfície do sólido, em seguida a difusão ocorre da superfície para o interior do sólido até chegar ao sítio de troca, no sítio ativo acontece o fenômeno de troca iônica, logo após os íons substituídos se difundem do interior do sólido para sua superfície para então se difundirem desta para o interior da fase líquida (Ostroski 2009). O comportamento neste fenômeno de troca depende da natureza das espécies iônicas, tais como tamanho, carga e grau de hidratação (Oliveira 2008) e em sistema batelada a cinética e o equilíbrio são influenciados por variáveis de processo como quantidade de trocador iônico, concentração inicial do íon, tempo de contato, taxa de agitação e temperatura (Jena *et al.* 2004).

A presença de maior teor de cátions Ca^{+2} que Na^{+} na argila empregada, favoreceu a formação das zeólitas com maior acessibilidade e, portanto, com maior área superficial (Rigo *et al.* 2009).

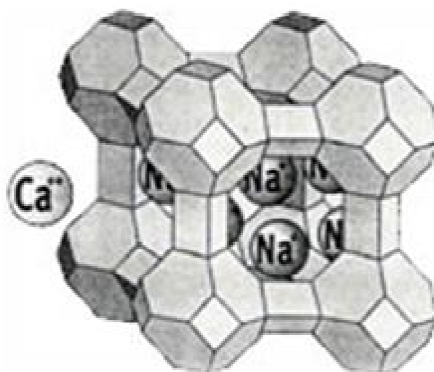


Figura 3.14 Estrutura das zeólita A realizando troca catiônica com a entrada dos íons Ca substituindo o sódio.

Fonte: Adaptado do site Molecular Sieve 2010.

A zeólita 5A é de fórmula química $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21.43}$, foi obtida pela primeira vez por Breck (1974), seguido por Barrer (1978). Com a possibilidade de utilizar a troca iônica para modificação de estruturas zeolíticas, a zeólita 5A tem sido objeto de estudo para avaliar o seu uso em diversos ramos como separação de parafinas e hidrocarbonetos, remoção de H_2S e CO_2 e mercaptanas de gás natural. Silva (1998) utilizou a troca iônica para modificar zeólita A sódica (4A), obtendo zeólita 5A na forma cálcica para aplicação na separação de frutose – dextrana e a partir de seus experimentos concluiu que a zeólita obtida aumentou a capacidade de adsorção de frutose em relação a zeólita de partida, além de ter aumentado a sua área superficial.

A zeólita A também foi modificada para forma cálcica por Melo (2009) e Melo *et al.* (2010) para adsorção de metais pesados de soluções aquosas e, submetendo a zeólita 5A sintetizada a diferentes tempos de contato obteve resultados satisfatórios para adsorver 94% de arsênio de águas residuais industriais, mostrando que o material obtido apresenta um forte potencial na adsorção deste metal pesado.

3.5 ADSORÇÃO

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 (Gomide 1988). A adsorção somente é utilizada para a remoção de substâncias em baixas concentrações onde outros processos não são capazes de separar.

O termo adsorção aplica-se à transferência física de um soluto, num gás ou num líquido para uma superfície sólida, onde ele fica retido em consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido (Figura 3.15). O soluto adsorvido não dissolve o sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. 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. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido (Foust 1982).

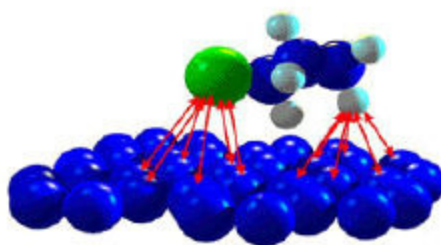


Figura 3.15 Ilustração do fenômeno da adsorção
Fonte: Amorim 2007.

Segundo Maia (2007), diferentemente das outras operações unitárias, a adsorção é quase sempre um processo não estacionário de um fluido e um sólido. O uso de um sólido é a maior diferença. Há vários exemplos de operações em que a etapa fundamental é a adsorção. Alguns mais voltados a líquidos e outros a misturas gasosas.

Para líquidos temos a percolação (Figura 3.16a) que pode ser usada na remoção de cheiro e cor de certas substâncias que representa um processo contínuo, e a retirada de um ou mais componentes de uma solução, temos ainda a filtração de contato (Figura 3.16b), empregada no branqueamento do açúcar com carvão de ossos e a clarificação de óleos lubrificantes empregando argilas tratadas com ácidos que representa um processo por batelada (Gomide 1988).

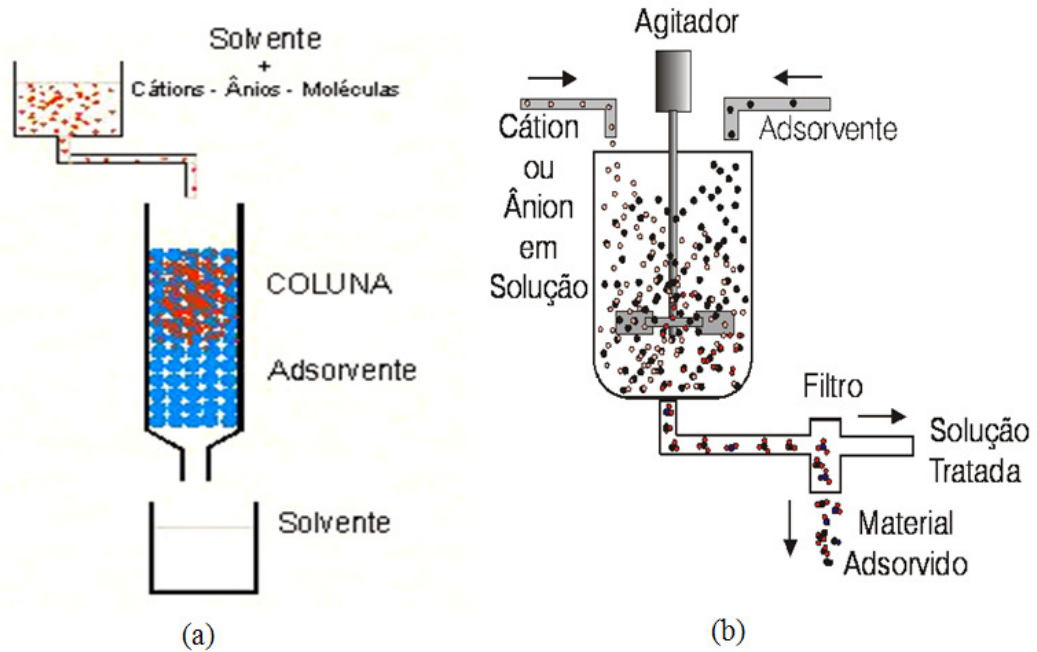


Figura 3.16 Ilustrando a operação de percolação (contínua) (a) e operação de contato (batelada) (b).

Para os gases pode-se citar a remoção do CO_2 empregado no preparo de refrigerantes, a recuperação de vapores de solventes valiosos ou poluentes arrastados por correntes gasosas, controle de poluição do ar e a secagem do ar e de gases em geral (Gomide 1988). Para gás normalmente é utilizada a separação com utilização de um processo contínuo.

A regeneração (dessorção) é uma etapa muito importante no processo global. Em primeiro lugar, permite a recuperação de adsorbatos em processos de separação onde eles são valiosos; em segundo, permite recuperar o adsorvente para ser reutilizado.

3.5.1 Tipos de adsorção

O sólido onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente, a substância adsorvida é nomeada de adsorbato, e a remoção da mesma do adsorvente é chamada de dessorção.

Os fenômenos que envolvem as forças responsáveis pela adsorção podem ser classificados em dois tipos, adsorção física ou adsorção química.

3.5.1.1 Adsorção física

É o processo em que a união entre o adsorvente e o adsorbato é fraca com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e ou de interações eletrostáticas,

como as de dipolo e o processo pode assim ser revertido, fenômeno esse que tem grande interesse às operações unitárias por sua reversibilidade (Ghelfi 2007).

3.5.1.2 Adsorção química

Segundo Gomide (1988), ocorre quando a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato chega a ser tão forte que corresponde as características de uma reação química, essa adsorção apresenta interesse na catálise heterogênea.

3.5.2 Tipos de adsorventes

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 (zeolitas), aluminofosfatos, 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.

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa, assim, a capacidade de adsorção depende do tipo e tamanho dos poros bem como sua distribuição (Figura 3.17), e da natureza da superfície adsorvente. De acordo com o Laboratório virtual de Processos Químicos (2010) os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro.

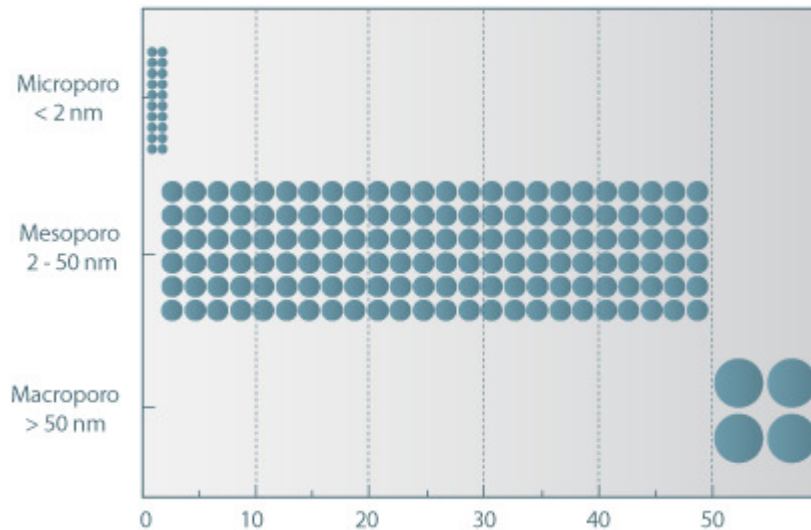


Figura 3.17 Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
Fonte: LVPQ 2010.

Segundo 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 10Å , conforme o tipo de estrutura. 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_2), a alumina ativada (Al_2O_3) e o carvão ativado.

3.5.2.1 Sílica gel

A sílica gel é obtida por desidratação parcial de polímeros do ácido silícico. Este polímero se aglomera sob formas de micro partículas aproximadamente esféricas, de dimensão compreendida entre 2 a 20 nm. Sua formula química pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Amorim 2007). Segundo Ruthven (1984) e Amorim (2007) a sílica gel possui uma superfície específica bastante elevada podendo alcançar $800\text{ m}^2/\text{g}$, o que propicia uma alta capacidade dessecante chegando adsorver água no patamar de 40% do seu peso. A regeneração ou ativação ocorre quando a sílica é exposta a temperaturas superiores a 90 °C e inferiores a 100 °C . Em geral, nos processos de regeneração verifica-se uma perda na capacidade de adsorção de aproximadamente 10 a 20 % em função da fragmentação dos grânulos (Amorim 2007).

3.5.2.2 Alumina ativada

Segundo Gomide (1988), a ativação consiste em retirar a umidade por aquecimento, resultando um produto altamente poroso, granular ou em pó e que se encontra aplicação principalmente na secagem de gases e líquidos. As aluminas ativadas são óxidos e hidretos de alumínio fabricados através de processos térmicos. São obtidas da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), por desidratação e recristalização em temperaturas elevadas. Sua área específica é em torno de 150 a 500 m^2/g , para poros entre 1,5 a 6 nm. De acordo com Amorim (2007) as aluminas ativas são utilizadas como dessecante na desumidificação de ar quente e purificação específica de correntes líquidas e possui afinidade com água semelhante com a sílica gel.

3.5.2.3 Carvão ativado

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados (Ghelfi 2007). Segundo Amorim (2007), a matéria-prima utilizada na produção do carvão ativado pode ser de origem mineral ou vegetal. São geralmente produzidos através da decomposição térmica de um material carbonáceo a temperaturas moderadas, com o intuito de remover materiais voláteis dos poros e evitar a combustão. Depois disso, ocorre o processo de ativação do carvão em temperaturas maiores. Possui uma afinidade com substâncias orgânicas, sendo sua principal aplicação atualmente a descontaminação de água para consumo humano.

3.5.2.4 Zeólitas

As zeólitas são utilizadas em várias áreas científicas por serem portadoras de propriedades de grande interesse. A larga variedade de aplicações inclui separação e revestimento de hidrocarbonetos parafínicos normais, catálise de reações de hidrocarbonetos, secagem de refrigerantes, separação de componentes do ar e remoção de poluentes atmosféricos semelhantes ao dióxido de enxofre. Os efeitos mais importantes das peneiras moleculares microporosas são mostrados pelas zeólitas cristalinas desidratadas. Todos estes materiais possuem uma alta área superficial interna utilizável para adsorção, devido aos canais ou poros que permitem a entrada uniforme de partículas no volume inteiro do sólido. A superfície externa das partículas adsorventes contribui somente com uma quantidade pequena da área superficial total utilizável.

Segundo Neves (2005), o mais importante parâmetro relacionado à estrutura de um adsorvente é a sua porosidade e os sítios ativos. A estrutura de poros afeta quase todas as propriedades físicas dos adsorventes, como a resistência mecânica, a difusividade, a capacidade de adsorção. As características mais importantes são o volume de poros, a distribuição de tamanho de poros e a área superficial. Portanto as zeólitas são utilizadas em adsorção, por apresentarem distribuição uniforme dos poros e alta área específica o que lhes dá alta capacidade de adsorção em várias áreas industriais e científicas.

3.5.3 Isotermas de adsorção

A adsorção é uma operação que trabalha com transferência de massa, esses dados normalmente são relacionados nas isotermas de adsorção.

Isotermas de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração das partículas adsorventes a uma determinada temperatura. Para o caso dos gases a concentração vem geralmente dada como fração molar ou como pressão parcial. Para líquidos a concentração se expressa habitualmente em unidades de massa, tais como partes por milhão. A concentração de adsorbato sobre o sólido vem dada como massa absorvida por unidade de massa de adsorvente original (McCabe *et al.* 1991)

Segundo a IUPAC, existem seis tipos de isotermas.

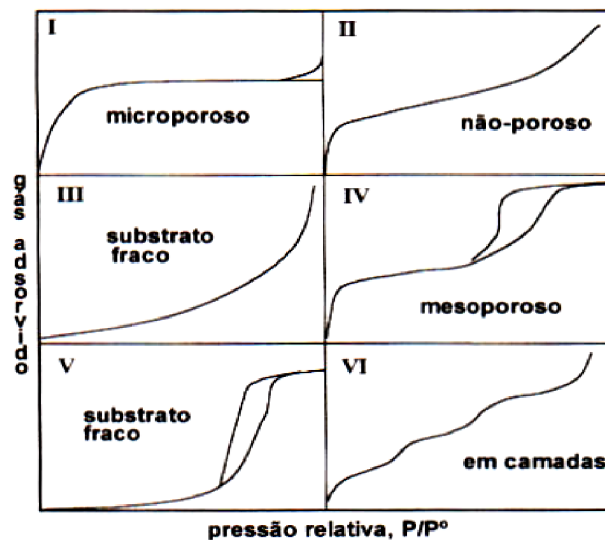


Figura 3.18 Classificação das isotermas pela IUPAC
Fonte: Ghelfi 2007.

A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais microporosos. A do tipo II mostra como seria a adsorção sobre um material não poroso. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte, isotermas do tipo III e V são esperadas para materiais não porosos e porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV representa uma isoterma com histerese. Já a isoterma do tipo VI mostra uma adsorção com formação de multicamada (Ghelfi 2007).

Dentre os modelos existentes o mais simples é o que descreve as isotermas do tipo I e II, nomeado de Isoterma de Langmuir.

3.5.3.1 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo admite que as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem combinação química. Podem-se considerar as seguintes hipóteses:

- 1- O sistema é ideal;
- 2- As moléculas estão adsorvidas em pontos discretos.
- 3- Cada sítio pode acomodar uma única espécie.
- 4- A energia da entidade adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e não depende da presença ou ausência de outras substâncias adsorvidas nos sítios vizinhos.
- 5- A quantidade máxima possível a se adsorver corresponde à monocamada.

Esta forma de isoterma pode ser expressa pela equação 3.6.

$$q = \frac{q_m \cdot K' \cdot C_e}{(1 + K' \cdot C_e)} \text{ ou } \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \cdot K' \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.6)$$

onde:

q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);

C_e concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);

q_m massa do adsorbato para completar a monocamada (mg adsorbato/g adsorvente);

K' constante de equilíbrio.

A equação de Langmuir descreve uma isoterma do tipo favorável. Quando $K' \gg 1$, a isoterma é altamente favorável e quando $K' < 1$ ela tende a se tornar linear (McCabe *et al.* 1985, Maia 2007).

Os parâmetros K' e q_m são determinados a partir de dados experimentais e devem apresentar-se como uma linha reta no gráfico $1/q_m$ em função de $1/C_e$, de acordo com a equação 1, caso o sistema obedeça à isoterma de Langmuir (Maia 2007).

3.5.3.2 Modelo de Freundlich

Segundo Maia (2007), a isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de valores de adsorção de líquidos. As constantes dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo somente mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação entre as moléculas de adsorbato.

A equação de Freundlich é representada através da equação 3.7.

$$q = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3.7)$$

onde :

q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);

C_e concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);

K_F constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente;

n constante que indica a extensão da adsorção ($n > 1$).

3.5.3.3 Modelo de BET

Este tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir (Maia 2007).

A isoterma BET é expressa pela equação 3.8.

$$q = \frac{q_m \cdot k \cdot C_e}{(1 - C_e)[1 + (k - 1) \cdot C_e]} \quad (3.8)$$

onde:

q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);

C_e concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);

q_m massa de adsorbato no adsorvente, na monocamada (mg adsorbato/g adsorvente);

k constante relacionada à energia de ativação.

3.6 CINÉTICA

Cinética química é o estudo da velocidade das reações químicas. A velocidade de reação (taxa) é a variação da concentração de uma substância do sistema racional por unidade de tempo. Durante uma reação química, a concentração do reagente, ou dos reagentes, diminui com o tempo e a concentração dos produtos aumenta, logo, a velocidade de uma reação química pode ser definida como sendo a velocidade com que a concentração de um dos reagentes diminui por unidade de tempo ou pela velocidade com que a concentração de um dos produtos aumenta por unidade de tempo (Kotz 2002).

Segundo Levenspiel (2000) as reações podem ocorrer em reatores simples do tipo ideais e por três tipos de processos:

- Batelada (processo descontínuo): onde a composição é uniforme em todo o seu interior e o tempo é variado;
- Escoamento pistonado (processo contínuo): o fluido passa através do reator, sem haver mistura entre o fluido recém-alimentado e aquele já existente no reator;
- Escoamento com mistura perfeita (processo semi contínuo): uniformemente misturado e mesma composição em todo o interior e na saída do reator.

De acordo com Kotz (2002) a razão mais importante para estudar a velocidade das reações é a compreensão do mecanismo de reação. Mecanismo de uma reação consiste nas etapas ou seqüência destas etapas de um modo detalhado as quais levam à formação de produtos, a reação global não mostra os detalhes, apenas os reagentes e os produtos.

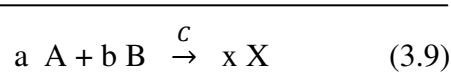
Levenspiel (2000) divide as reações em simples e múltiplas que se dividem em reações elementares e não elementares. Reação simples é quando uma única equação estequiométrica e uma única equação de taxa são escolhidas para representar o progresso da reação. Uma reação elementar é aquela na qual a ordem de reação de cada espécie componente é idêntica aos coeficientes estequiométricos das espécies, reação não elementar é quando não há correspondência direta entre a taxa e a estequiometria.

Para Fogler (2002) as reações se dividem em reações homogêneas e reações heterogêneas, reversíveis e irreversíveis. Reação homogênea é aquela que envolve apenas

uma única fase, já a reação heterogênea é aquela que envolve mais de uma fase, e a reação ocorre na interfase entre as fases. Uma reação irreversível é aquela que acontece em apenas uma direção e continua naquela direção até que o reagente se esgote, por outro lado reação reversível ocorre em ambas às direções e depende da concentração de equilíbrio dos produtos e reagentes.

3.6.1 Equação de velocidade e constante de velocidade (k)

A relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade da reação é a equação de velocidade, onde a constante de proporcionalidade é k e é denominada de constante de velocidade. A equação de velocidade nos diz que a velocidade de reação é proporcional a concentração do reagente (Kotz 2002). Para uma reação genérica homogênea representada pela Equação 3.9.



A velocidade instantânea é calculada pela Equação 3.10.

$$\frac{v = k [A]^a [B]^b [C]^c}{(3.10)}$$

onde:

k = constante de velocidade;

[A], [B] e [C] = concentrações molares;

A, b e c = ordens ou graus que não são necessariamente os coeficientes estequiométricos.

De acordo com Fogler (2002) a constante de velocidade, k, não é verdadeiramente uma constante, mas apenas independente das concentrações das espécies envolvidas na reação e é muito importante para determinar a velocidade da reação para qualquer conjunto de concentração.

3.6.2 Condições de reação e velocidade da reação

Para que haja uma reação química, é necessário que as moléculas dos reagentes se juntem de modo que possa ocorrer troca ou reorganização dos átomos (Kotz 2002). São três os fatores:

- Concentração dos reagentes: Aumentando a concentração dos reagentes, aumentará a velocidade da reação.
- Temperatura: Quanto maior a temperatura, maior será a velocidade da reação.
- Catalisadores: catalisador acelera a velocidade de uma reação química.

Segundo Kotz (2002) é possível alterar a velocidade de uma reação pela alteração das concentrações dos reagentes que é um dos objetivos da cinética, este efeito pode ser determinado pela medição da velocidade de reação em experimentos onde se mantém constante a temperatura e varia-se a concentração de cada reagente.

De acordo com Levenspiel (2000) a Lei de Arrhenius representa a dependência da velocidade com a temperatura e da composição do espécime, ou seja, a taxa de desaparecimento de A, $-r_A$, depende da temperatura e da composição. Para muitas reações, a taxa de reação pode ser escrita como o produto de uma constante da taxa de reação k e uma função das concentrações das várias espécies envolvidas na reação 3.11.

$$-r_A = k(T) \cdot f(C_A, C_B, \dots) \quad (3.11)$$

A constante da taxa de reação (k) não é exatamente um valor constante, uma vez que k depende da temperatura, conforme a equação de Arrhenius (Equação 3.12).

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (3.12)$$

Onde:

A – fator pré-exponencial

E – energia de ativação (energia mínima exigida para formação dos Produtos)

T – temperatura absoluta, K

R – constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Para uma dada temperatura, k é constante para quaisquer concentrações de A e B. A dependência da taxa de reação $-r_A$ da concentração das espécies presentes, $f(C_j)$ é

normalmente determinada experimentalmente. Embora a dependência funcional possa ser postulada da teoria, experimentos são necessários para confirmar a forma proposta. Uma das formas gerais mais comuns de expressar esta dependência é o produto das concentrações das espécies reagentes individuais, cada uma elevada a uma potência:

$$\underline{\underline{-r_A = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta}} \quad (3.13)$$

Os expoentes das concentrações da equação 3.13 vêm do conceito de ordem de reação. Ordens de reação se referem à potência às quais as concentrações são elevadas na equação da taxa de reação. Na equação 3.14, a reação é de ordem α em relação ao reagente A e ordem β em relação ao reagente B. A ordem global de reação, n , é dada pela equação 3.14.

$$\underline{\underline{\alpha + \beta = n}} \quad (3.14)$$

3.6.3 Ordem da reação

De acordo com Levenspiel (2000) uma determinação importante no estudo da cinética de uma reação química é a da *ordem da reação*. Sendo C_0 a concentração inicial do reagente, e C a concentração do reagente decorrido em tempo t de reação, se dC/dt obedecer à equação 3.15, n será a ordem da reação.

$$\underline{\underline{\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n}} \quad (3.15)$$

Se $n = 0$ (reação de ordem *zero*), a equação 3.16 será obtida a partir da equação (3.15).

$$\underline{\underline{C = C_0 - kt}} \quad (3.16)$$

Nos casos de $n = 1$ (reação de ordem *um*, ou de *primeira ordem*) e $n = 2$ (reação de ordem *dois*, ou de *segunda ordem*), a equação 3.15 conduzirá, respectivamente, às equações 3.17 e 3.18.

$$\underline{\underline{\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \therefore C = C_0 \cdot e^{-kt}}} \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t \therefore C = \frac{c_0}{1 + c_0 \cdot k \cdot t} \quad (3.18)$$

3.6.4 Modelo cinético

Para modelar o sistema batelada e determinar a cinética de reação é utilizado método integral. Para este método, supõe-se uma determinada ordem e integra-se a equação diferencial usada. Se a ordem que assumimos estiver correta, o gráfico apropriado dos dados de concentração-tempo deve ser linear (Fogler 2002).

- Concentração vs. tempo (**Ordem zero**);
- Ln (Concentração inicial/Concentração) vs. tempo (**Primeira ordem**);
- 1/ (Concentração) vs. tempo (**Segunda ordem**).

Medindo-se, durante um experimento, os valores de C em diferentes instantes t , nos casos aqui considerados serão obtidos os gráficos *esquemáticamente* representados na Figura 3.20.

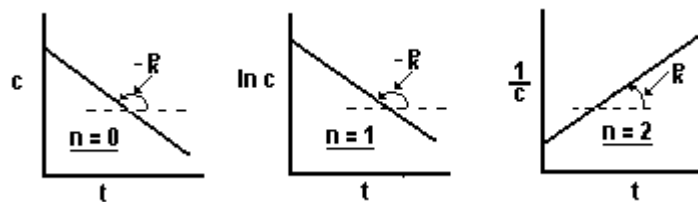


Figura 3.19 Variação da concentração do reagente (C) em função do tempo (t) para três valores da ordem da reação (n).

Em seguida analisados o R^2 das respectivas linhas de tendência para verificar qual a proposta mais apropriada para representar os dados e determinar a respectiva ordem.

Alguns sistemas experimentais cristalinos foram desenvolvidos para permitir certas técnicas de análise a ser usado para estudar a processo. No sistema hidrotermal de cristalização de zeólitas é mais difícil identificar uma supersaturação, por causa da infinidade de espécies presentes em uma solução aluminossilicato, por causa do papel da estrutura de agentes direcionantes em alguns casos, e porque as concentrações relativas destes em uma mudança no sistema de batelada como o produto de cristalização (Thompson 2001).

Nas reações heterogêneas líquido-sólido, a cristalização da solução geralmente ocorre através das etapas sequenciais de nucleação da fase, ou fases, ditada pela composição da solução, seguido pelo crescimento dos núcleos de tamanhos maiores, por incorporação de material da solução. Assim sendo, deve-se notar que os mecanismos de nucleação podem ser

divididos em nucleação primária e nucleação secundária. A nucleação primária é caracterizada como sendo conduzida pela própria solução, seja estritamente dentro da solução, como na nucleação homogênea, ou catalisada por material estranho na solução, como na nucleação heterogênea (Campos 2002, Thompson 2001). Porém nas literaturas recentes, sobre cinética de zeólitas, o mecanismo de nucleação heterogênea é assumido utilizando o modelo de Avrami para quantificação (Gualtieri *et al.* 1997).

Contudo, Breck (1974) nos mostra que esta reação também pode ser considerada como homogênea, pois levando em consideração a granulometria do reagente, neste caso o rejeito caulínico, que está na faixa de μm . E para este tipo de reação é geralmente utilizado o método integral para avaliação dos dados cinéticos e cálculos de ordem de reação (Fogler 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises granulométricas, Difração de Raios X (DRX), Análises Termodiferencial e Termogravimétrica (DTA/TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas nos Laboratórios pertencentes ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG/UFPA). Os experimentos de síntese de zeólitas A e 5A e de adsorção de umidade foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Química do IG/UFPA.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Caulim

Neste trabalho foi utilizado o caulim *Tube Press* como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 (argilomineral caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), subproduto proveniente do processo de beneficiamento do caulim para cobertura de papel. A Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC é uma empresa que beneficia caulim para cobertura de papel onde sua mina fica na região do Médio Rio Capim (Ipixuna-Pa). Sua unidade de beneficiamento está localizada no município de Barcarena-Pa, aproximadamente, 40 Km de Belém-Pa. O caulim Tube Press constitui-se na fração grossa separada na centrifuga que era eliminado como rejeito e enviado para a lagoa de sedimentação e hoje em dia é reprocessado através de um processo de delaminação/centrifugação para descolamento dos *booklets* que visam a diminuição da granulometria. Contudo, este produto ainda se encontra fora de especificação para utilização em cobertura de papel.

Este produto foi enviado pela empresa para LEQ-IT/UFPA em tambores de plásticos de 100L. O caulim constituía-se de pedaços de torta agregados de aproximadamente 10 cm como pode ser observado na Figuras 4.1 e 4.2, que posteriormente, foram submetidos a um processo de desagregação em moinho de bolas (Figura 4.3) por 2 horas e passado na peneira de 4 Tyler (4,76 mm de abertura de malha) como visto na Figura 4.4.



Figura 4.1 Tambores de plásticos 50L.



Figura 4.2 Caulim Tube Press.



Figura 4.3 Moinho de bolas.

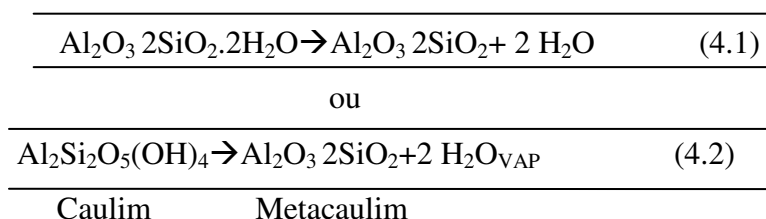


Figura 4.4 Peneira de 4 Tyler (4,76 mm)

4.1.2 Caulim calcinado (metacaulim)

Para a produção do metacaulim foi utilizado o caulim Tube Press que por calcinação produziu o metacaulim, fase não cristalina, muito mais reativo que o caulim natural. A matéria-prima foi inicialmente submetida à secagem em estufa a 110°C, pesou-se em um cadinho de cerâmica 91,96g de caulim utilizando-se uma balança semi-analítica, em seguida, o material foi colocado em um forno mufla para calcinação a temperatura de 700°C por um período de duas horas, no patamar de queima. A calcinação foi realizada para promover a desidroxilação da caulinita com a liberação de água sob a forma de vapor e assim a obtenção do metacaulim. Após 2 horas o material foi retirado da mufla e resfriado em dessecador, após resfriamento o material foi pesado obtendo-se uma massa de 68,04g.

Neste trabalho, a confirmação da completa desidroxilação da caulinita, também foi feita através do mesmo procedimento adotado por Saldanha (2006) e Maia (2007) que consistiu na realização de análises de perda de massa seguida por difração de raios-X. A reação de desidroxilação que ocorre durante a desidroxilação pode ser representada pela equação abaixo:



4.1.3 Solução hidróxido de sódio (NaOH)

A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada a uma concentração de 5 mols/L (5 N) utilizando-se hidróxido de sódio PA produzida pela Vetec Química Fina Ltda com pureza de 99% e água destilada. Pesou-se 202,02 g de hidróxido de sódio, NaOH, em um béquer de teflon. Em uma capela de exaustão de gases, adicionou-se 400 mL de água deionizada no béquer e agitou-se com um bastão de vidro; esta dissolução é exotérmica, por isso, esperou-se esfriar e em seguida transferiu-se a quantidade contida no béquer para um balão volumétrico de 1000ml. Agitou-se o balão por inversão para completa homogeneização.

4.1.4 Solução cloreto de cálcio (CaCl₂)

A solução aquosa de cloreto de cálcio foi preparada a uma concentração de 2,6 mols/L (2,6 N) utilizando-se cloreto de cálcio dihidratado P.A. produzida pela Vetec Química Fina Ltda com pureza de 74 - 78% e água destilada. Pesou-se em um cadinho de porcelana 250g de CaCl₂·2H₂O em seguida colocou-se em mufla a 200°C para a sua completa desidratação. Após 24 horas o material foi colocado em dessecador até que atingisse a temperatura ambiente.

Em seguida foi pesado 195g de cloreto de cálcio seco em um Becker de teflon. Em uma capela de exaustão de gases, adicionou-se 200 ml de água deionizada no béquer e agitou-se com um bastão de vidro; esta dissolução é exotérmica, sendo resfriada e em seguida transferiu-se a solução do béquer para um balão volumétrico de 500 ml e então foi

completado com água deionizada até o menisco, agitou-se o balão para completa homogeneização.

4.1.5 Síntese de Zeólita A

O processo adotado neste trabalho foi o desenvolvido por Maia (2007) que consiste na utilização do metacaulim como material de partida na síntese de obtenção da zeólita como única fonte de sílica e alumina.

O processo de síntese da zeólita adotado foi o processo hidrotermal estático, sem agitação, que submete a mistura dos reagentes em meio aquoso a uma reação de cristalização desenvolvida à temperatura fixa de 110°C por 24 horas de aquecimento, realizado em estufa. Maia (2007) usou como composição molar do meio reacional a razão molar de: 1,26 Na₂O: Al₂O₃: 2SiO₂: nH₂O desenvolvida em autoclave (reator) composta de um cilindro de aço inox. Uma extremidade desse cilindro foi fechada por um tampão cilíndrico de inox e a outra através de uma tampa rosqueável e junta de vedação de teflon (Figura 4.5). Sua síntese gerou uma fase zeolítica, zeólita A e hidroxisodalita, em pouca quantidade.

O aumento de escala em sistema estático na síntese de zeólita A foi feito com a mesma relação molar, tempo, temperatura e reator similar ao de Maia (2007), porém de maior capacidade. O aumento de escala em sistema dinâmico foi feito com a mesma relação molar e realizando-se em balão de vidro redondo de 3 vias de 1000 mL, sob agitação mecânica e aquecimento em manta de aquecimento desenvolvido especialmente para este trabalho.

4.1.5.1 Síntese de zeólita A em sistema estático

Maia (2007) utilizou cálculos estequiométricos para sintetizar aproximadamente 2 g de zeólita A. Usando seus cálculos foram feitos dois tipos de aumento de escala em reator de inox com revestimento interno de teflon e capacidade máximas de aproximadamente 500mL sem agitação (Figura 4.5). No primeiro aumento de escala foram feitos ensaios nos quais se pesou 14g de metacaulim, onde essa massa foi transferida para o reator, em seguida da adição de 42mL de solução de hidróxido de sódio e 160mL de água deionizada com auxílio de uma bureta; já no segundo aumento de escala utilizando o mesmo reator com 50g de metacaulim em seguida adicionou-se 150ml de solução de hidróxido de sódio e 50ml de água deionizada. O reator foi tampado e colocado em estufa a 110°C por 24 horas (tempo de reação). Após a reação foi retirado da estufa e resfriado à temperatura ambiente.

Após o tempo de resfriamento, para os dois tipos de aumento, abriu-se o reator e transferiu-se o material para um funil de büchner contendo papel de filtro nº 4 no qual se procedeu à filtração a vácuo. Em seguida, lavou-se o filtrado com água deionizada até obter um $\text{pH} \cong 7$. O material lavado foi colocado em estufa a 60°C para secagem, após 24 horas retirou-se o material da estufa e colocou-se em dessecador para resfriar a temperatura ambiente. O produto seco foi pesado e obteve-se a massa de aproximadamente 20 g no primeiro aumento e no segundo aumento a massa foi de 75,8650 g.



Figura 4.5 Autoclave similar ao de Maia (2007).

4.1.5.2 Síntese de zeólita A em sistema dinâmico

O aumento de escala na síntese de zeólita A em sistema com agitação foi realizado em um reator com vidro de volume de 1000 mL com agitação mecânica, com aquecimento em manta de aquecimento e controlador de temperatura (Figura 4.6). A síntese hidrotermal foi realizada à temperatura de 95°C . Pesou-se 200g de metacaulim em bquer de vidro e em seguida transferiu-se para o reator, posteriormente, adicionou-se 600ml de solução sódica e 32ml de água deionizada com o auxílio de uma proveta.

As demais “corridas reacionais” foram feitas sob temperatura de 95°C e tempo de 2 horas. Ao final da síntese, além do produto obtido, também é encontrado no reator uma

solução denominada de “Solução Mãe” a qual possui uma determinada quantidade de Hidróxido de Sódio que não reagiu durante o processo de síntese.

Os produtos foram lavados com água destilada, para eliminar o hidróxido de sódio em excesso. Descartou-se o sobrenadante e, posteriormente, transferiu-se o produto zeolítico para um becker de 2 L o qual foi cheio até a sua capacidade e com espátula homogeneizou o produto com a água destilada e esperou-se a sedimentação do produto para eliminar o sobrenadante. Realizou-se o mesmo processo por 6 vezes até que obteve-se um $\text{pH} \cong 7$. O material lavado foi colocado em estufa a 60°C para secagem, após 48 horas retirou-se o material da estufa e colocou-se em dessecador para resfriar a temperatura ambiente. O produto seco foi pesado obtendo-se a massa de 296,5718g e em seguida levado as análises de caracterização dos produtos.

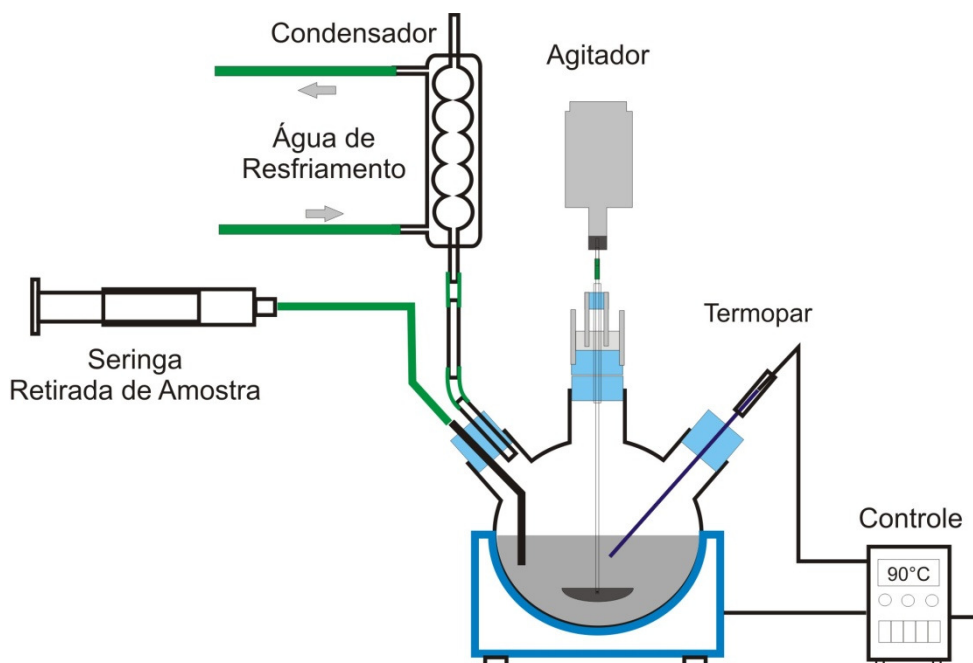


Figura 4.6 Esquema do sistema dinâmico utilizado na síntese das zeólitas

4.1.6 Síntese zeólita 5A por troca iônica

No processo de troca iônica para obtenção de zeólita 5A, $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21.43}$, foi utilizado o mesmo sistema usado para síntese dinâmica de zeólita A (Figura 4.6). Onde se pesaram 100g de cada produto zeolítico (zeólita A) sintetizados nos sistema estático e dinâmico e colocou-os no reator e em seguida, adicionou-se 500 ml da solução de CaCl_2 e submetendo-se a suspensão a agitação por 8 horas em temperatura de 70°C .

As amostras, assim como o produto final, foram filtrado usando-se um processo de filtração a vácuo e lavado com água deionizada até que a condutividade da água de lavagem estivesse próxima à da água destilada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 horas e, então, armazenadas em frasco de plástico para posteriores análises de caracterização.

4.1.7 Ensaios para a determinação da cinética na síntese de zeólita A e 5A

Para a verificação da influência do tempo sobre o processo de síntese e o acompanhamento da cinética de formação da zeólita A, foram retiradas alíquotas em diferentes tempos de reação: no primeiro ensaio nos tempos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 horas; no segundo ensaio 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 120 minutos o que definiu o tempo necessário para síntese. Posteriormente, com o tempo de síntese definido foram feitos 4 ensaios nos tempos de 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24 minutos para observar a cinética de formação da zeólita A. Cada alíquota de produto formado foi filtrado e lavado imediatamente com água destilada para que se interrompesse a reação.

Já o estudo cinético de formação da zeólita 5A foi acompanhado com retiradas de alíquotas de 15 ml do material contido no reator nos tempos de ½, 1, 1½, 2, 2½, 3, 3½, 4 e 8 horas.

Todos os estudos cinéticos foram realizados no sistema dinâmico de síntese e as alíquotas retiradas foram filtradas e lavadas com água deionizada até obter um $\text{pH} \cong 7$ e foram colocadas em estufa a 60°C para secagem e posteriormente levadas aos métodos de caracterização.

4.1.8 Nomenclatura adotada

Os nomes das amostras e as siglas adotadas neste trabalho estão indicados na Tabela 4.1 na qual o ZA corresponde a zeólita A e Z5A quer dizer zeólita 5A, o dígito corresponde ao tempo de reação em horas (H) ou minutos (M) e a última letra corresponde ao sistema utilizado, estático (E) e dinâmico (D).

Tabela 4.1 Nomenclatura e especificações das amostras no sistema estático e dinâmico.

Nome da amostra	Siglas
Caulim Tube Press - IRCC	TP
Zeólita A sintetizada em 2 horas sistema estático	ZA-2H-E
Zeólita A sintetizada em 24 horas sistema estático	ZA-24H-E
Zeólita A sintetizada em 24 horas sistema dinâmico	ZA-24H-D
Zeólita A sintetizada em 2 horas sistema dinâmico	ZA-2H-D
Zeólita A sintetizada em 24 minutos sistema dinâmico	ZA-24M-D
Zeólita 5A sintetizada em 8 horas a partir da zeólitas A do sistema estático	Z5A-8H-E
Zeólita 5A sintetizada em 8 horas a partir da zeólitas A do sistema dinâmico	Z5A-8H-D

4.1.9 Processo de adsorção de umidade

Inicialmente pesou-se aproximadamente dois gramas de cada zeólita em uma balança analítica sendo colocados em cadinhos de porcelana e levados a um forno mufla a uma temperatura de 350 °C durante duas horas. Posteriormente esse material foi colocado em um dessecador até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente, o qual foi pesado para obtenção de sua massa seca. O processo de adsorção foi realizado colocando-se o material um ambiente saturado de vapor d'água. Durante esta etapa foram feitas medidas de ganho de massa em tempo pré-determinados durante 24 horas à temperatura de 27 °C (± 5 °C), para caracterização da propriedade da adsorção.

4.2 MÉTODOS DE ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

4.2.1 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da Fritsch GmbH (Figura 4.7), 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 e em meio aquoso. E no caso das amostras contendo argila, adicionou-se Pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) para evitar floculação. Foram registradas três linhas referentes às três análises realizadas na mesma

amostra (triplicata). E em seguida foi gerado um gráfico com uma curva de distribuição granulométrica dos materiais.



Figura 4.7 Laser Particle Sizer analysette 22 da Fritsch GmbH

4.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX)

As análises químicas dos materiais foram realizadas por fluorescência de raios-X com em um disco cerâmico de vidro para elementos maiores e traços de elementos, utilizando espectrômetro sequencial *Axios Minerals* (Figura 4.8), tubo de raios-X cerâmico ânodo de Rh de 2,4 kW, PANalytical. A aquisição dos dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também PANalytical.

Na preparação do disco de vidro (Figura 4.9) analisado na FRX foi utilizado 1 g das amostras para cada 8 g do fundente (tetraborato de lítio- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Foi feita uma previa homegenização para melhor a homogeneização da amostra e o fundente. Posteriormente fundida à temperatura de aproximadamente 1200°C em cadinho de platina, obtendo-se assim um material não cristalino (material vítreo) próprio para análise da fluorescência, sendo a pastilha (disco de vidro) posteriormente retirado do recipiente de aço inox para a análise de Fluorescência de Raios X.



Figura 4.8 Aparelho de FRX

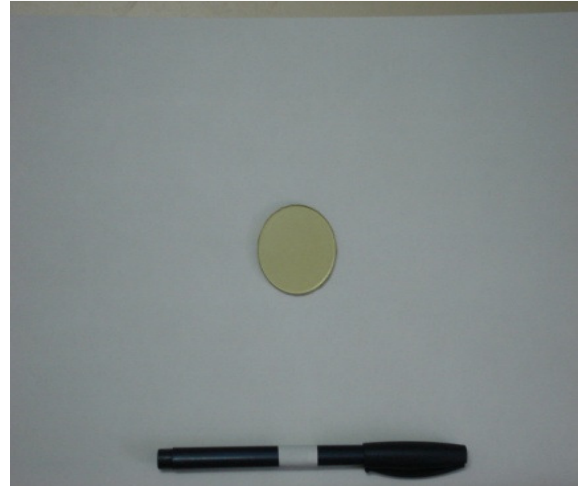


Figura 4.9 Disco de vidro

4.2.3 Difração de raios-X (DRX)

As amostras foram pulverizadas em gral de ágata, até textura de pó, e em seguida os portas-amostra de aço inox foram preenchidos (Figura 4.10).



Figura 4.10 Preenchimento das amostras nos portas-amostra de aço inox

As análises para identificação de fases nas amostras foram realizadas pelo método do pó total, utilizando-se um difratômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (Figura 4.11), da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ - θ), com tubo de raios-x cerâmico de ânodo de cobre Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å), modelo PW3373/00, com foco fino, filtro $K\beta$ de Ni, 2200W, 40Kv e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X'Celerator (*Real Time Multiple Scanning*) no modo *scanning* e com *activelength* 2,122°.

Para as amostras foram utilizados ângulos de varredura de 3° a 75° [2 θ]; voltagem de 40 kV e corrente de 30mA; tamanho do passo de $0,02^\circ$ [2 θ] e tempo/passo de 30s; fendadivergente de $1/8^\circ$ e anti-espalhamento de $1/4^\circ$ e máscara de 10 mm, movimento da amostra spinning, com 1 rps. As aquisições dos dados foram feitas com o software X`Pert Data Collector, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o software X`PertHighScore versão 2.1b, também da PANalytical, consultando o banco de dados PDF (*PowderDiffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).



Figura 4.11 Difratorômetro de raios-X

4.2.4 Análise termodiferencial-temogravimétrica (DTA-TG)

Análise Térmica (DTA-TG) é feita em equipamento modelo *PL Thermal Sciences* analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltd (Figura 4.12), equipado com um programador de temperatura e uma microbalança eletrônica permite a realização simultânea de DTA e TG, com forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh. O equipamento tem um programador de perfil de temperatura com 8 segmentos; a resolução da balança melhor que 0,01 mg; e até 4 materiais de cadinho podem ser usados para cada tipo de amostra. Foi usado cadinho de alumina (Figura 4.13) com cerca de 16 mg de amostra, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1500 °C, e velocidade de aquecimento de até 40 °C/min, sob atmosfera estática ou dinâmica (analisa sob vácuo ou com fluxo de gás nitrogênio de ~50 ml/min com ajuste fino), o equipamento apresenta uma alta reprodutibilidade da linha base devido a um posicionamento muito exato do forno; tem refrigeração por água na parte externa do forno, que permite intervalos entre corridas mais curtos. Para as amostras de caulim e

zeolitas foram feita varreduras na faixa de temperatura ambiente até 1100 °C, e com velocidade de aquecimento de até 10 °C/min.



Figura 4.12 PL ThermalSciences.



Figura 4.13 Cadinho de alumina e alumínio.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento utilizado para a obtenção de informações texturais, tamanho dos grãos e a composição química entre as fases minerais de uma grande variedade de amostras no estado sólido. As amostras foram primeiramente postas em um porta-amostra de alumínio (stab) de diâmetro 12 mm, através de fita adesiva de carbono, e em seguida foram levadas a metalização por um tempo de 02':30''. A metalização foi feita com uma espessura média 15 nm de Ouro na presença de gás argônio, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA no equipamento Emitech K550. A metalização tem como função aumentar a condutividade eletrônica da amostra para que haja a detecção da imagem com nitidez. As imagens das amostras foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução em um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. Esta análise foi feita tanto para o material de partida como para os produtos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

5.1.1 Análise granulométrica

Através da análise granulométrica do caulim Tube Press (Figura 5.1), podemos observar o seu diâmetro médio (D_{50}) igual a $4,1\mu\text{m}$ e que mais de 90% do mesmo apresenta granulometria abaixo de $10\mu\text{m}$. Esse diâmetro está acima das especificações para uso como cobertura e enchimento de papel que deve ser de aproximadamente 90% abaixo de $0,2\mu\text{m}$ (Santos 1989). Essa granulometria abaixo de $0,2\mu\text{m}$ é de grande importância para os processos industriais como as indústrias cimenteiras como pozolanas, na produção de refratários, como pigmento branco, cargas em geral e na síntese de zeólitas, pois quanto menor a partícula mais rápida a reação química e menor o custo do processo.

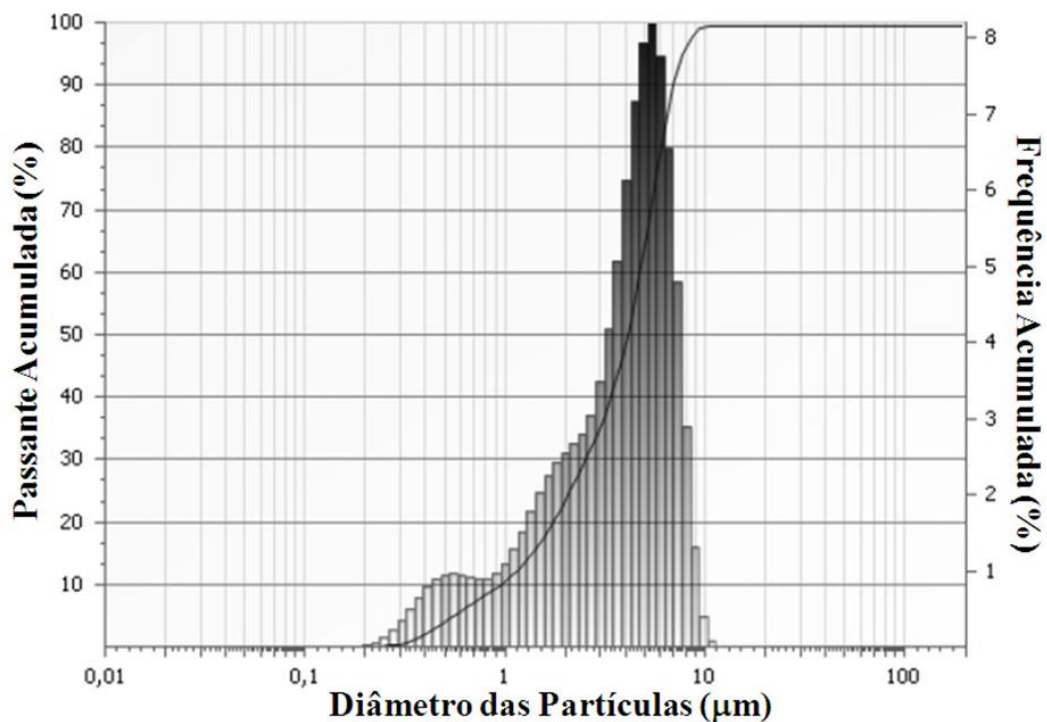


Figura 5.1 Análise granulométrica do caulim Tube Press.

A análise granulométrica do caulim calcinado a $700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ está representada na Figura 5.2, onde se pode ser observado basicamente resultados muito próximos de granulometria encontrado no caulim Tube Press, porém o $D_{50} = 5,5\mu\text{m}$ e mais de 90% dele apresenta

granulometria abaixo de 10 μm , o que comprova que após a calcinação, apesar de ter ocorrido colapso da estrutura, não ocorre sinterização e aglomeração do material.

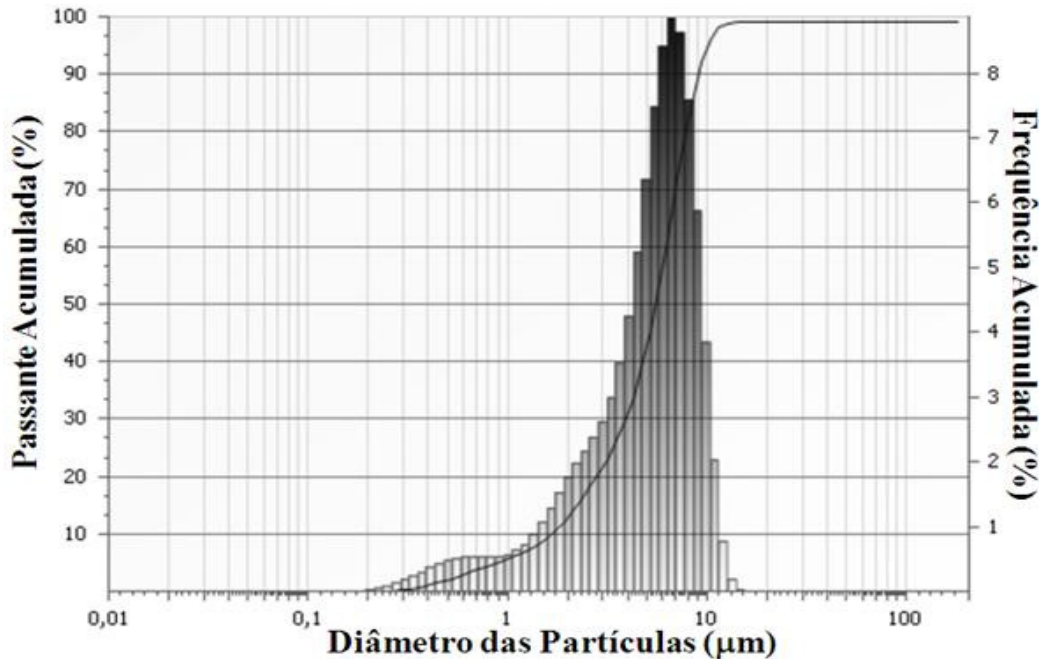


Figura 5.2 Análise granulométrica do Metacaulim

5.1.2 Composição química do caulim

Os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim Tube Press e de outros caulins comparativos podem ser observados na Tabela 5.1. Os valores nesta tabela estão próximos aos valores estequiométricos teóricos da caulinita em termos de alumina, sílica e da perda ao fogo. A Tabela 5.1 mostra que o caulim Tube Press é composto predominantemente por SiO_2 e Al_2O_3 , estes teores estão muito próximos apresentados pelo caulim da Geórgia, que é geralmente tomado como referência internacional (Frost 1997). No resultado de SiO_2 estão incluídos os teores de SiO_2 da caulinita, mineral predominante, e o SiO_2 referente ao quartzo que se encontra em pequenas quantidades conforme os resultados de DRX que serão apresentados posteriormente. O caulim Tube Press mostra-se uma excelente fonte de silício e alumínio para a síntese de zeólita A já que, segundo Maia (2007), as relações de sílica e alumina (1:1) são iguais tanto no caulim, no caulim calcinado quanto na zeólita A.

Valores para o Tube Press de Fe_2O_3 e TiO_2 estão abaixo dos teores médios normalmente encontrados no caulim *in natura*, devido este caulim já ter passado por dois processos de beneficiamento. Os valores médios de Fe_2O_3 e TiO_2 de uma forma geral também

são inferiores aos encontrados por Sousa (2000), Martelli (2006), do caulim do Jarí, bem como aos apresentado pelo caulim da Geórgia KGa 2, indicando assim elevada pureza para a caulinita da região do Rio Capim. Isso pode indicar um baixo teor de substituintes isomórficos (normalmente $\text{Fe}^{+3,+2}$) no sítio do alumínio.

Tabela 5.1 Composição química da caulinita da região do Rio Capim (Caulim TP) e de outros locais.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	Outros (%)	PF (%)	Total (%)
Caulinita Rio Capim Tube Press (TP)	37,99	46,71	0,27	0,53	0,22	0,02	0,28	13,98	100
Caulinita da Geórgia KGa 1b	37,32	46,58	1,44	0,16	0,29	-	0,41	14,09	100
Caulinita da Geórgia KGa 2	37,10	44,69	1,97	1,12	0,40	-	0,52	14,60	100
Caulinita Rio Jari	36,54	45,58	1,00	1,87	0,35	-	0,41	14,31	100
Caulinita teórica	39,9	46,71	-	-	-	-	-	13,96	100

PF= Perda ao fogo; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

5.1.3 Dados de difração de raios-X do caulim

O caulim Tube Press foi caracterizado através do método do pó por DRX. A Figura 5.3 mostra resultados da difração de raios-X, onde foi observado como fase predominante o argilomineral caulinita como principal constituinte, como pode ser constatado pela presença dos picos a 7,1 e 3,5Å (Tabela 5.2) referente ao padrão da caulinita. Também se observa a presença do mineral quartzo, com picos de baixa intensidade a 3,34 Å e 4,26 Å referente ao padrão de quartzo conforme Tabela 5.2. O Alto grau de ordem estrutural é observado no difratograma através dos três picos da caulinita presentes na faixa angular de 20-23° [20] que se mostram bem definidos, não apresentando desordem ao longo do eixo b e também pode-se verificar nitidamente os dois “triplets” típicos da caulinita (destacado na Figura 5.3) como descrito por Toledo *et al.* (2003).

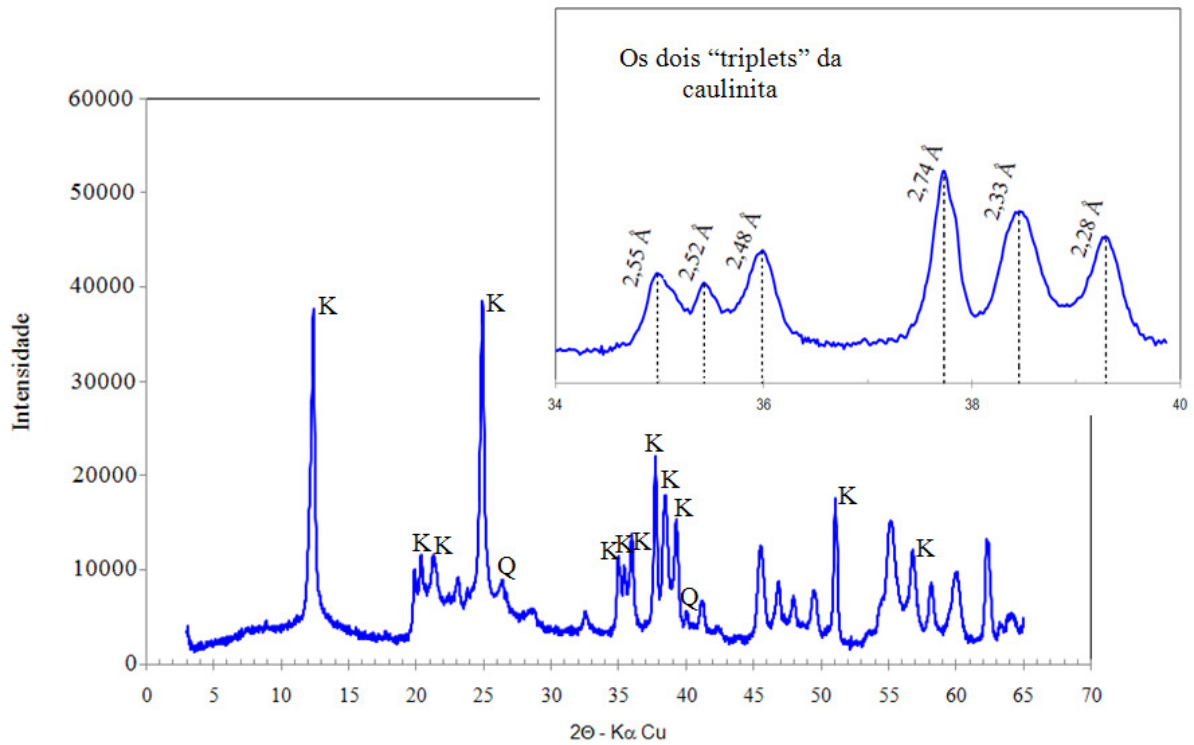


Figura 5.3 Difratoograma do caulim Tube Press- IRCC

Análises por DRX do caulim Tube Press e do mesmo calcinado na temperatura de 700°C/2 horas são apresentados na Figura 5.4. Nele podemos observar um difratograma característico da caulinita e do metacaulim (material não cristalino) gerado pelo colapso da estrutura cristalina. Também se pode observar um pico de baixa intensidade referente ao quartzo, devido sua estrutura cristalina resistir à temperatura e tempo ao qual o material foi exposto.

A presença do material não cristalino atribui-se ao rompimento da sua estrutura cristalina pelo processo de calcinação. Segundo Santos (1989) esse rompimento teoricamente ocorre na temperatura aproximada de 550 °C, transformando-se na fase não cristalina denominada de caulim calcinado (metacaulim), pelo processo de desidroxilação onde ocorre uma perda de massa de aproximadamente 13,98% pela eliminação de hidroxila na forma de vapor d'água.

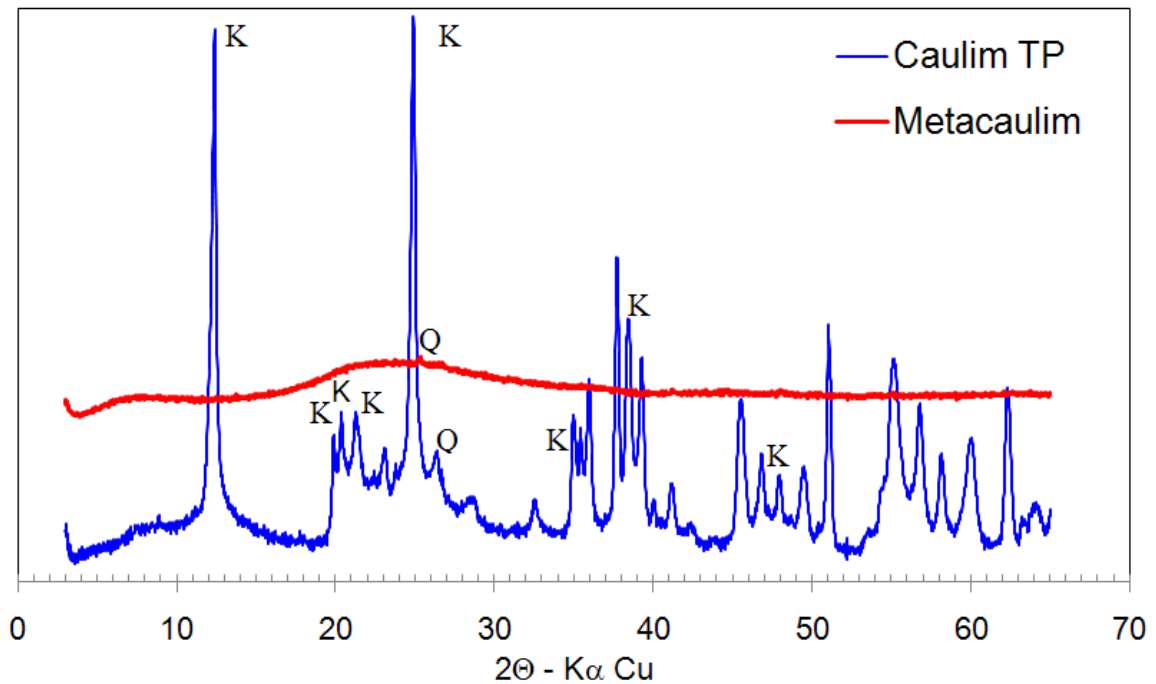


Figura 5.4 Difratomogramas de raios-X caulim e do mesmo calcinado a 700°C/2 horas

Tabela 5.2 Fichas do PDF consultadas

Minerais encontrados	Nº PDF
Caulinita	01-078-1996
Quartzo	01-078-1252

5.1.4 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do caulim.

Na Figura 5.5 apresenta-se a curva termogravimétrica realizada à temperatura constante de 490 °C por um tempo de 2 horas referente à transformação do caulim Tube Press em caulim calcinado. Nesse gráfico são apresentadas as isotermas de desidroxilação da caulinita, isoterma de formação de caulim calcinado e de formação de vapor de água.

Através das isotermas foram determinados os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação referentes aos modelos de ordem de reação de desidroxilação considerando-se um sistema homogêneo de reação.

A energia envolvida no processo de desidroxilação foi calculada através do modelo de Arrhenius, onde o processo de desidroxilação foi realizado em corridas as temperaturas constantes de 470, 490 e 510 °C.

Como as curvas originadas nas três temperaturas geraram gráficos similares, neste trabalho apresenta-se o gráfico referente a corrida realizada a temperatura constante de 490 °C representado na Figura 5.5.

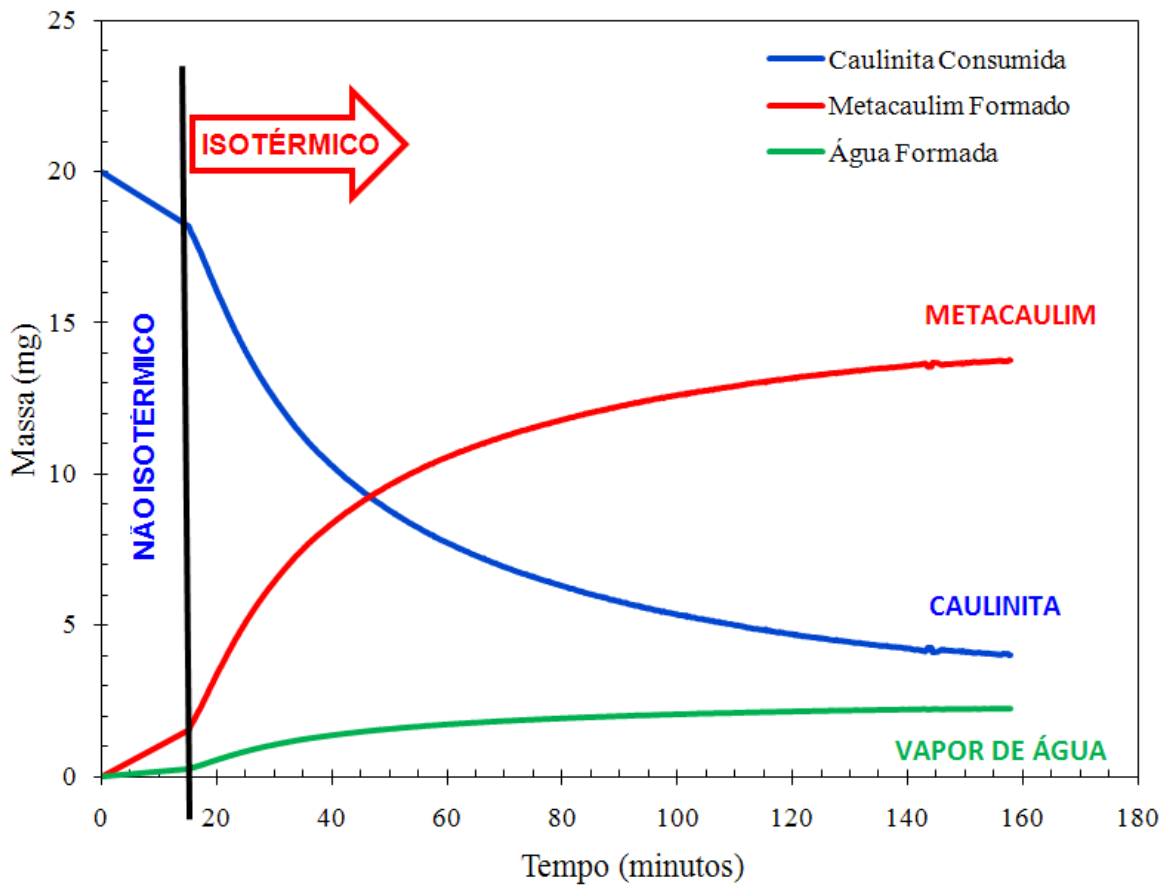


Figura 5.5 Isotermas de formação do metacaulim e vapor de H_2O e de desidroxilação da caulinita.

Através dos resultados das isotermas construídas nas temperaturas de 470, 490 e 510 °C obteve-se os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação apresentados na Tabela 5.3.

Segundo os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação o modelo de reação de primeira ordem foi o que melhor reproduziu os dados experimentais para a decomposição do caulim e formação de metacaulim, este resultado está de acordo com literatura (Brindley & Nakahira 1957). A Figura 5.6 representa esse modelo de primeira ordem para a formação de metacaulim realizado à temperatura de 490 °C.

Tabela 5.3 Parâmetros cinéticos referente a decomposição térmica do caulim Tube Press a temperaturas constantes.

Temperaturas de Calcinação	1ºOrdem		Energia de Arrhenius	
	K	R ²	E _a (Kcal/mol)	
			Experimental	Brindley & Nakahira (1957)
470 °C	0,0130	0,9992	39,47	65,00
490 °C	0,0262	0,9990		
510 °C	0,0332	0,9727*		

* = Valor descartado nos cálculos de energia

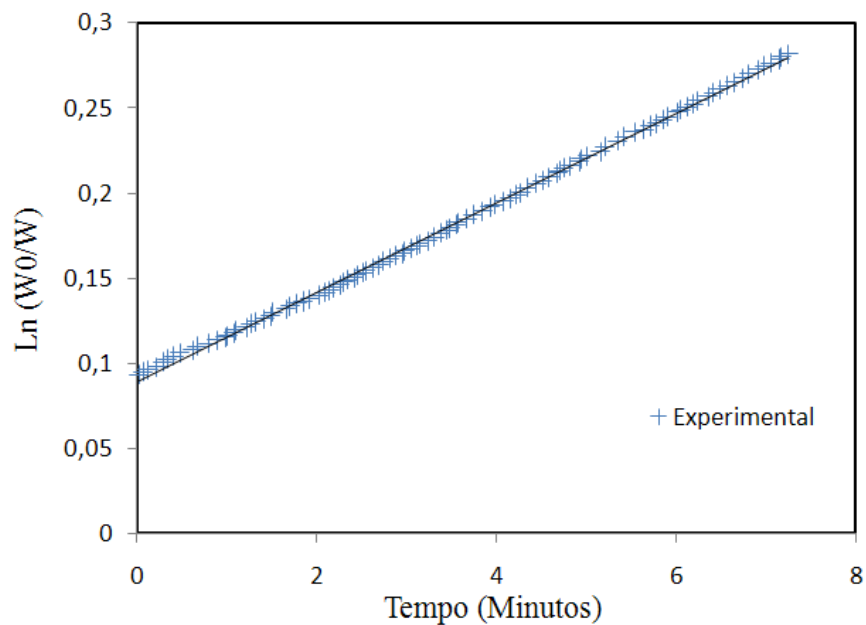


Figura 5.6 Isotermas de formação do metacaulim em temperatura constante de 490 °C.

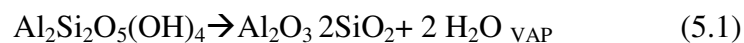
Deve ser ressaltado que apesar das corridas serem realizados para um tempo total de 120 minutos, nos cálculos o tempo adotado para obtenção dos parâmetros foram reduzidos para menos de 10% do tempo total de reação, ou seja, adotou-se os primeiros 7 minutos de reação, como verificado na Figura 5.6. Este tempo foi adotado uma vez que segundo a literatura a formação dos produtos interfere diretamente no cálculo de cinética da reação (Kotz 2002).

O valor da energia de Arrhenius calculado para o caulim Tube Press foi de 39,4713 Kcal/mol (Tabela 5.3) que foi diferente do valor encontrado por Brindley & Nakahira (1957) que foi de 65 Kcal/mol. A diferença pode estar relacionada com a origem dos caulins estudados, já que o caulim estudado por Brindley & Nakahira (1957) era um caulim

haloisítico. Entretanto, deve-se ressaltar que a energia de ativação encontrado na literatura varia muito dependendo do modelo adotado e do tempo de reação estipulado para os cálculos como foi observado por Criado *et. al.* (1984) que encontrou energias em torno de 37 Kcal/mol adotando o modelo de ordem zero para tempos de reação de 0,6 do total da reação.

Nesse caso, os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos e a correlação alta alcançada para a reação homogênea de primeira ordem simplificam a proposta cinética de transformação de caulinita em metacaulinita em um primeiro momento, o que já satisfaz como uma primeira discussão a respeito de um problema tão complexo que é o calculo de energia mínima necessária para a desidroxilação de um caulim e a previsão de eventuais gastos ao utilizá-lo em processos industriais.

Na Figuras 5.7 mostram-se os DTA/TG do caulim Tube Press. Observa-se um DTA/TG típico do mineral caulinita. No caso da análise termodiferencial, o pico endotérmico acontece entre 400 °C a 700 °C, com um máximo de pico a temperatura de 538 °C, que corresponde a desidroxilação da caulinita, representada pela Reação 5.1 (Santos 1989) e um pico exotérmico iniciando a 950 °C com um final a 1030 °C e um máximo de 998 °C que corresponde à recristalização da metacaulinita em uma fase chamada espinélio Al/Si e/ou mullita 1:1 (Santos 1989). Na análise termogravimétrica observa-se uma perda de massa em torno de 13,90%, muito próximo ao valor teórico da caulinita de 13,96%. Pode se notar também, o alargamento do pico endotérmico, o que significa que o caulim Tube Press apresenta uma caulinita com maior cristalinidade confirmando a análise de difração de raios-X.



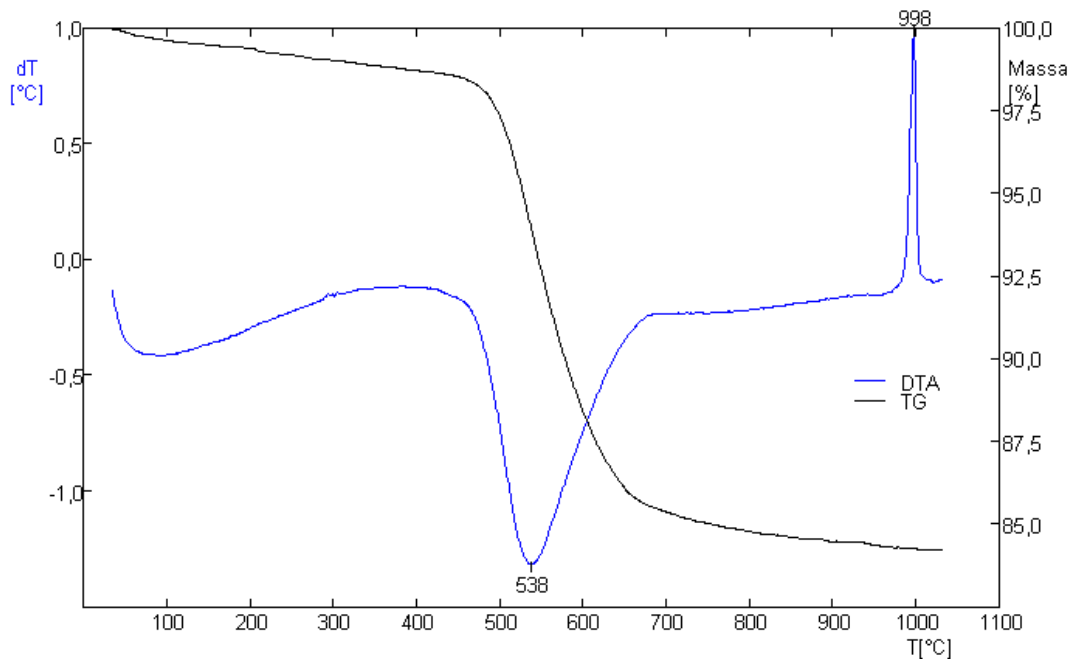
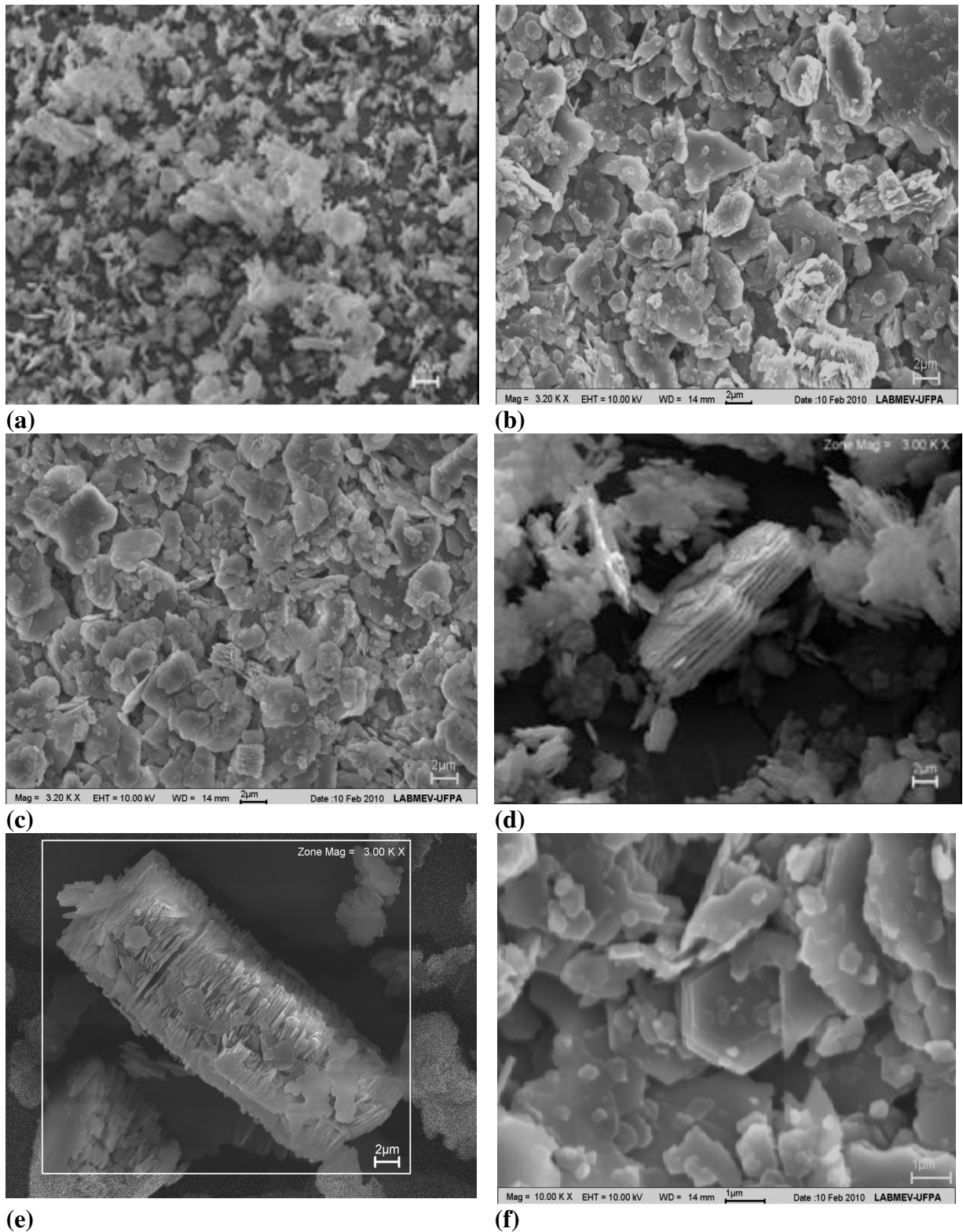


Figura 5.7 Curva de análise térmica diferencial e termogravimétrica do Caulim Tube Press

5.1.5 Aspectos texturais e micromofológicos do caulim

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura do caulim *Tube Press* estão apresentadas na Figuras 5.8.

Nas Figuras 5.8 (a), (b) e (c) observou-se que o material constituí-se de partículas aglomeradas e sem formas definidas. Já nas Figuras 5.8 (d), (e) e (f) tem-se imagens detalhadas nas quais se podem observar a morfologia bem definida típica da caulinita pseudo-hexagonal (Figura 5.8 f) ressalta-se também a presença de *booklets* de tamanho maior e menor o que é verificado na Figura 5.8 (d) e (e).



(e) **Figura 5.8** (a), (b), (c), (d), (e) e (f) são imagens ao microscópico eletrônico de varredura do Caulim *Tube Press- IRCC*

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A

5.2.1 Caracterização da síntese da zeólita A em sistema estático

As análises feitas no sistema de síntese de zeólita A em modo estático se concentraram no tempo reacional de 24 horas, devido às sínteses desse sistema terem se apresentado possíveis apenas neste período.

5.2.1.1 Análise Granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema estático

Na Figura 5.9 encontra-se a análise granulométrica da zeólita A sintetizada em sistema estático (amostra ZA-24H-E) onde pode se observar o aspecto de uma distribuição bimodal com o seu $D_{50} = 4,2\mu\text{m}$ com mais de 90% da granulometria abaixo de $8\mu\text{m}$ ($D_{90} = 8,1\mu\text{m}$). Na primeira moda, o diâmetro médio é de $D = 3,5\mu\text{m}$ referente às fases cristalinas de zeólita A (morfologia cúbica) e hidroxissodálita (hábito esférica) e a moda de menor amplitude o diâmetro médio corresponde a $500\mu\text{m}$, refere-se aos aglomerados dessas fases.

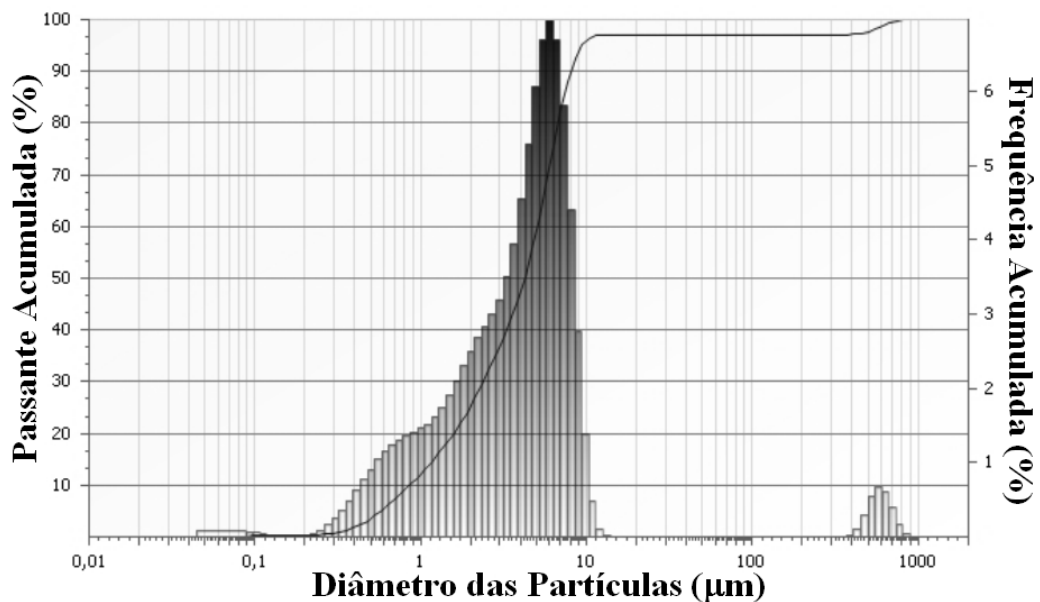


Figura 5.9 Análise granulométrica da zeólita A - amostra ZA-24H-E

5.2.1.2 Composição química da zeólita A do sistema estático

Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados da composição química do caulim que foi usado como material de partida para a síntese e o resultado da zeólita A sintetizada em modo

estático. Verifica-se que a composição da matéria-prima de partida (Tube Press) é muito próximo com o teórico da caulinita e do material sintetizado (ZA-24H-E) apresenta-se constituído por 33,08% de Al_2O_3 , 40,34% de SiO_2 e 13,34% de perda ao fogo correspondendo a mistura de zeólita A, sodalita e material não cristalino não reagido que pode ser confirmado pelo DRX e MEV.

Pode-se verificar também que ocorre um aumento no teor de sódio inicial de 0,22% da matéria prima de partida para 12,52% após a síntese correspondendo à cristalização da zeólita A que apresenta sódio na sua estrutura cristalina. No produto final constata-se também a presença de 1,32% de impurezas como K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 referentes ao material de partida.

Tabela 5.4 Composição química da zeólita A sintetizada em modo estático e do caulim de partida.

Amostra	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Outros (%)	PF (%)	Total (%)
Caulinita Rio Capim (Tube Press)	37,99	46,71	0,27	0,53	0,22	0,02	0,28	13,98	100
ZA-24H-E	33,08	40,34	0,22	0,43	12,52	0,06	0,01	13,34	100

PF= Perda ao fogo; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

5.2.1.3 Dados de difração de raios-X da zeólita A

Na Figura 5.10 apresenta o resultado da difração de raios-X do material zeolítico sintetizado em modo estático. O mesmo apresenta como fase predominante zeólita A, com a presença dos picos característicos 12,20, 8,64, 7,06 Å, presença de hidroxissodalita em baixa concentração com o pico principal de 6,81 Å e quartzo também em baixa concentração conforme os picos a 3,26 e 2,22 Å, como impureza remanescente do material de partida. As posições dos sinais obtidos foram comparadas com as descritas na literatura especializada (IZA 2010) e com os padrões da ficha PDF 01-089-8015 como verificada na Tabela 5.5.

Observa-se também uma pequena elevação do background entre os ângulos 20-40° [2θ], relacionada ao material não cristalino (metacaulinita) não reagido. O material zeolítico sintetizado, zeólita A e hidroxissodalita, apesar da elevação de background apresenta um elevado grau de ordem estrutural, com padrão difratométrico representado por picos estreitos e bem definidos e a presença de hidroxissodalita ($4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em baixa intensidade muito comum na síntese de zeólitas a partir de caulinita-caulim calcinado, tratada hidrotermalmente em presença de solução de NaOH (Chandrasekhar *et al.* 1996).

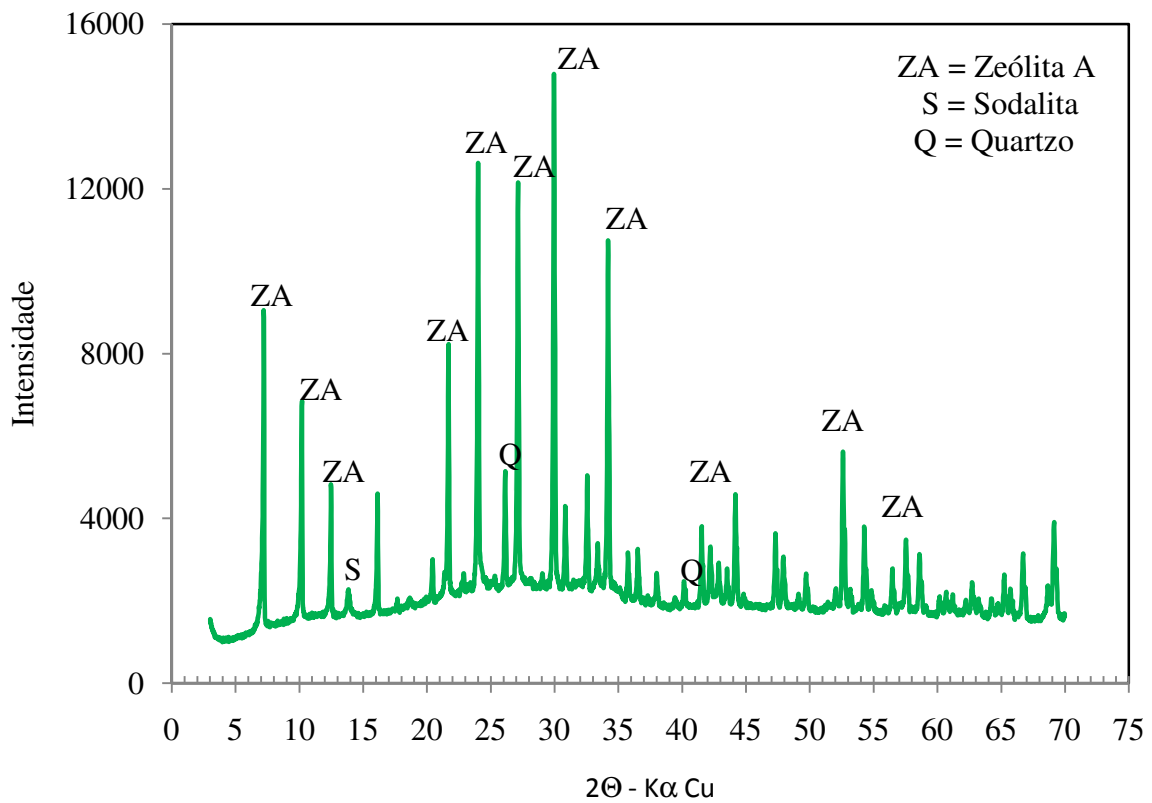


Figura 5.10 Difractogramas de raios-x da zeólita A no sistema estático - amostra ZA-24H-E

Tabela 5.5 Padrões de DRX da zeólita A observados experimentalmente (ZA-ZA-24H-E) e os obtidos pela IZA 2010 e Ficha PDF.

Picos	Experimental		Literatura		hkl
	Amostra ZA-24H-E		IZA, 2010, PDF 01-089-8015		
	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	
1	12,25	100,0	12,30	100,0	200
2	8,68	47,7	8,70	54,0	220
3	7,09	23,6	7,10	25,4	222
4	5,50	16,6	5,50	17,8	420
5	4,60	4,50	4,35	3,3	440
6	4,10	25,8	4,10	16,8	442
7	3,71	39,2	3,71	46,3	622
8	3,41	9,7	3,41	11,3	640
9	3,29	32,9	3,29	43,3	642
10	2,98	38,2	3,98	24,5	644
11	2,90	5,8	2,90	5,8	822
12	2,75	7,5	2,75	9,4	840
13	2,62	22,9	2,62	34,6	664
14	2,17	4,2	2,18	6,1	822
15	2,05	5,6	2,05	1,4	840
16	1,92	3,5	2,08	2,0	886

A síntese realizada no sistema estático a temperatura de 110 °C com tempo de reação de 2 horas não produziu de zeólita A como pode ser observado pela difração de raios-X da Figura 5.11. Nela constatou-se a presença de um material não cristalino.

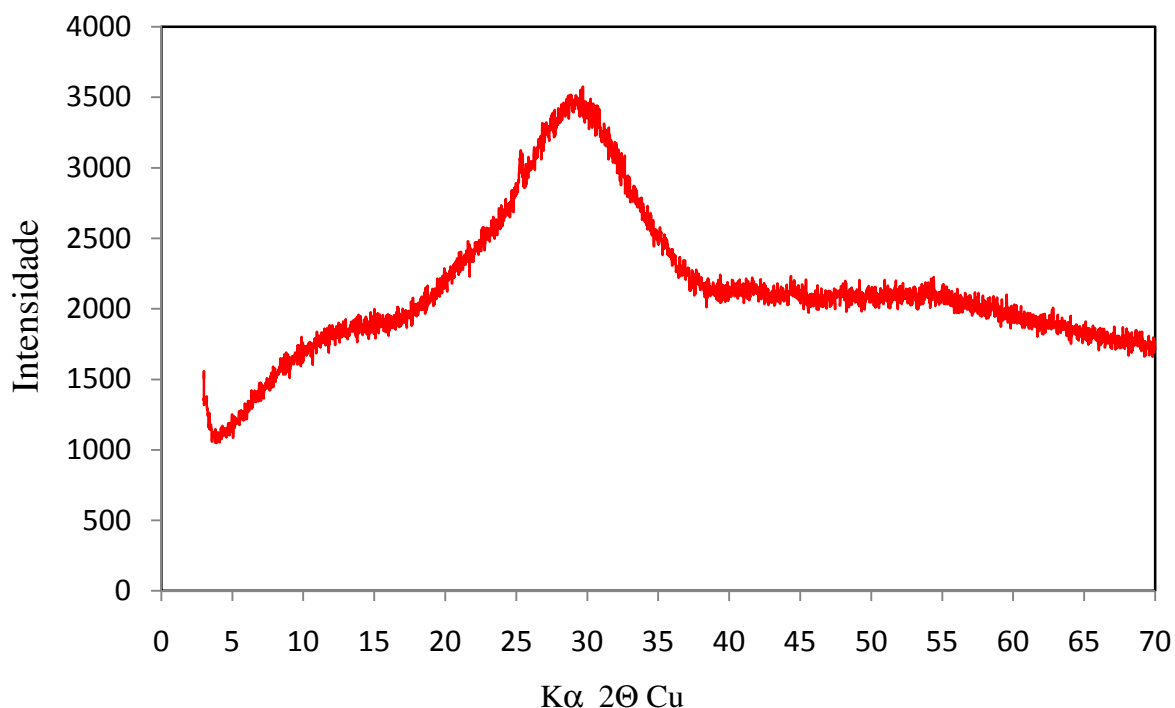


Figura 5.11 Difrátogramas de Raios-X do material reagido em sistema estático por 2 horas.

5.2.1.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).

A análise térmica do produto zeolítico encontra-se na Figura 5.12. De acordo com a DRX e o MEV foram encontradas duas fases mineralógicas, zeólita A, hidroxisodalita e material não reagido. Nesta figura são verificados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 71°C e 147°C correspondendo à eliminação da água adsorvida conforme o descrito por Rabo (1974); e outro pico a temperatura de 402°C correspondente à desidratação da zeólita A. Também são observados dois picos exotérmicos a 869°C e 985°C devido à transformação da zeólita A em outras fases mineralógicas.

Na curva de TG (Figura 5.12), a perda de massa total no aquecimento a 1050°C atinge cerca de 14,25% da massa da amostra. Isto implica que o conteúdo de água teórica da zeólita A é 14,25%. Maia *et al.* (2007) encontraram um valor menor, em torno de 10,90% , entretanto, esse desvio não pode ser correlacionado pois o material sintetizado trata-se de uma mistura de zeólitas e material não reagido.

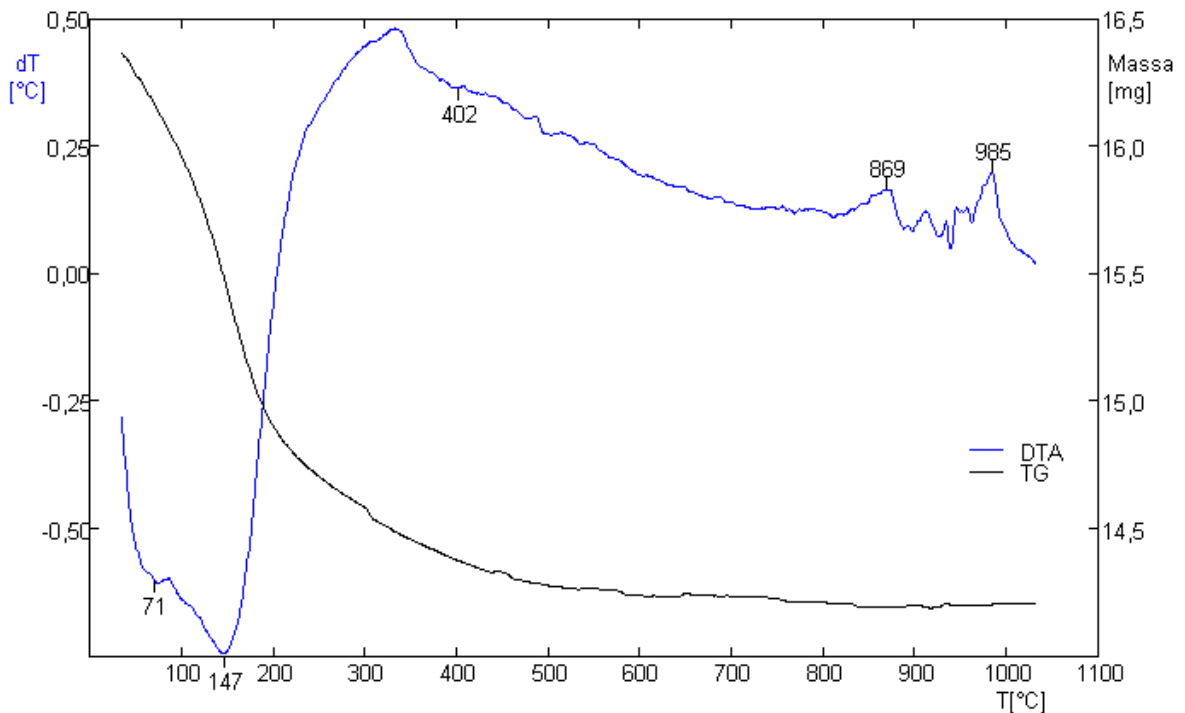


Figura 5.12 Análise térmica diferencial e termogravimétrica da Zeólita A - amostra ZA-24H-E

5.2.1.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita A

As micrografias do material ZA-24H-E sintetizado em modo estático são apresentadas na Figura 5.13(a). Nela observa-se a presença de cristais bem formados de morfologia cúbica característica da zeólita A e esferas de morfologia bem definida, característicos da hidroxisodalita (Paz *et al.* 2009) como mostra a Figura 5.13(b), esses cristais apresentam-se isolados (Figura 5.13(c)), também com a presença de uma pequena quantidade de material de morfologia irregular. Na Figura 5.13 (d), mostra o material disperso não reagido e a presença de booklets típicos de caulim junto do material zeolítico como é observado na Figura 5.13(e). Na Figura 5.13(f) observamos também um aglomerado desses cristais cúbicos da zeólita A e alguns cristais de hidroxisodalita.

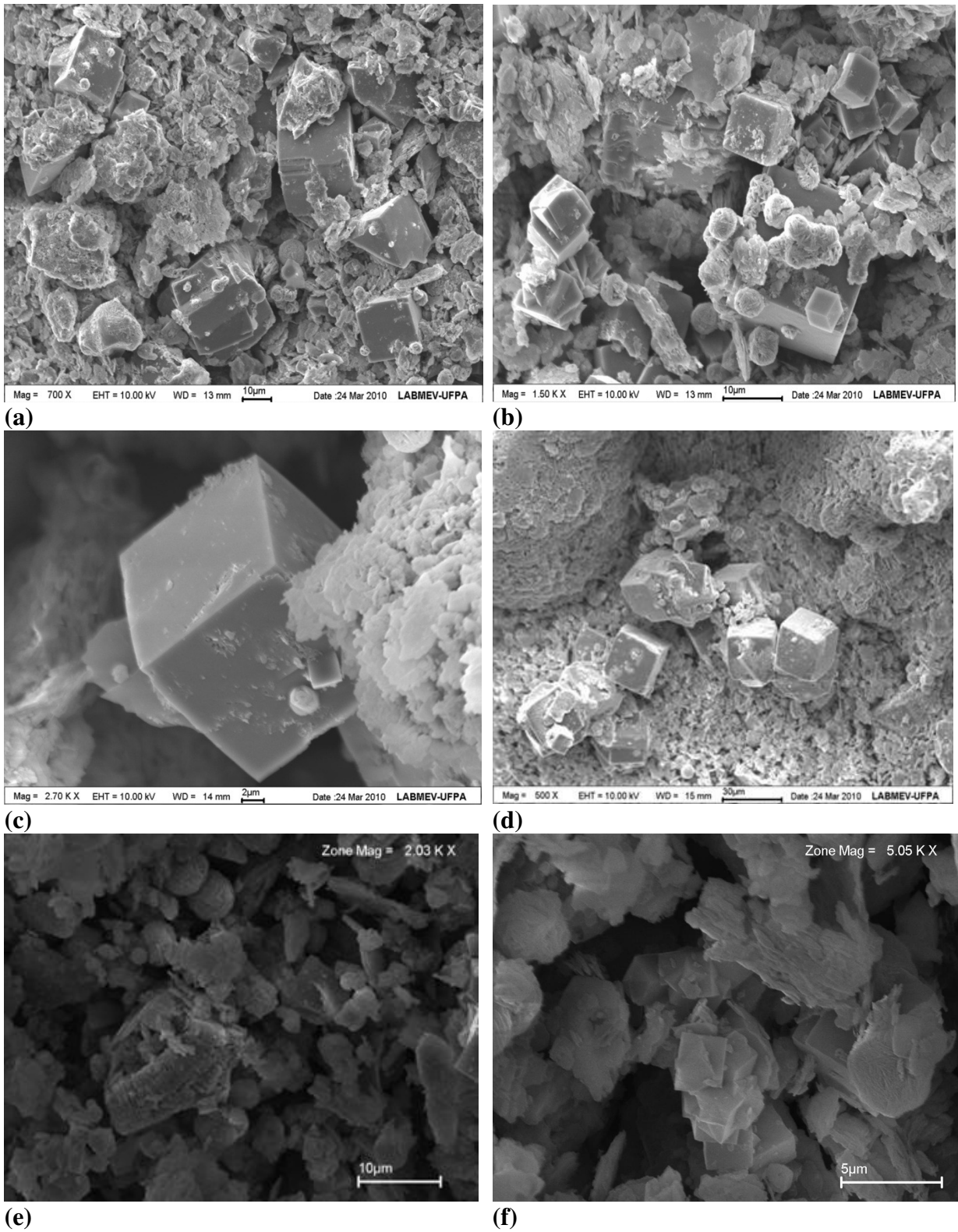


Figura 5.13 A, B, C e D são micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático - ZA-24H-E

5.2.2 Caracterização da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico

O processo de síntese no sistema dinâmico constitui-se em três grupos de ensaios com a finalidade de ser levantado o estudo cinético da formação da zeólita A:

- 1 - Ensaios com agitação realizado a 95 °C com tempo de reação de 24 horas.
- 2 - Ensaios com agitação realizado a 95 °C com tempo de 2 a 24 horas.
- 3 - Ensaios com agitação realizado a 95 °C com tempo de reação variando de 6 a 24 minutos.

O estudo cinético da formação da zeólita A concentrou-se inicialmente nos tempos de 2 a 24 horas, após o qual foi observado que em 2 horas o DRX dos materiais não apresentaram variações significativas na intensidade de seus picos, isto é, um material obtido com 2 horas de reação apresentava DRX muito semelhante ao material obtido com 24 horas em termos de intensidade de picos. Assim foi programado o terceiro grupo de ensaios realizado com tempo de reação variando de 6 a 24 minutos, o qual possibilitou o real levantamento da cinética da reação.

5.2.2.1 Análise granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico

A análise granulométrica da amostra sintetizada com 24 horas (ZA-24H-D) é apresentada na Figura 5.14. A mesma apresenta um gráfico trimodal com o seu $D_{50} = 9,0\mu\text{m}$ com mais de 90% amostra apresentando granulometria abaixo de 13 μm . Na primeira e na segunda moda, o diâmetro médio é de $D = 0,8\mu\text{m}$ e 10 μm , respectivamente, representam as fases cristalinas de zeólita A (morfologia cúbica) e hidroxisodálita (hábito esférica) e a moda de menor amplitude o diâmetro $D = 500\mu\text{m}$ refere-se os aglomerados dessas fases.

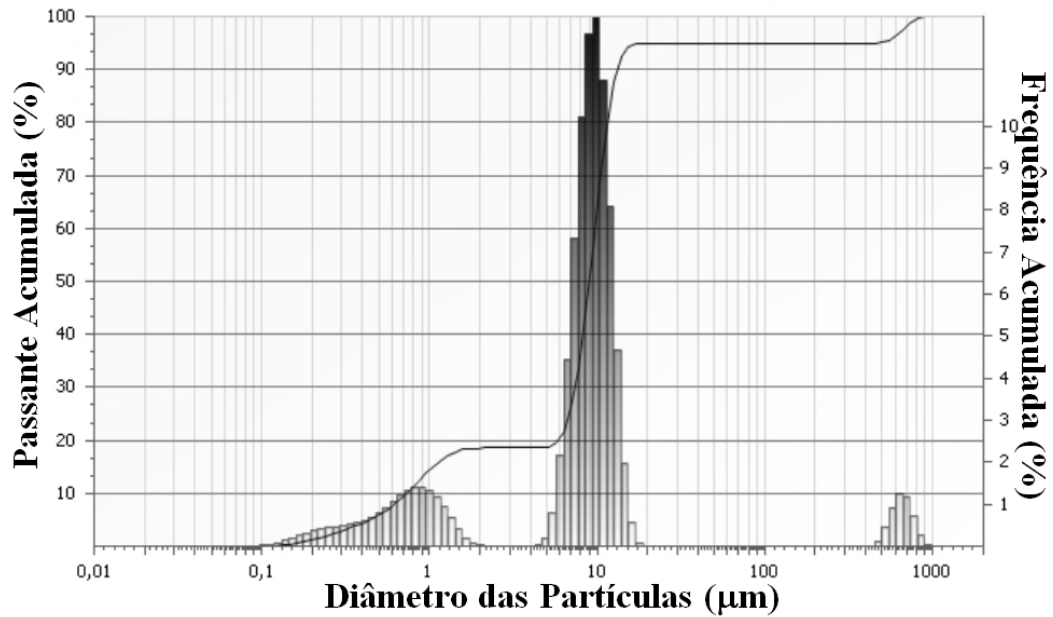


Figura 5.14 Análise granulométrica da zeólita A sintetizada no sistema dinâmico - ZA-24H-D.

A análise granulométrica da amostra sintetizada com tempo de reação de 2 horas (ZA-2H-D) esta representada na Figura 5.15, verifica-se novamente aspecto de um gráfico trimodal com o seu $D_{50} = 7,7 \mu\text{m}$ e apresenta mais de 90% da granulometria abaixo de 12 μm , $D_{90} = 12,3 \mu\text{m}$. Esses diâmetros referem-se às fases cristalinas de zeólita A e hidroxisodalita e a moda de menor amplitude ou 10% com o diâmetro de 500 μm referem-se os aglomerados dessas fases.

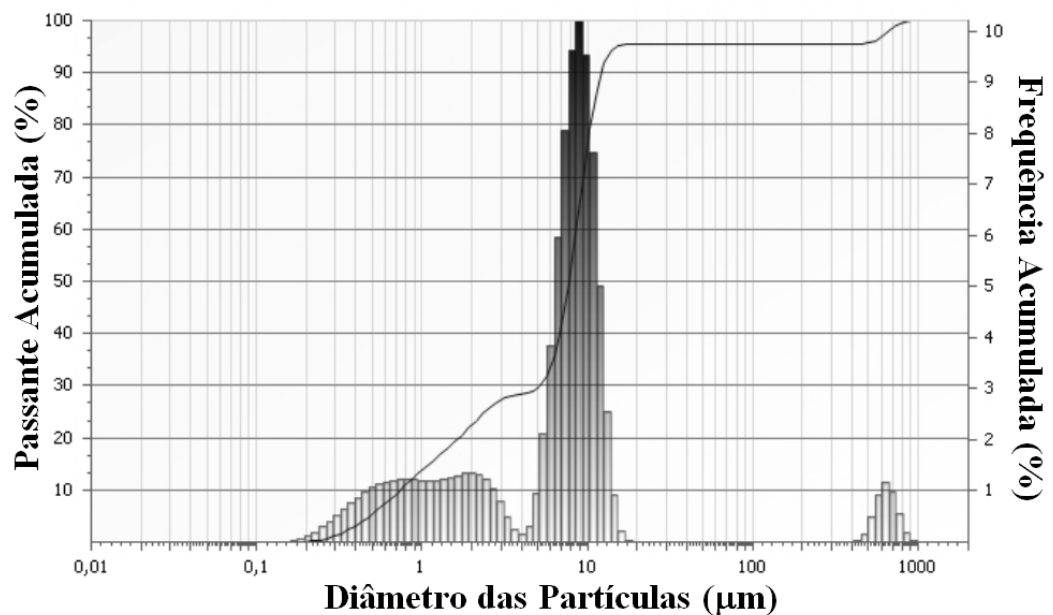


Figura 5.15 Análise granulométrica da Zeólita A amostra ZA-2H-D

5.2.2.2 Composição da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico

Na Tabela 5.6 encontram-se os resultados da composição química das amostras ZA-24H-D, ZA-2H-D e ZA-24M-D sintetizadas em modo dinâmico e a utilizada para comparação sintetizada por Melo (2009). Verificamos que todas as amostras sintetizadas nesse trabalho possuem teores de silício, alumínio e perda ao fogo compatíveis com o da zeólita A sintetizada por Melo (2009). Através da análise química pode se constatar também que as zeólitas A sintetizadas neste trabalho apresentam baixas impurezas como K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 .

Observa-se também que os teores de sódio das zeólitas sintetizadas neste trabalho ZA-24H-D, ZA-2H-D e ZA-24M-D são superiores da obtida por Melo (2009), o que possivelmente pode indicar maior formação de zeólita A neste trabalho. Os teores de cálcio e potássio em todas as amostras são baixos, o que caracteriza as zeólitas A que apresentam teores elevados de sódio e baixos de cálcio e potássio.

Tabela 5.6 Composição química das zeólitas A sintetizadas pelo sistema dinâmico e da utilizada como comparação.

Amostra	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	CaO (%)	Outros (%)	PF (%)	Total (%)
ZA-24H-D	26,85	33,17	0,17	0,35	19,06	0,02	-	-	20,38	100
ZA-2H-D	27,25	33,61	0,21	0,36	18,64	0,04	-	-	19,89	100
ZA-24M-D	27,80	34,78	0,18	0,36	17,17	0,02	-	0,01	19,68	100
Melo (2009)	27,70	36,70	-	0,10	15,30	0,3	< 0,1	-	19,78	99,98

PF= Perda ao fogo; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

A Tabela 5.7 encontram-se os resultados de composição química da zeólita A obtidas nos tempos de reação de 6 a 24 minutos e do caulim de partida. Observa-se que o teor de sódio aumenta consideravelmente em relação ao material de partida (caulim calcinado), isto é previsível, pois para a formação de zeólita A necessita-se de sódio na estrutura cristalina daí o aumento de concentração no teor de sódio passar de 0,22% para 14,80% nos 6 primeiros minutos chegando até 17,17% para 24 minutos, 18,68% para 2 hora (Tabela 5.6) e 19,06% para o tempo de 24 horas de reação (Tabela 5.6).

Observa-se que a entrada do cátion sódio foi bem rápida, ocorrendo logo nos 6 minutos de reação, pois esse valor se encontra em 14,80% o que impediu um levantamento mais eficaz do acompanhamento da cinética da reação através de FRX, devido à dificuldade experimental de retirada de amostras.

O decréscimo dos teores de sílica e alumina observados com o decorrer do tempo de reação é explicado pela entrada do sódio na estrutura do material sintetizado. Também pode ser observado que as perdas ao fogo obtidas nos materiais sintetizados estão de acordo com Melo (2009).

Tabela 5.7 Cinética de formação da zeólita A sintetizada em modo dinâmico acompanhada através da sua composição química por FRX.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Outros (%)	PF (%)	Total (%)
Caulinita Rio Capim (T-P)	37,99	46,71	0,27	0,53	0,22	0,02	0,28	13,98	100
ZA-6M-D	30,91	38,84	0,25	0,42	14,80	0,08	0,01	14,41	99,72
ZA-8M-D	30,95	38,81	0,25	0,42	15,09	0,04	0,01	14,71	100,28
ZA-10M-D	30,26	38,14	0,24	0,39	15,67	0,04	0,02	15,24	100
ZA-12M-D	30,22	37,49	0,23	0,39	15,76	0,04	0,01	15,87	100,01
ZA-14M-D	29,66	37,65	0,18	0,37	15,65	0,06	0,01	16,42	100
ZA-16M-D	29,85	37,42	0,22	0,37	15,17	0,05	0,01	16,91	100
ZA-18M-D	28,52	36,58	0,20	0,43	16,13	0,03	0,01	18,10	100
ZA-20M-D	28,84	35,49	0,25	0,44	16,16	0,05	0,01	18,76	100
ZA-22M-D	27,68	34,98	0,19	0,40	17,29	0,05	0,01	19,41	100,01
ZA-24M-D	27,80	34,78	0,18	0,36	17,17	0,02	0,01	19,68	100

PF= Perda ao fogo; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

A Figura 5.16 representa a cinética de formação da zeólita A acompanhada através do teor de sódio presente no material por FRX onde o gráfico apresentado obedeceu a uma função logarítmica do tipo $y = 1,112 \ln(x) + 12,97$ e seus parâmetros $R^2 = 0,990$ e $K = 1,112$.

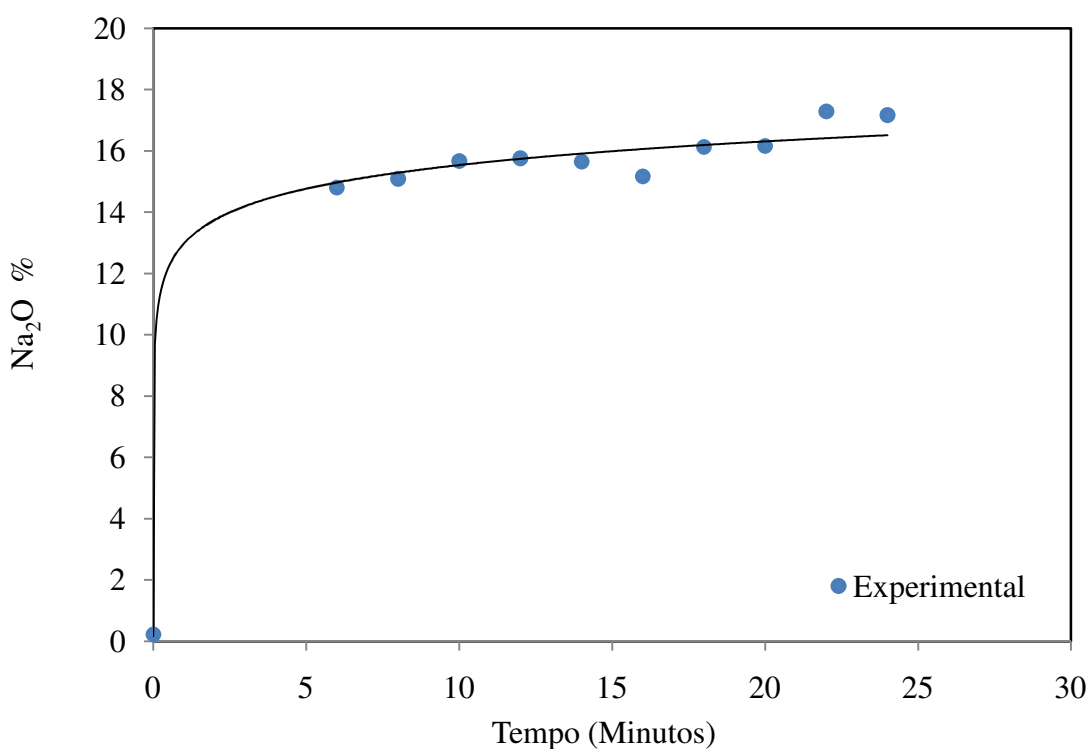


Figura 5.16 Cinética de formação da zeólita A com a entrada de Na⁺ na estrutura

Os parâmetros de correlação estão apresentados na Tabela 5.8. Segundo os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação o modelo de reação de primeira ordem foi o que melhor reproduziu os dados experimentais para o acompanhamento da formação de zeólita A utilizando a FRX.

Tabela 5.8 Constante de velocidade e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos	K	R ²
Ordem Zero	0,2175	0,9643
1ºOrdem	0,0143	0,9669
2ºOrdem	-1,1198	0,7502

A Figura 5.17 representa o modelo de primeira ordem para a formação de zeólita A realizado no tempo de 10 minutos. Utilizou-se nos cálculos o tempo 10 minutos (aproximadamente 42%) do tempo reacional uma vez que segundo a literatura a formação dos produtos interfere diretamente no cálculo de cinética da reação (Kotz 2002).

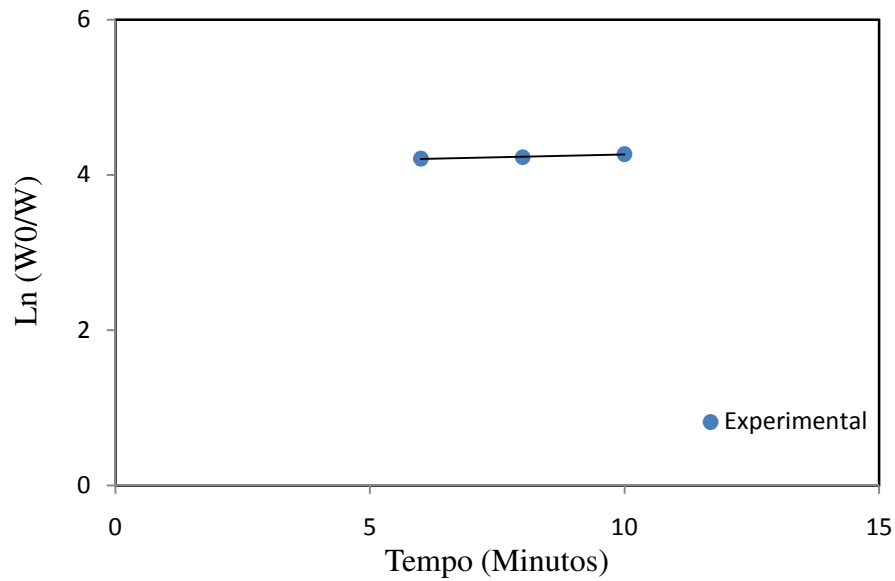


Figura 5.17 Gráfico de formação da zeólita A, Ln da concentração em função do tempo.

4.2.2.3 Dados de difração de raios-X das zeólitas sintetizadas em sistema dinâmico

O DRX para amostra ZA-24H-D sintetizada no tempo reacional de 24 horas no sistema dinâmico está apresentada na Figura 5.18, podemos afirmar que a mesma constitui-se essencialmente por zeólita A como pode ser comprovado pela presença dos seus principais picos de alta intensidade a 12,26, 8,68 e 7,10Å, também foi detectada a presença de hidroxisodalita em baixa concentração devido à presença do pico de baixa intensidade a 6,85 Å (ângulo 14°[2θ]) e também quartzo como impureza remanescente do material de partida com picos de baixa intensidade a 3,28 e 2,24 Å. As posições dos picos obtidos nos difratogramas das zeólitas A sintetizadas nesse trabalho no tempo de 24 horas no sistema de reacional dinâmico estão de acordo com a IZA (2010) e a ficha PDF 01-089-8015 (Tabela 5.9) e estão compatíveis também com os obtidos por Rigo *et al.* (2009) na síntese de sua zeólita A, sob agitação.

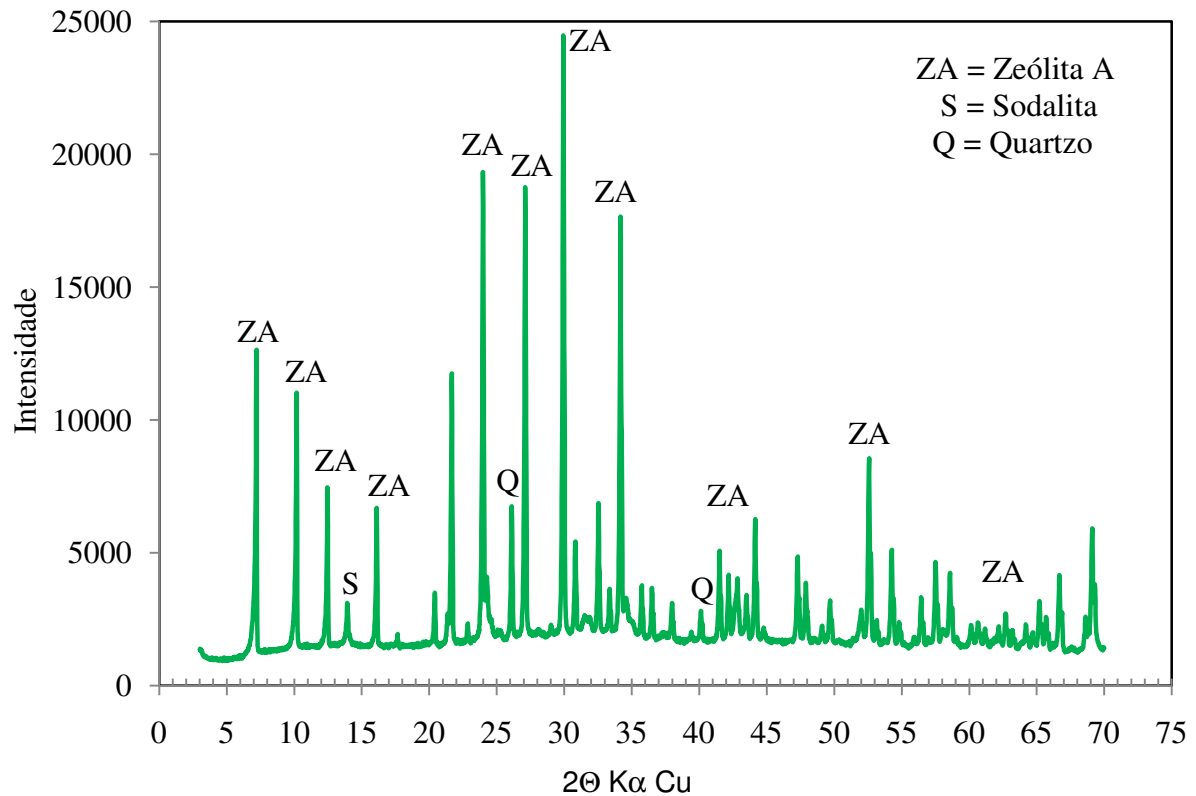


Figura 5.18 Difratoogramas de raios-X da zeólita A sintetizada em 24 horas - ZA-24H-D

Na Figura 5.19 é apresentada o resultado da difração de raios-X de um material zeolítico sintetizado em modo dinâmico no tempo de 2 horas (ZA-2H-D). São observados os picos característicos de zeólita A como fase dominante (12,22, 8,66, 7,08 Å) e em baixas concentrações os picos principal de hidroxisodalita de 6,83 Å a um ângulo de $14^\circ[2\theta]$ e quartzo (3,28 e 2,24 Å, picos principais) como impureza remanescente contida no caulim calcinado. As posições dos picos obtidos na amostra ZA-2H-D são esperados para uma zeólita A de acordo com a literatura (IZA 2010) e ficha PDF 01-089-8015 como é verificado na Tabela 5.9 confirmado também por Maia *et al.* (2007).

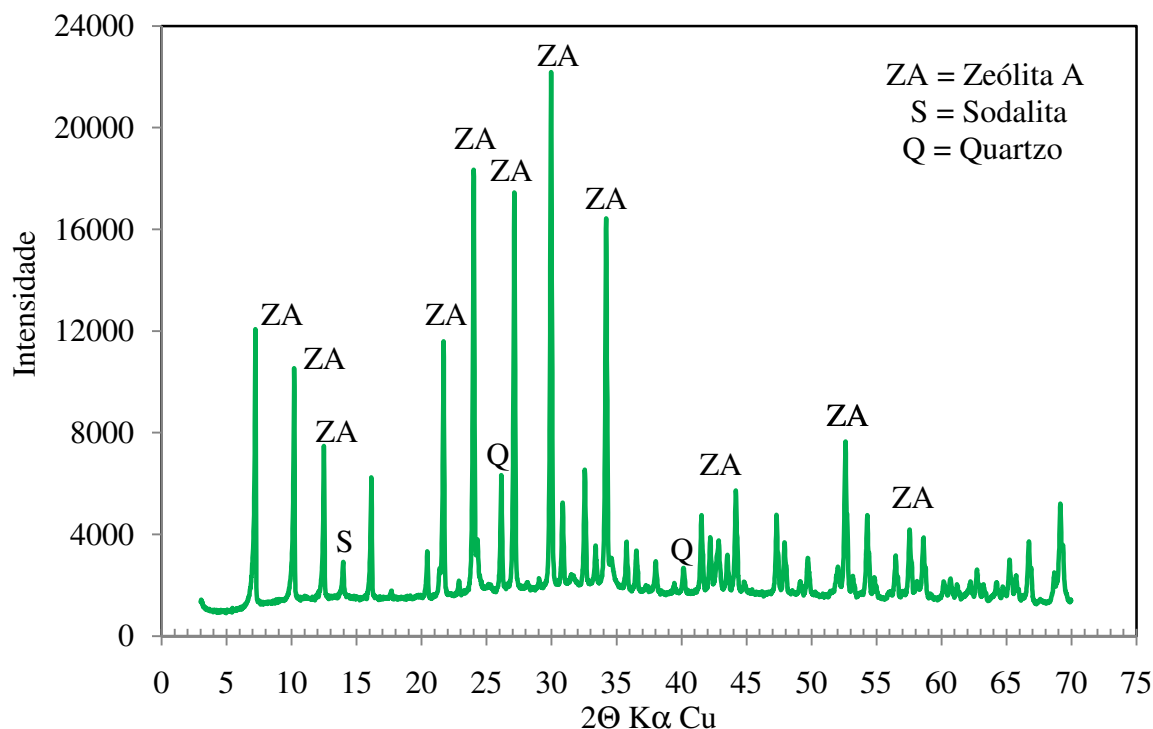


Figura 5.19 Difratoograma de raios-X da zeólita A sintetizada em 2 horas - ZA-2H-D

As amostras sintetizadas no sistema dinâmico nos tempos de 2 e 24 horas apresentaram a elevação do background entre os ângulos 20-40° [2θ] inferior à elevação encontrada na zeólita sintetizada em sistema estático (Figura 5.10), significando assim que através do sistema dinâmico, a zeólita A apresenta-se com maior grau de ordem estrutural o que pode ser confirmado através de picos estreitos, bem definidos e de grandes intensidades. Esse maior grau de ordem estrutural está relacionado com diminuição do material não reagido o que é confirmado através do MEV.

Neste trabalho a hidroxisodalita também foi produzida em baixa proporção junto com a zeólita A nas amostras ZA-24H-D e ZA-2H-D confirmada através do MEV, fato que concorda com os dados obtidos por Breck (1974), Barrer (1982) e Murat *et al.* (1992) que a hidroxisodalita é produzida junto com a zeólita A quando a caulinita é calcinada na faixa de 500-900°C.

No entanto, neste trabalho foi possível obter zeólita A pura num período de 24 minutos que pode ser constatado a ausência do pico principal de hidroxisodalita, 6,85 Å no ângulo 14°[2θ] (Figura 5.20). Ressalta-se ainda que a zeólita A pura sintetizada no período de tempo de 24 minutos apresentou praticamente o mesmo padrão de DRX (com elevado grau de ordem estrutural) que as zeólitas sintetizadas nos tempos de reacionais de 2 e 24 horas. Através dos DRX das figuras dos materiais de 2 e 24 horas e de 24 minutos pode ser

verificado que o processo de formação de zeólita A ocorreu praticamente no tempo de 24 minutos, pois não houve variação significativa nas intensidades dos seus picos.

Resumindo com o tempo de 24 minutos obteve-se zeólita A pura, já para os tempos de síntese de 2 e 24 horas obteve-se essencialmente zeólita A acompanhada de por hidroxisodalita em baixa concentração.

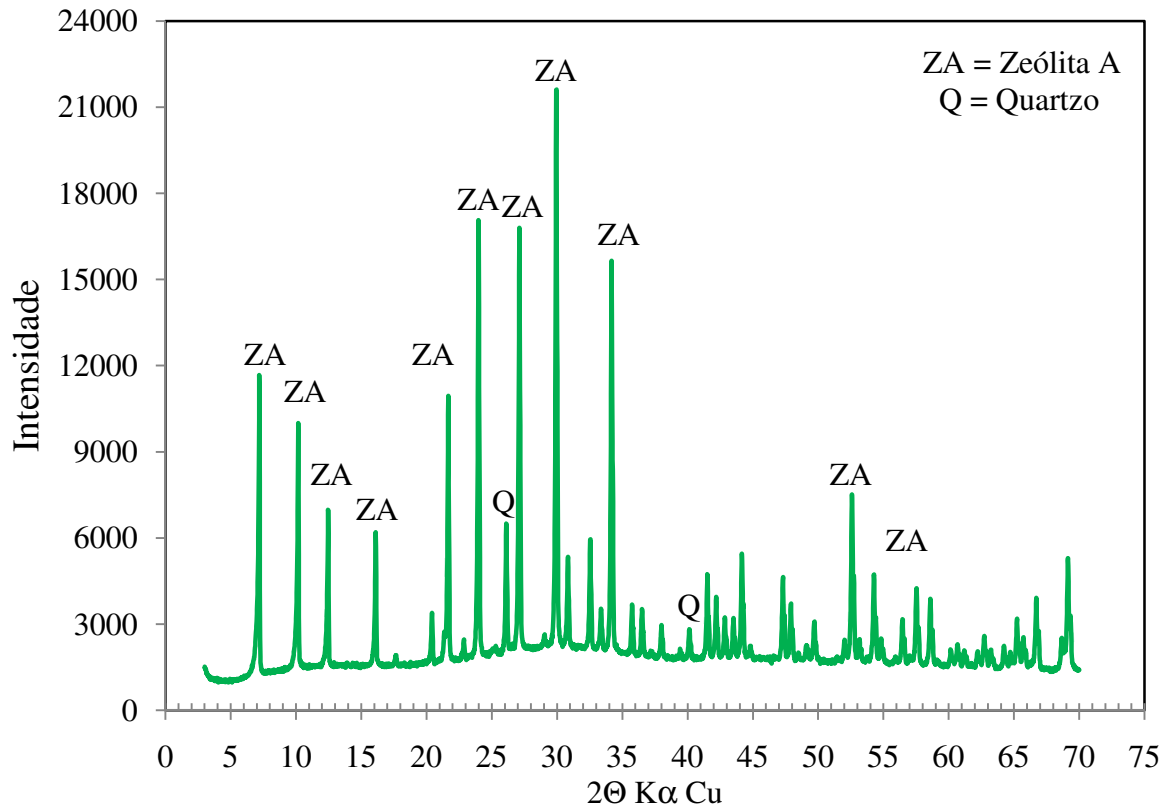


Figura 5.20 Difratomogramas de raios-X zeólita A sintetizada em 24 minutos - amostra ZA-24M-D

Tabela 5.9 Padrões de DRX da zeolita A. Dados observados pela IZA e os obtidos da zeolita A sintetizadas neste trabalho (ZA-2H-D, ZA-24H-D).

Picos	Experimental				Literatura		<i>hkl</i>
	Amostra ZA-24H-D		Amostra ZA-2H-D		PDF 01-089-8015, IZA, 2010		
	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	
1	12,27	100,0	12,23	100,0	12,30	100,0	200
2	8,68	57,7	8,66	62,2	8,70	54,0	220
3	7,10	29,7	7,08	32,6	7,10	25,4	222
4	5,50	19,7	5,48	19,9	5,50	17,8	420
5	4,35	5,9	4,34	6,6	4,35	3,3	440
6	4,10	29,1	4,09	33,4	4,10	16,8	442
7	3,71	45,2	3,71	49,7	3,71	46,3	622
8	3,41	11,6	3,41	12,3	3,41	11,3	640
9	3,29	38,5	3,28	42,3	3,29	43,3	642
10	2,99	46,6	2,98	50,1	3,98	24,5	644
11	2,90	6,8	2,90	8,4	2,90	5,8	822
12	2,75	9,1	2,75	10,0	2,75	9,4	840
13	2,62	28,3	2,62	32,6	2,62	34,6	664
14	2,17	5,0	2,17	5,8	2,18	6,1	822
15	2,05	6,3	2,04	6,8	2,05	1,4	840
16	1,92	4,2	1,92	5,1	2,08	2,0	886

Na Figura 5.21 são apresentados os difratogramas na região de 5 a 20° [2 θ] comparativos entre as zeolitas A obtidas nos três tempos de síntese (24 horas, 2 horas e 24 minutos). Observa-se nitidamente a ausência do pico da hidroxissodalita na amostra sintetizada com 24 minutos (ZA-24M-D).

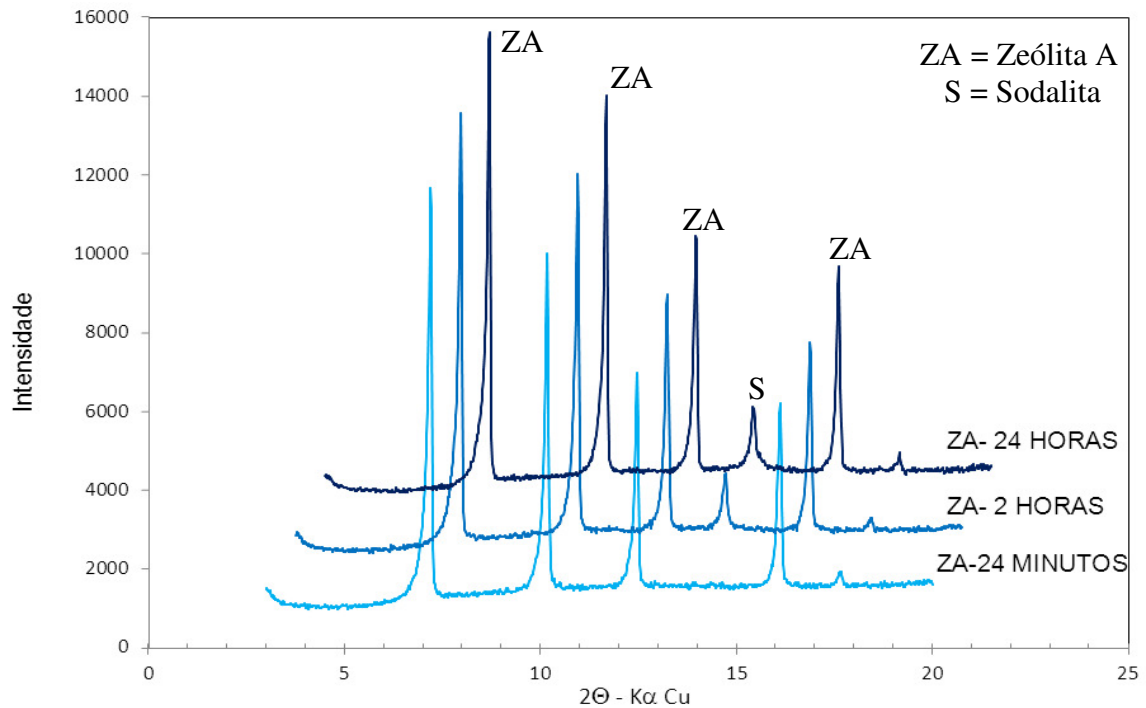


Figura 5.21 DRX comparativo das amostras ZA-24M-D, ZA-2H-D e ZA-24H-D.

A Figura 5.22 representa a tentativa de um acompanhamento cinético de formação feito para zeólita A usando dados de difração de raios-x, nela pode-se observar que a zeólita A está totalmente formada. Não sendo possível realizar o levantamento cinético, pois não ocorrem variações significativas nas intensidade dos picos nos tempos adotados.

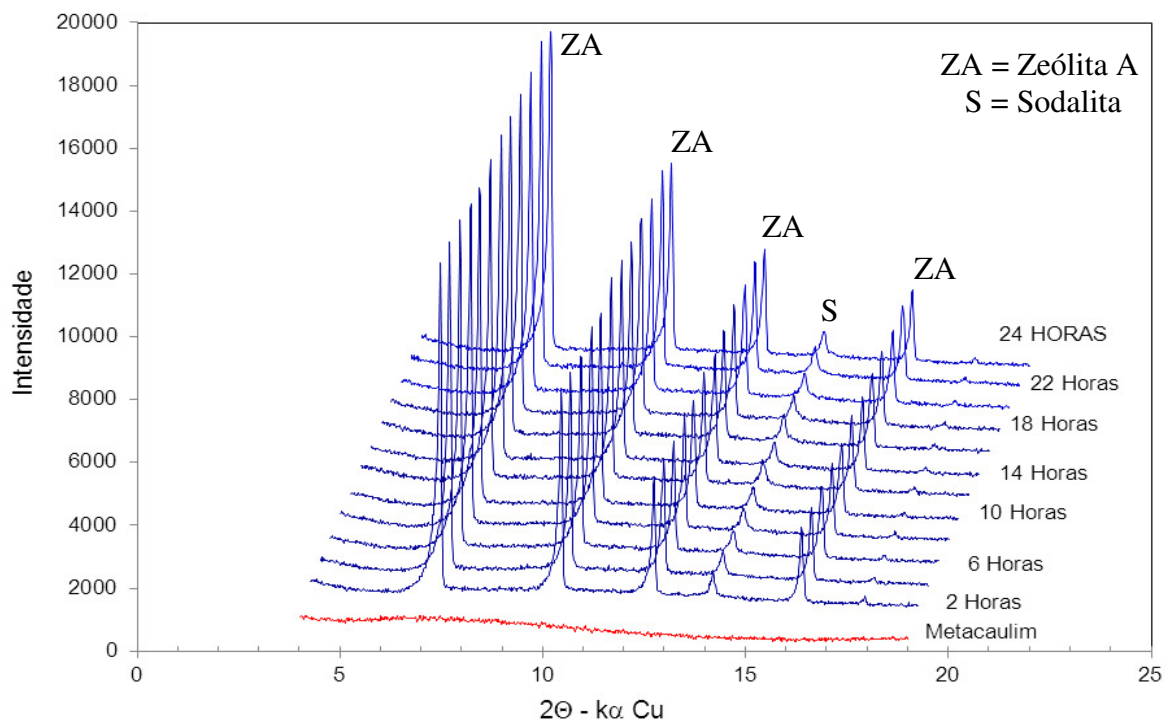


Figura 5.22 Acompanhamento da estabilidade da zeólita A com o DRX de 2 a 24 horas.

Na Figura 5.23 observa-se o acompanhamento cinético de formação de zeólita A usando dados de difração de raios-X nos tempos reacionais de 6 a 24 minutos, nela pode-se constatar que os primeiros picos de zeólita A se formam a partir do tempo de 10 minutos. Após os surgimentos dos primeiros picos ocorre o aumento da intensidade no decorrer do tempo, chegando-se assim a uma zeólita A pura com um elevado grau de ordem estrutural no tempo reacional de 24 minutos.

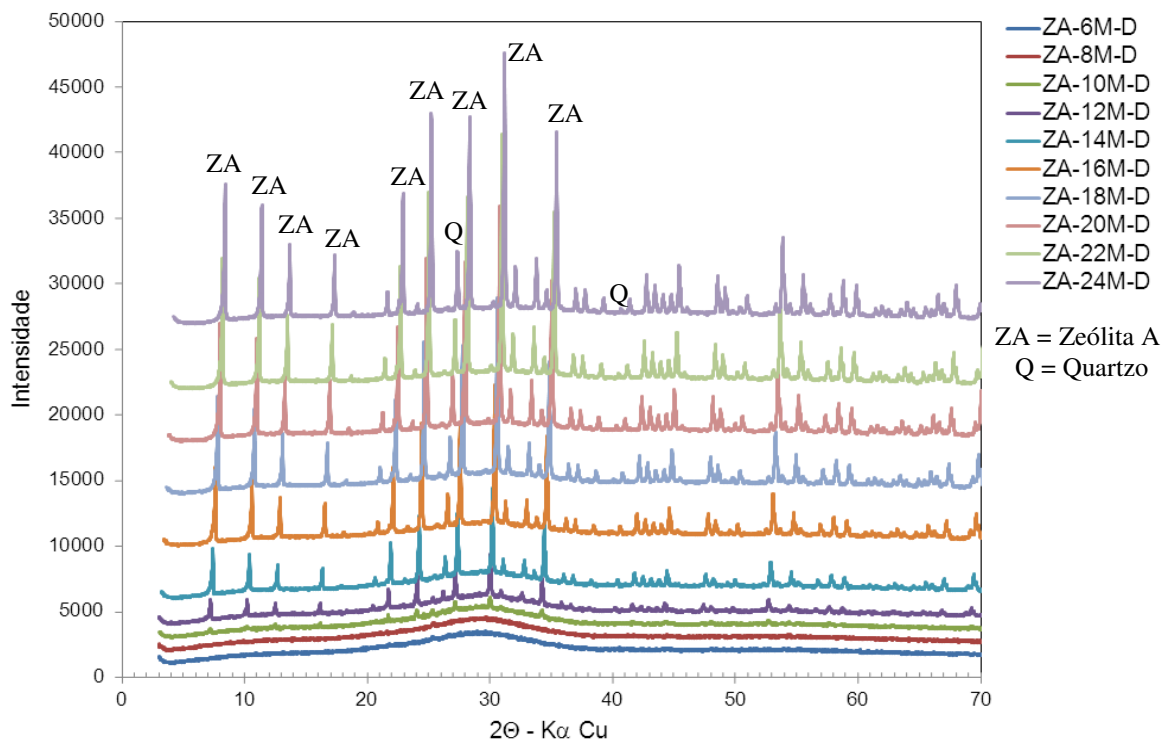


Figura 5.23 Acompanhamento da formação da zeólita A com o DRX de 6 a 24 minutos

A Figura 5.24 mostra em detalhe o aumento dos picos de formação de zeólita A pura (nos ângulos de 3 a 20°[2θ]), os quais foram utilizados para o acompanhamento da cinética de formação de zeólita A onde foi possível a obtenção dos parâmetros cinéticos através da correlação das concentrações obtidas pelo programa X'Pert Data Collector que utilizou o banco de dados PDF do ICDD. As concentrações podem ser verificadas na Tabela 5.10.

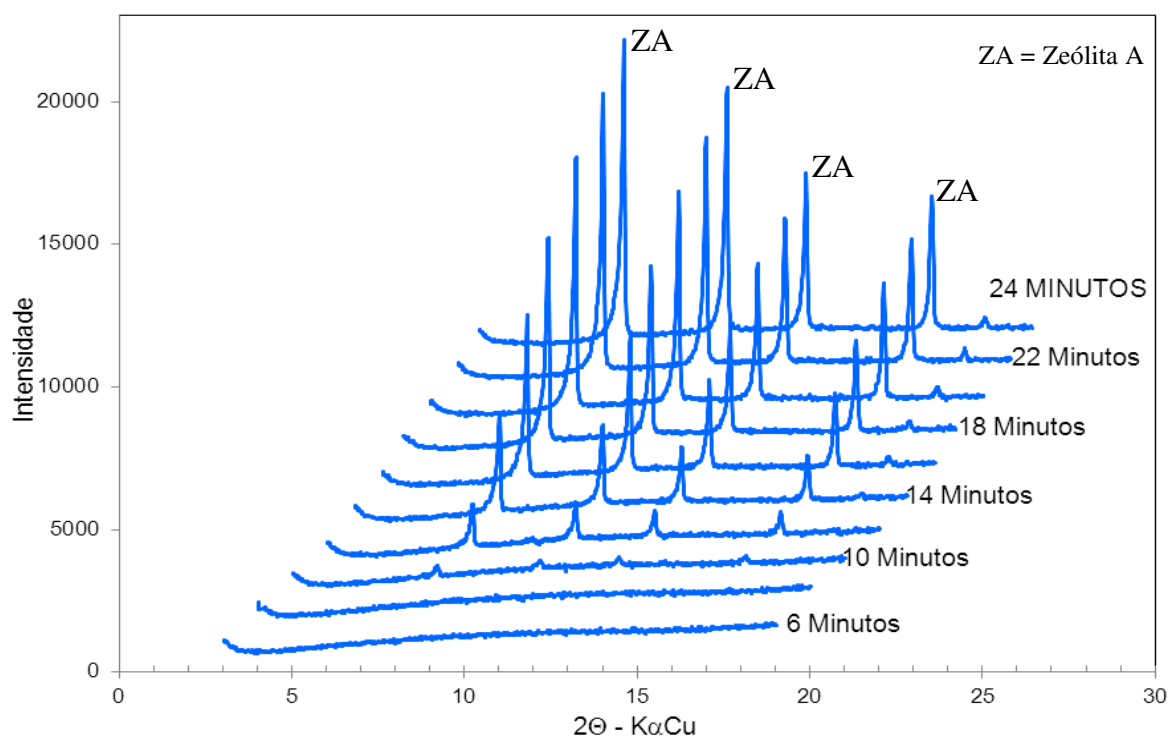


Figura 5.24 Acompanhamento da formação da zeólita A com o DRX de 6 a 24 minutos.

A Tabela 5.10 representa a determinação das concentrações de zeólita A e material não reagido em função do tempo de reação no processo de síntese realizado com agitação.

Tabela 5.10 Concentrações de zeólita A sintetizada em função do tempo de reação.

Amostra	Zeólita A g/L	Material não reagido g/L
ZA-6M-D	0	571,4286
ZA-8M-D	0	443,1487
ZA-10M-D	85,71429	485,7143
ZA-12M-D	164,2857	407,1429
ZA-14M-D	128,2799	443,1487
ZA-16M-D	357,1429	214,2857
ZA-18M-D	392,8571	178,5714
ZA-20M-D	400	171,4286
ZA-22M-D	442,8571	128,5714
ZA-24M-D	450	121,4286

Segundo os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação obtidos aplicando-se as equações referentes aos modelos cinéticos de reação de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, apresentados na Tabela 5.11 verifica-se que o modelo de Ordem zero é o que reproduz os dados experimentais para a formação de zeólita A. No entanto, o modelo de ordem zero trata-se apenas de um modelo que não é em função de concentração, já o modelo de primeira ordem lida com uma equação integrada de velocidade onde se utilizam todas as concentrações em função de todos os intervalos de tempo. Portanto, o modelo que melhor reproduz os dados experimentais desse trabalho é o modelo de primeira ordem. A Figura 5.25 representa o gráfico gerado para o modelo de primeira ordem assumindo-se parte da reação (mais de 40% do tempo reacional) como descrito por Kotz (2002) nos cálculos dos parâmetros cinéticos.

Tabela 5.11 Constante de velocidade e coeficientes de correlação dos modelos cinéticos.

Modelos Cinéticos	K	R ²
Ordem Zero	45,6630	0,9977
1ºOrdem	0,2316	0,9807
2ºOrdem	-0,0014	0,8898

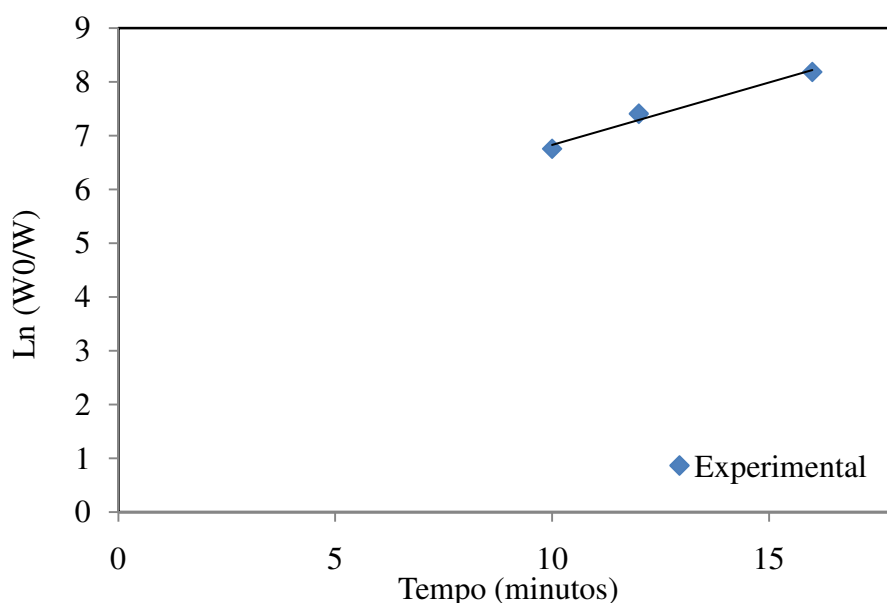


Figura 5.25 Gráfico do Ln da concentração em função do tempo, formação de zeólita A.

5.2.2.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).

As Figuras 5.26 e 5.27 representam as análises térmicas diferenciais e termogravimétricas dos produtos zeolíticos das amostras ZA-24H-D e ZA-2H-D, síntese de zeólita A no tempo de 24 horas e 2 horas, respectivamente.

Na Figura 5.26 são verificados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 85°C e 162°C que representam a eliminação da água adsorvida em concordância com Rabo (1974) que descreve o gráfico de DTA com um pico endotérmico próximo a 200°C; e outro pico a temperatura de 419°C correspondente à completa desidratação da zeólita A. Dois picos exotérmicos também são observados a 838°C e 892°C atribuído à transformação da zeólita A em outra fase mineralógica que segundo Maia *et al.* 2007 chama-se nefelina. A amostra ZA-24H-D sintetizada em modo dinâmico assim como no DRX, apresenta o seu DTA com características de zeólita A com maior grau de ordem estrutural do que a zeólita sintetizada em modo estático (Figura 5.12). A característica de zeólita A com maior grau de ordem estrutural é observadas com o alargamento e o aumento nas temperaturas dos picos endotérmicos.

Na Figura 5.26 apresenta-se também a curva de TG da amostra ZA-24H-D a perda de massa total no aquecimento a 1050°C atinge aproximadamente de 13,50% da massa da amostra, porém um valor menor que o encontrado para a zeólita sintetizada por método estático que foi de 14,25%. Esses valores encontrados tanto na síntese do sistema estático quanto na síntese do sistema dinâmico foram maiores aos encontrados por Maia *et al.* (2007), que foi de 10,9%.

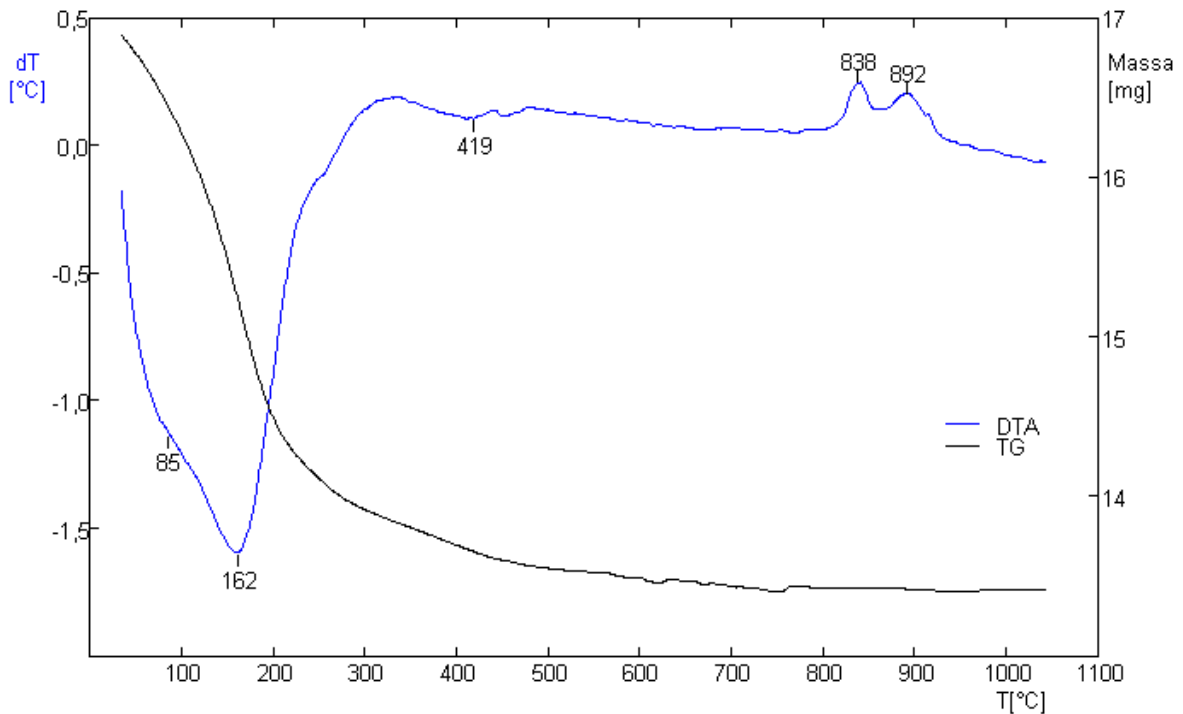


Figura 5.26 DTA/TG da zeólita A em modo dinâmico ou amostra ZA-24H-D

As curvas de DTA/ TG para a amostra ZA-2H-D (síntese no sistema dinâmico em 2 horas) são apresentadas na Figura 5.27. São observados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 89°C e 162°C que representam a eliminação da água adsorvida como descrito anteriormente na literatura (Rabo 1974). Outro pico endotérmico foi observado a temperatura de 413°C e corresponde a desidratação da zeólita A. Dois picos exotérmicos também são observados a 843°C e 897°C devido à transformação da zeólita A em outras fase mineralógicas chamada de nefelina. A amostra ZA-2H-D assim como a amostra ZA-24H-D, apresentou características de zeólita A com maior grau de ordem estrutural, confirmando assim que a síntese do sistema dinâmico em tempo de 2 horas é eficaz.

Na Figura 5.27 também está presente a curva de TG da amostra ZA-2H-D onde pode ser observada uma perda de massa total de 13,50% ao final do aquecimento a 1050°C. Esse é o mesmo valor encontrado na amostra ZA-24H-D e valor maior que o encontrado no sistema estático e o valor apresentado por Maia *et al.* (2007). A amostra ZA-2H-D apresentou um alto grau de ordem estrutural, tanto na DRX quanto no DTA o que privilegia a amostras ZA-2H-D que foi sintetizada em menor tempo (2 horas) que as demais amostras.

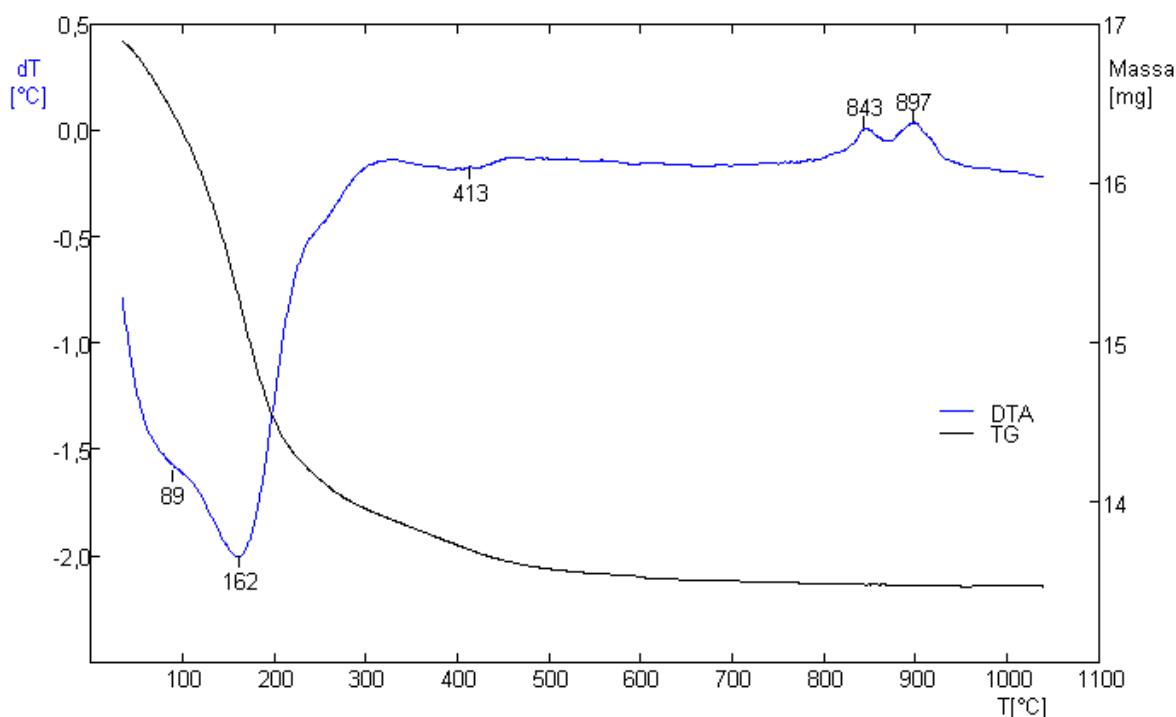


Figura 5.27 DTA/TG da zeólita A em modo dinâmico ou amostra ZA-2H-D

5.2.2.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita A

Micrografias das amostras ZA-24H-D e ZA-2H-D encontram-se nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente. As imagens revelam características típicas de zeólita A e de hidroxisodalita. As morfologias observadas condizem exatamente com as descritas na literatura para esse material zeolítico. Segundo Breck (1974), Maia *et al.* (2007) e Rigo *et al.* (2009) a morfologia característica da zeólita A são cristais cúbicos e o da fase da hidroxisodalita cristais esféricos.

As micrografias da amostra ZA-24H-D sintetizado em modo dinâmico no tempo reacional de 24 horas são observadas na Figura 5.28(a), (b) e (c). Na Figura 5.28(d) observa-se imagens comparativas da zeólita A sintetizada por Maia *et al.* (2007). Nas Figuras 5.28(a) e (b) é encontrado um material zeolítico no qual se observam cristais cúbicos bem formados, que mostram uma morfologia característica da zeólita A como confirmado na literatura (Maia *et al.* 2007) e esferas de morfologia bem definida, características de cristais da hidroxisodalita conforme o descrito por Paz *et al.* (2009). Na Figura 5.28(c) observam-se aglomerados dessas duas fases cristalinas o que pode explicar o comportamento da moda de maior amplitude observada na análise granulométrica. Em todas as micrografias não foram observados cristais isolados de zeólita A e nem a presença de material não reagido para essa amostra.

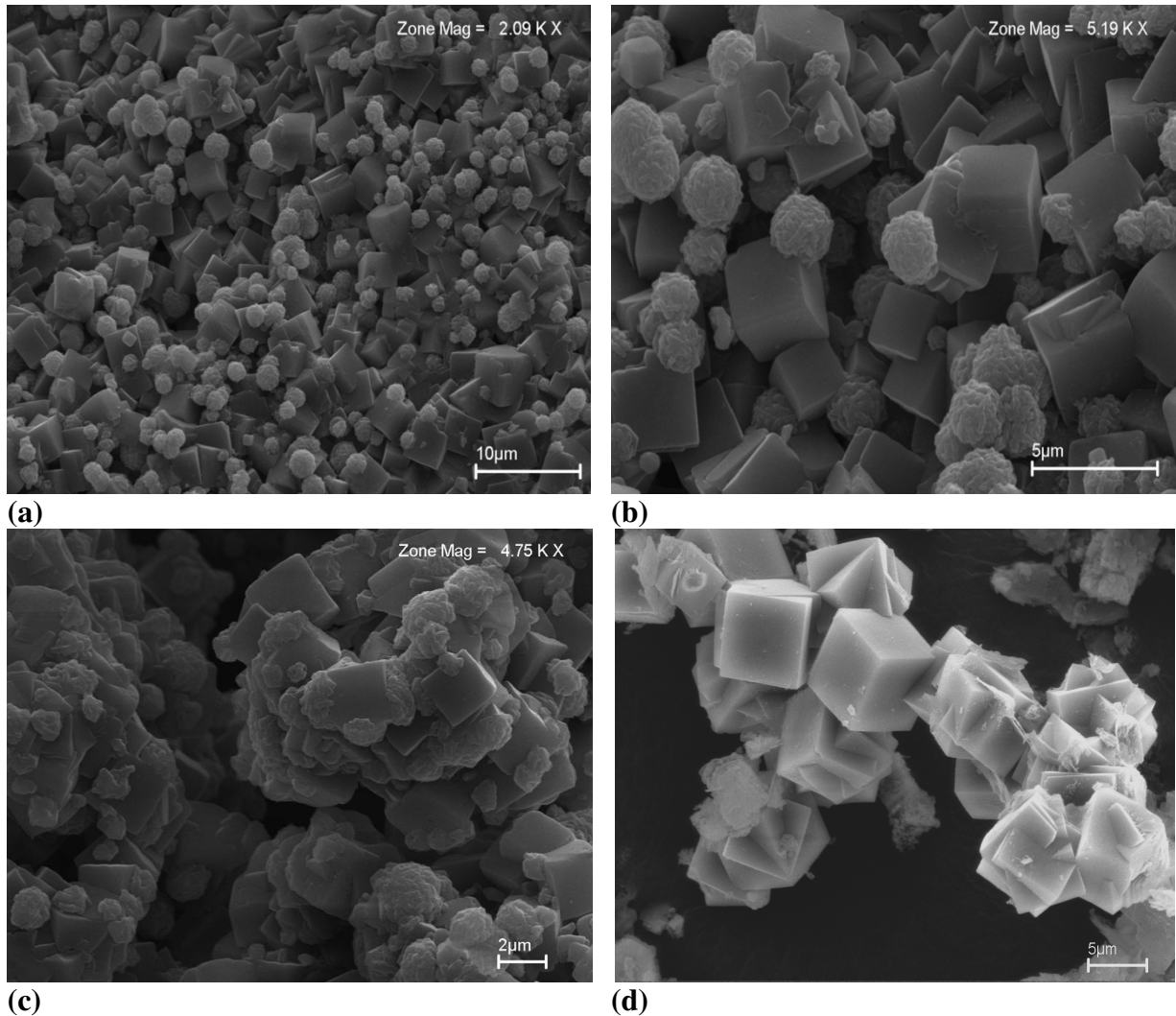


Figura 5.28 (a), (b) e (c) são micrografias da amostra ZA-24H-D e (d) de uma zeólita A sintetizada por Maia *et al.* (2007)

Nas Figuras 5.29(a), (b), (c) e (d) apresenta-se as micrografias de um o material zeolítico da amostra ZA-2H-D sintetizado em 2 horas no modo dinâmico na qual foram encontrados cristais cúbicos bem formados, de morfologia típica da zeólita A de acordo a literatura já citada, e esferas de morfologia bem definida típicas de cristais de hidroxissodalita (Da Paz *et al.* 2009). Esses cristais apresentam-se isolados ou em grandes aglomerações de cristais cúbicos da zeólita A e alguns cristais da hidroxissodalita como o verificado nas Figuras 5.29 (c) e 5.29(d), respectivamente. Nessas micrografias pode ser observada a presença de pouquíssimo material não reagido, comprovando assim que o modo dinâmico é o método mais eficiente e superior ao método estático existente.

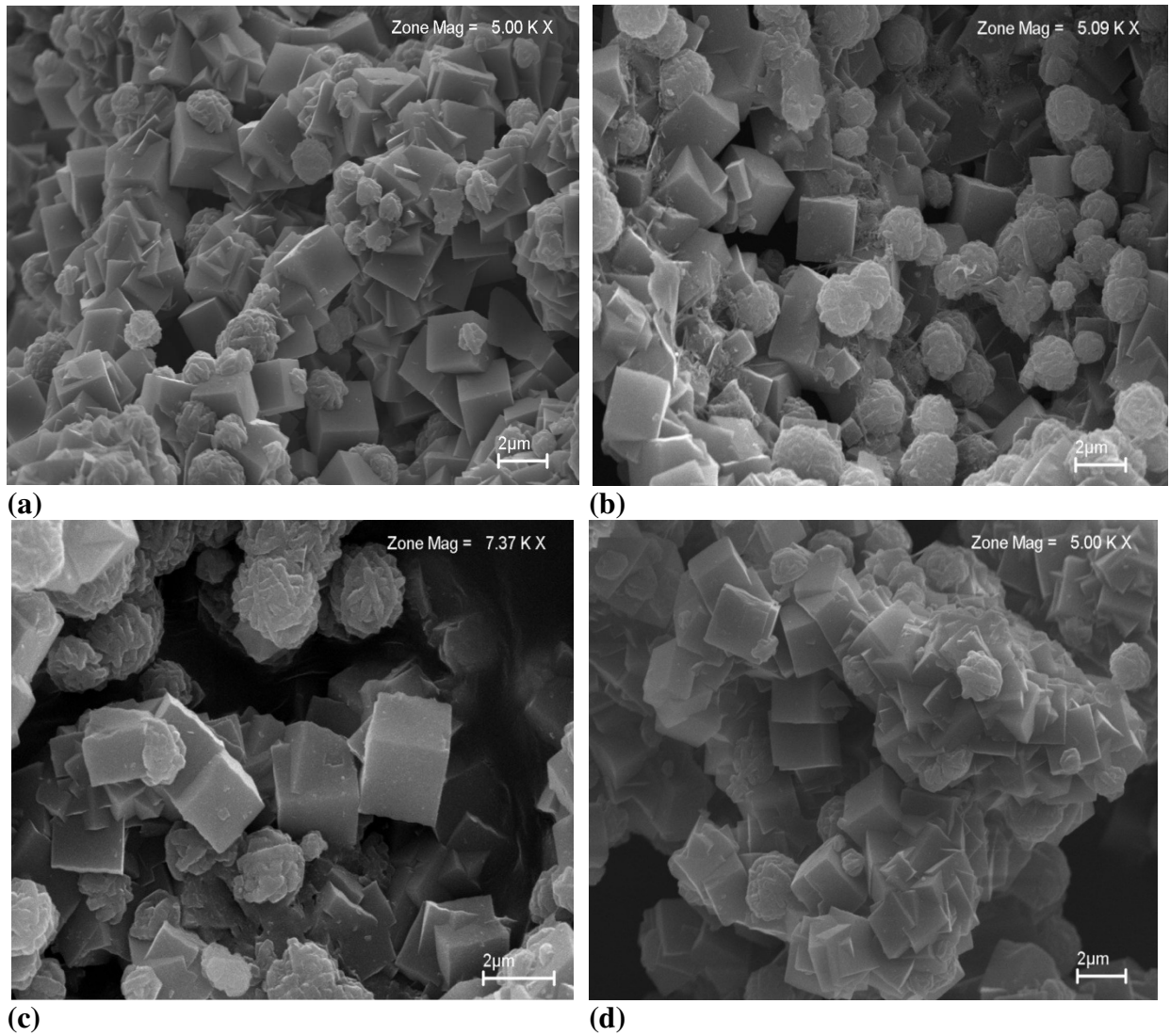


Figura 5.29 A, B, C e D são micrografias da amostra ZA-2H-D.

Nas Figuras 5.30 (a), (b), (c) e (d) apresenta-se as micrografias de uma zeólita A pura (amostra ZA-24M-D) sintetizado em 24 minutos no modo dinâmico na qual foram encontrados cristais cúbicos bem formados, de morfologia típica da zeólita A e cristais aglomerados desta fase. Ressalta-se a ausência de esferas de hidroxisodalita, confirmando assim a pureza desse produto. Nessas micrografias pode ser observada a presença de material não reagido em maior quantidade em relação ao encontrado na síntese de 2 horas pelo mesmo método.

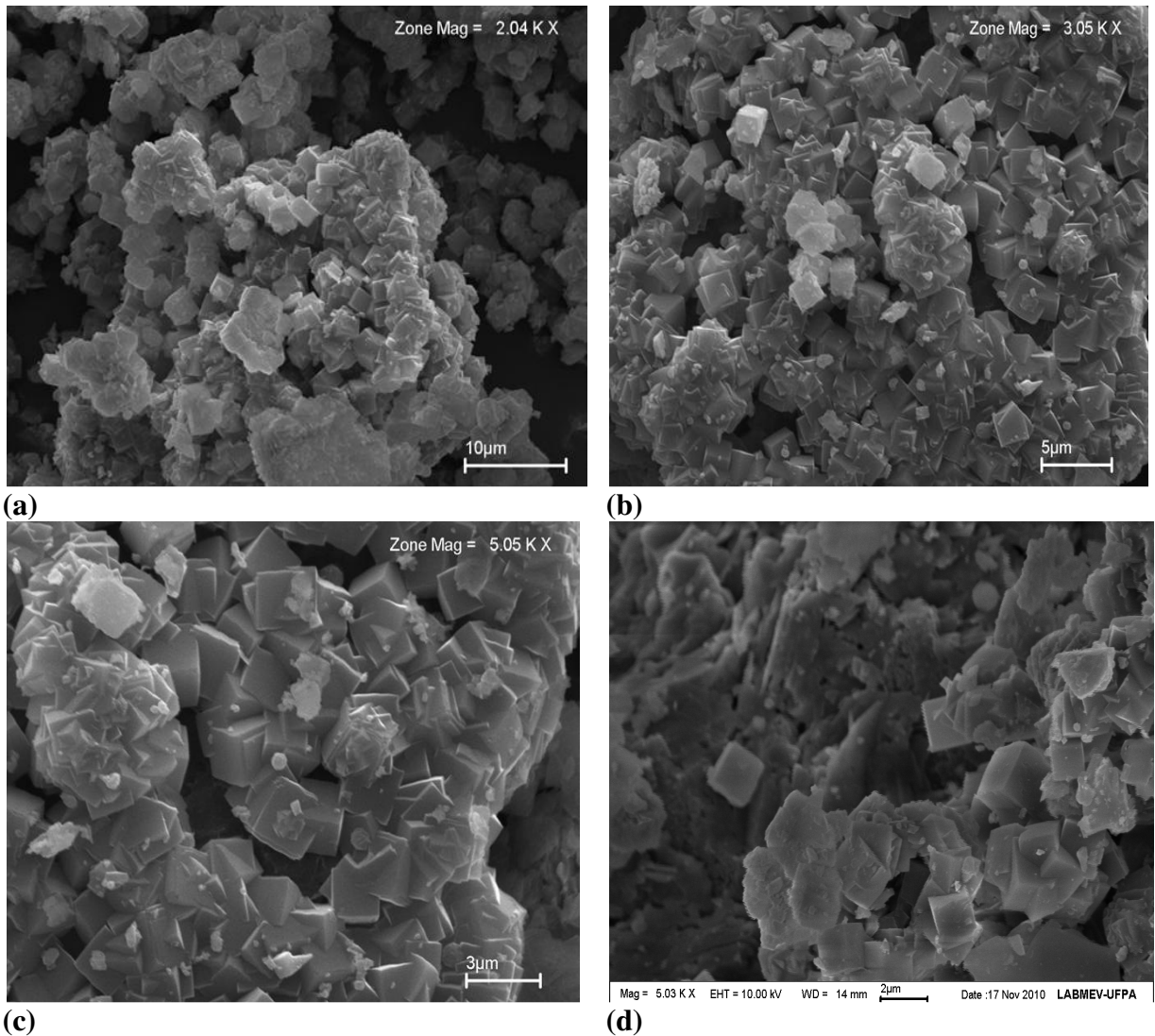


Figura 5.30 A, B, C e D são micrografias da amostra ZA-24M-D.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 5A

5.3.1 Análise granulométrica da zeólita 5A

A Figura 5.31 apresenta a análise granulométrica da Zeólita 5A sintetizada a partir da zeólita A obtida do método estático. Pode-se observar o aspecto de um gráfico bimodal semelhante ao gráfico apresentado por seu material de partida, como verificado na Figura 5.9. A zeólita 5A (amostra Z5A-8H-E) tem o seu $D_{50} = 5,0 \mu\text{m}$ apresentando mais de 90% da granulometria abaixo de $9 \mu\text{m}$ e um $D_{90} = 9,8 \mu\text{m}$. As modas referem-se tanto aos cristais de zeólita 5A (hábito cúbico) quanto aos cristais de hidroxisodalita (hábito esférico) como verificado futuramente no MEV.

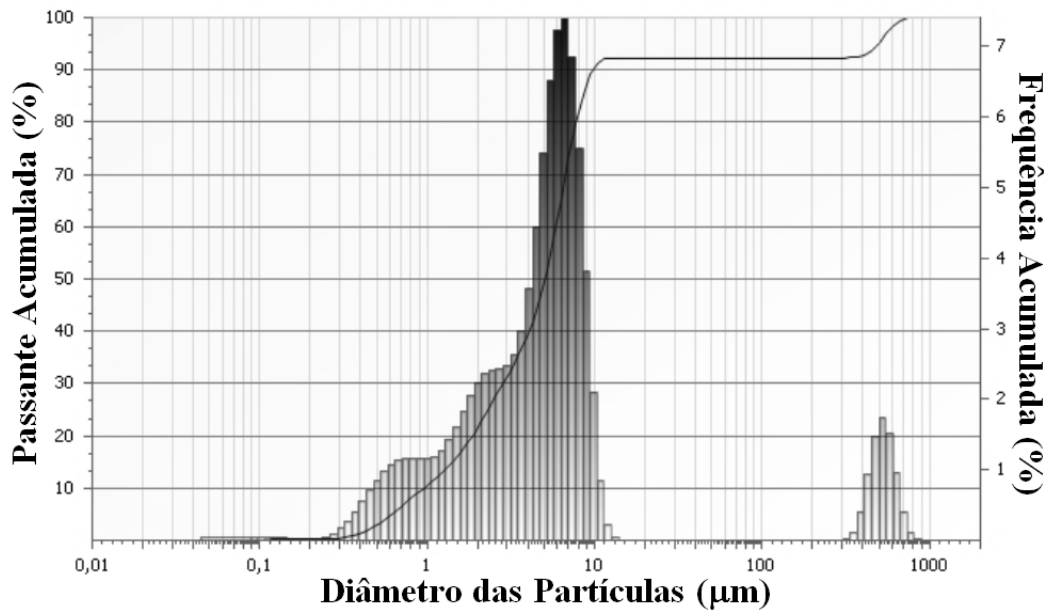


Figura 5.31 Análise granulométrica da Zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-E

A análise granulométrica da Zeólita 5A (amostra Z5A-8H-D) sintetizada usando-se como material de partida a zeólita A obtida do sistema dinâmico também apresenta um gráfico de aspecto bimodal com o seu $D_{50} = 7,9 \mu\text{m}$ e mais de 90% da granulometria abaixo de $450 \mu\text{m}$, $D_{90} = 436,5 \mu\text{m}$ como verificado na Figura 5.30. Todas as modas estão de acordo com a granulometria dos cristais de zeólita 5A (morfologia cúbica), hidroxisodalita (hábito esférica) já presente no material de partida e a aglomerados dessas fases como confirmado posteriormente pelo MEV.

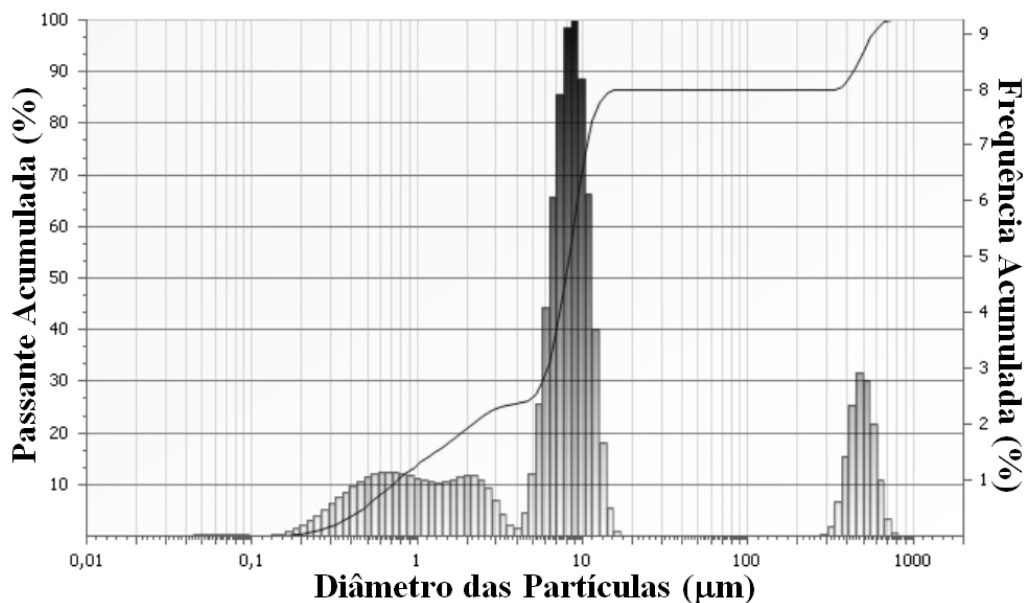


Figura 5.32 Análise granulométrica da zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-D

5.3.2 Composição química da zeólita 5A

A Tabela 5.12 apresenta a composição química das zeólitas A de partida, dos produtos após a troca catiônica e de valores encontrados na literatura. Observa-se que os teores de cálcio para as amostras Z5A-8H-E e Z5A-8H-D são de 7,51% e 10,15%, respectivamente. Estes teores aumentaram consideravelmente em relação às zeólitas de partida, e o cálcio, espécie iônica majoritária na zeólita 5A, tornou-se um dos principais constituintes químicos no produto final após a troca. O teor de Na₂O foi reduzido em função da entrada e substituição do cálcio na estrutura cristalina da zeólita A gerando assim a zeólita 5A. É importante notar que os teores dos outros componentes químicos permaneceram praticamente constante durante todo o processo e que tanto a zeólita A quanto zeólita 5A são compostas essencialmente de silício e alumínio. Os teores encontrados para silício e alumínio foram superiores aos teores encontrados por Melo (2009), Melo *et al.* (2011), no entanto, o teor de cálcio encontrado por Melo (2011) mostrou-se superior ao encontrado neste trabalho como verificado na Tabela 5.10. Esses teores podem ser justificados através do tipo de lavagem feita no material que não foi esclarecido por Melo (2009), Melo *et al.* (2011).

Tabela 5.12 Composição química da zeólitas 5A sintetizadas e suas zeólitas de partida.

Amostra		Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	Outros (%)	PF (%)	Total (%)
M. Dinâmico	ZA-2H-D	27,25	33,61	0,21	0,36	18,64	-	0,04	19,89	100
	Z5A-8H-D	27,13	34,19	0,17	0,33	5,90	10,15	0,03	22,10	100
M. Estático	ZA-24H-E	33,08	40,34	0,22	0,43	12,52	0,06	0,01	13,34	100
	Z5A-8H-E	32,89	42,58	0,27	0,47	2,54	7,51	0,01	13,74	100,01
Melo (2009) e Melo et. al., (2011)		17,00	33,50	-	1,00	0,40	25,90	1,60	20,6	100

PF= Perda ao fogo; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

O fenômeno de troca catiônica foi rápido considerando o tempo de coleta da primeira amostra e atingiu o equilíbrio após 30 minutos de reação. Os experimentos de troca catiônica

foram baseados nos encontrados na literatura (Melo 2009) que considerou um tempo de 4 horas para a troca catiônica. Porém, das análise químicas (FRX) realizada neste trabalho observou-se que o equilíbrio foi alcançado após 30 minutos e que a troca foi rápida ocorrendo durante os 30 minutos iniciais como pode se visto na Figura 5.33. Portanto, não foi possível uma efetiva determinação da cinética de troca através da FRX (Tabela 5.13).

A Tabela 5.13 mostra também a necessidade de uma boa lavagem das amostras após as reações, evitando erros consideráveis de composição química, pois a amostra Z5ACl-8H-D não lavada apresentou a presença de Cl na sua composição e teores de CaO e Na₂O maiores que a amostra Z5A-8H-D que foi lavada até a condutividade próxima da água destilada. Isso se deve aos remanescentes no sistema, do Na⁺ pela troca e o Ca²⁺ e Cl⁻ pelos excessos não lavados.

Tabela 5.13 Acompanhamento cinético para troca catiônica de Na⁺ por Ca²⁺ através de FRX.

Amostra	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	Outros (%)	Cl (%)	PF	Total
ZA-2H-D (Zeólita A)	27,25	33,61	0,21	0,36	18,64	-	0,04	-	19,89	100
Z5A-0,5M-D	27,17	34,76	0,16	0,41	4,7	10,53	0,04	-	22,23	100
Z5A-1H-D	27,30	34,23	0,20	0,37	4,96	10,19	0,04	-	22,72	100,01
Z5A-1,5H-D	27,40	34,27	0,21	0,31	4,96	10,15	0,03	-	22,68	100,01
Z5A-2H-D	27,65	34,27	0,18	0,38	5,13	10,33	0,01	-	22,05	100
Z5A-2,5H-D	27,23	34,62	0,14	0,31	5,44	10,24	0,02	-	21,99	99,99
Z5A-3H-D	27,19	34,61	0,20	0,32	5,35	10,24	0,01	-	22,09	100,01
Z5A-3,5H-D	27,49	34,43	0,20	0,35	5,04	10,14	0,05	-	22,30	100
Z5A-4H-D	27,01	34,60	0,13	0,38	5,41	10,34	0,01	-	22,12	100
Z5A-8H-D	27,13	34,19	0,17	0,33	5,9	10,15	0,03	-	22,10	100
Z5ACl-8H-D*	23,07	29,79	0,15	0,39	6,22	15,63	0,02	2,64	22,09	100

* = Zeólita 5A que não sofreu lavagem; - = Não detectado pela fluorescência de raios-X

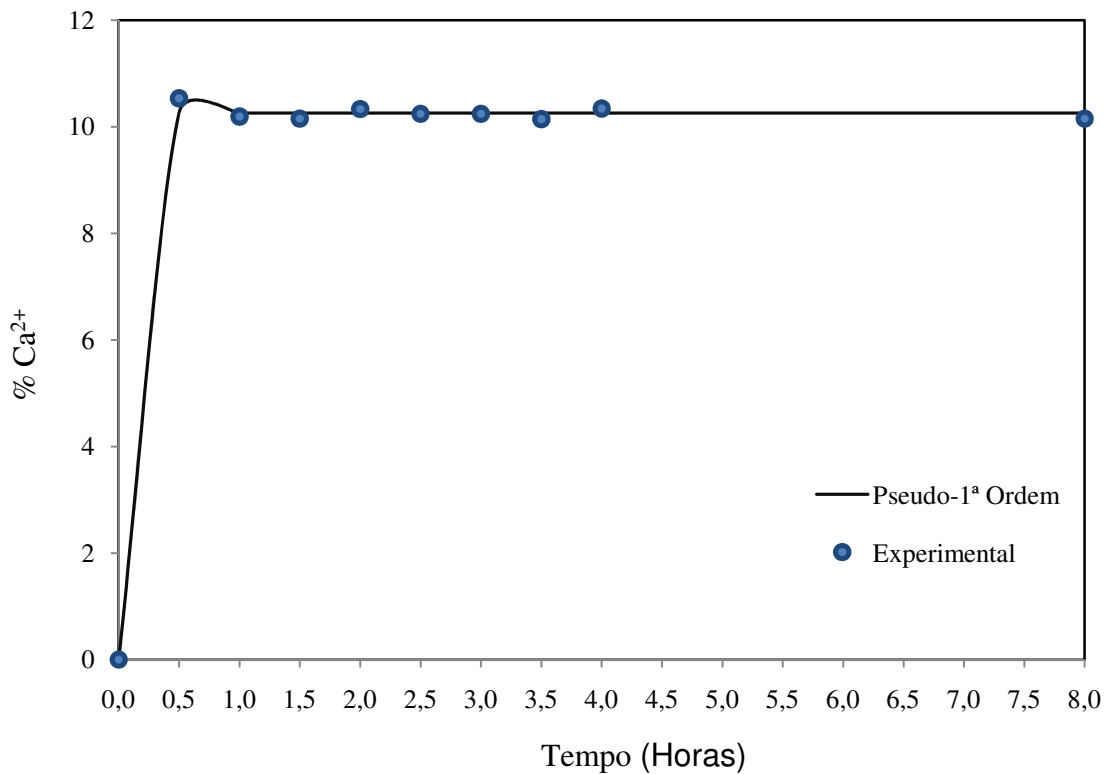


Figura 5.33 Efeito do tempo de troca catiônica de Na⁺ por Ca²⁺

Apesar dos experimentos sobre cinética de troca ter sido prejudicada visto que em 30 minutos a troca catiônica estava completa, em trabalho conjunto com Menezes (2011) utilizando-se os dados de concentração obtidos através de análise química por FRX e relacionando-os a dois modelos cinéticos: Pseudo-1ª ordem e Equação de Avrami, obtendo-se assim os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação mostrados na Tabela 5.14. O modelo de Pseudo-1ª ordem foi o que melhor reproduziu os dados experimentais para o processo de troca catiônica como verificado na Figura 5.33.

Tabela 5.14 Parâmetros cinéticos obtidos para troca catiônica de Na⁺ por Ca²⁺

Modelos Cinéticos			
Pseudo – 1ª ordem		Equação de Avrami	
K _p	R ²	K _{AV}	R ²
74,9322	0,99865	5,4607	0,9314

Fonte: Menezes (2010)

Menezes (2011) verificou também que a eficiência da entrada do cálcio no processo de troca catiônica estudada em relação ao tempo de 8 horas foi de 68,34 %. Este resultado é superior ao obtido por Melo (2009) que foi de 61,4 %. Podemos assumir que as trocas

ocorreram em sua maior parte na zeólita A, já que a hidroxisodalita presente está em baixa concentração no material de partida (zeólita A).

5.3.3 Dados de Difração de Raios-X da zeólita 5A

A Figura 5.34 encontra-se os resultados da difração de raios-x das zeólita A (amostra ZA-2H-D) e da zeólita 5A (amostra Z5A-8H-D), respectivamente. Observa-se que os dois difratogramas apresentam características similares, porém o difratograma da zeólita 5A possui no intervalo de $10-20^\circ [2\theta]$ um pico a $6,11 \text{ \AA}$ e no intervalo de $25,21^\circ [2\theta]$ um pico a $3,53 \text{ \AA}$ que são picos exclusivos da zeólita do tipo cálcica (zeólita 5A), e estão ausentes na zeólita do tipo sódica (zeólita A). Nota-se também que os picos principais da zeólita A são bem próximos aos da zeólita 5A ($12,18$, $8,63$ e $7,05 \text{ \AA}$), entretanto, ocorre um leve deslocamento dos picos devido à mudança do cátion compensador com raio atômico maior. Também podem ser observadas diferenças de intensidades em alguns picos, como por exemplo, o pico a $4,99 \text{ \AA}$. As similaridades nos difratogramas estão relacionadas com o tipo de estrutura “framework”. Segundo a IZA (2010) e as fichas PDF consultadas, essas zeólitas possuem a mesma estrutura com apenas mudanças no posicionamento do cátion de compensação.

A confirmação da fase de zeólita 5A veio através da ficha PDF 076-0945 que melhor se adequou aos produtos pós-troca catiônica. Porém esta ficha apresenta uma fórmula química, $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21,43}$, que não possui sódio em sua estrutura o que se contrapõe às informações extraídas na composição química dos produtos obtidos após a troca.

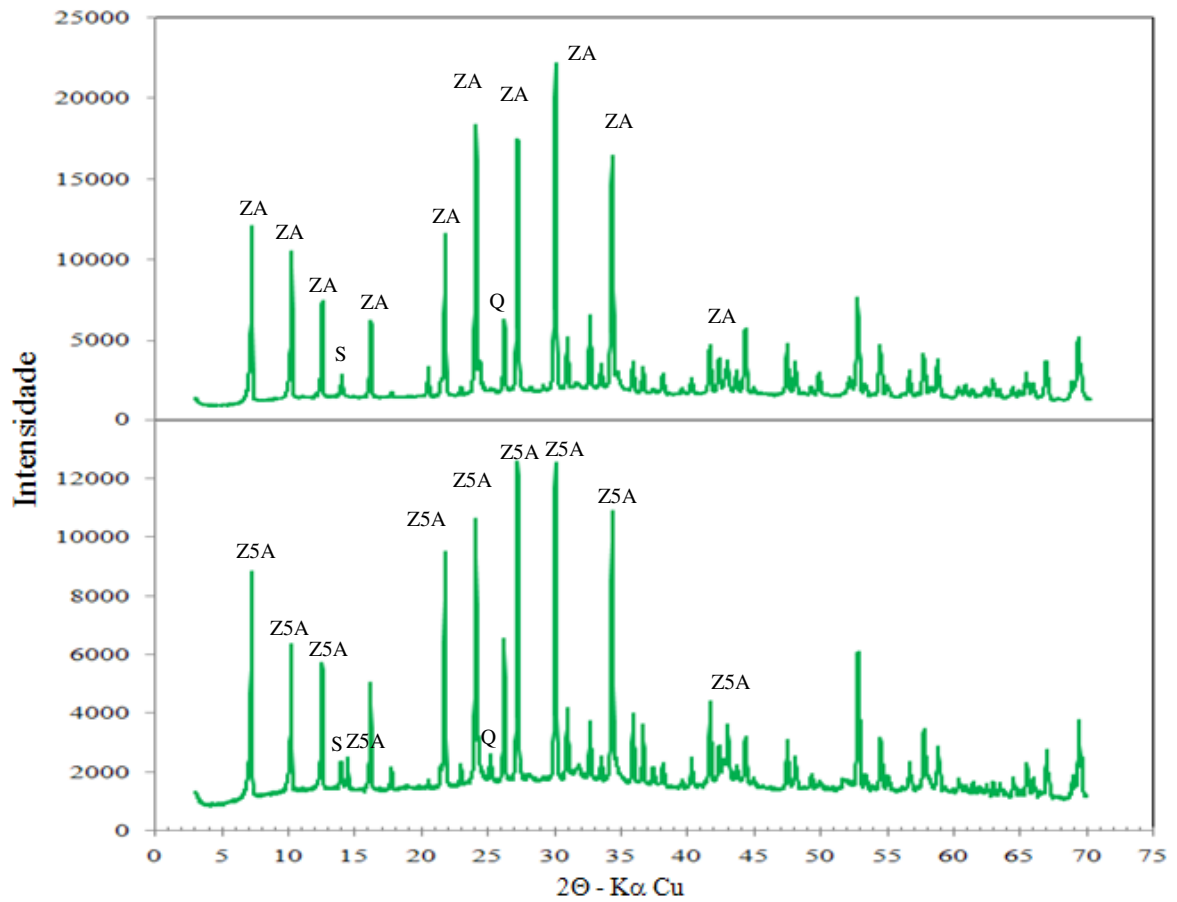


Figura 5.34 Difratoograma comparativo da zeólita A e zeólita 5A.

Comparados as fichas das zeólita 5A (PDF 076-0945) e zeólita A (01-089-8015), podemos observar as principais diferenças cristalográficas apresentada na Tabela 5.15 entres os dois produtos sintetizados.

Tabela 5.15 Comparação entre as fichas do PDF consultadas

Características	Zeólita A	Zeólita 5A
Código de referência	01-089-8015	01-076-0945
Formula química	$\text{Na}_{94,75}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{39,17}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21,43}$
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	Fm-3c	Pm-3m
Nº grupo espacial	226	221
a(Å), b(Å), c(Å),	24,5528	12,2400
α (°), β (°), γ (°)	90,0000	90,0000
Densidade (g/cm ³)	1,61	1,86
Volume da célula unitária (10 ⁶ pm ³)	14801,41	1833,77

A Tabela 5.16 representa as principais diferenças nos picos de acordo com as fichas PDF consultadas, observa-se que os d e 2θ estão bem próximos e que as principais diferenças encontram-se nas intensidades e nos índices de Miller (hkl).

Tabela 5.16 Comparação entre as fichas do PDF consultadas.

Picos	Zeólita A – PDF 01-089-8015				Zeólita 5A – PDF 01-076-0945			
	d	2θ	I/I ₀	hkl	d	2θ	I/I ₀	hkl
1	12,27	7,19	100,0	200	12,24	7,21	100,0	100
2	8,68	10,18	66,5	220	8,65	10,21	28,5	110
3	7,08	12,47	19,4	222	7,06	12,51	40,7	111
4	Ausente na Zeólita A				6,12	14,46	7,3	200
5	5,49	16,13	27,9	420	5,47	16,17	13,4	210
6	4,09	21,70	11,1	442	4,08	21,76	17,6	300
7	3,70	24,02	17,8	622	3,69	24,09	14,8	311
8	3,40	26,15	1,0	640	3,39	26,23	7,9	320
9	3,28	27,15	9,0	642	3,27	27,23	18,9	321
10	2,97	29,98	12,5	820	2,96	30,07	12,4	410
11	2,89	30,87	2,6	822	2,88	30,97	2,9	330
12	2,74	32,59	1,8	840	2,73	32,69	3,7	420
13	2,61	34,23	9,5	664	2,60	34,33	11,6	332
14	2,17	41,58	1,5	880	2,16	41,71	3,9	440
15	2,10	42,92	1,6	866	2,09	43,05	2,0	530

Na Figura 5.35 é mostrado o difratograma da amostra Z5A-8H-E que foi sintetizada em 8 horas de troca catiônica a partir da zeólita A obtida no sistema estático. Pode ser que a

zeólita 5A é a espécie dominante com os seus picos principais 12,21 Å, 7,06 Å e 8,64 Å, e em menores concentrações a hidroxisodalita e quartzo proveniente do material de partida. Observa-se também uma quantidade de material não reagido devido à elevação do background. A zeólita 5A possui picos com d bem próximos da zeólita A como confirmado anteriormente na Figura 5.34, ressaltando-se apenas um pico a 6,12 Å exclusivo da zeólita do tipo cálcica (zeólita 5A), que está no destaque feito no intervalo de 13-20°[2 θ] na Figura 5.35.

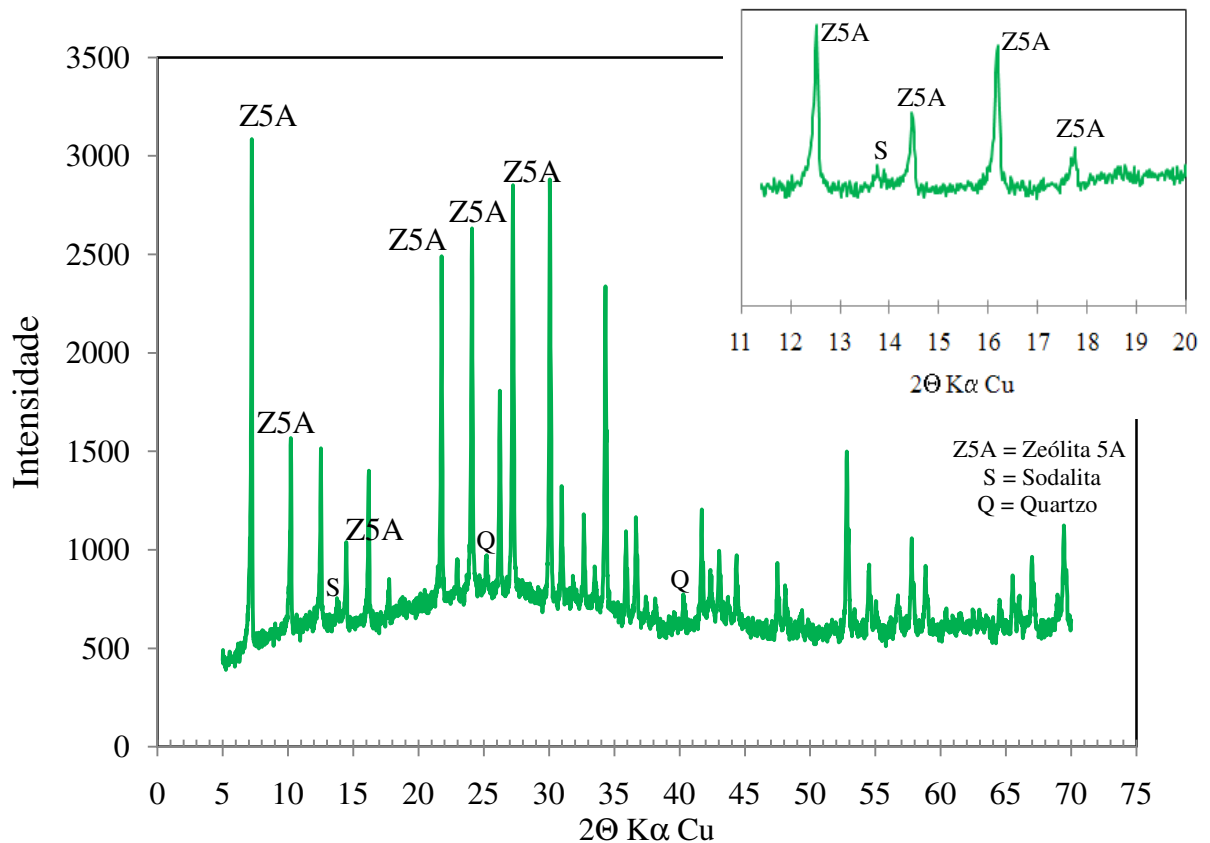


Figura 5.35 DRX da zeólita 5A - amostra Z5A-8H-E

Na Figura 5.36 é mostrado o difratograma da zeólita 5 A obtida após 8 horas de troca catiônica a partir da zeólita A obtida no sistema dinâmico (Z5A-8H-D) onde as fases cristalinas são identificadas. A fase dominante é a zeólita 5A com picos principais 12,21 Å, 7,06 Å e 8,64 Å. Observa-se também os picos de hidroxisodalita e quartzo, além de quantidade de material não reagido proveniente da sua zeólita A de partida.

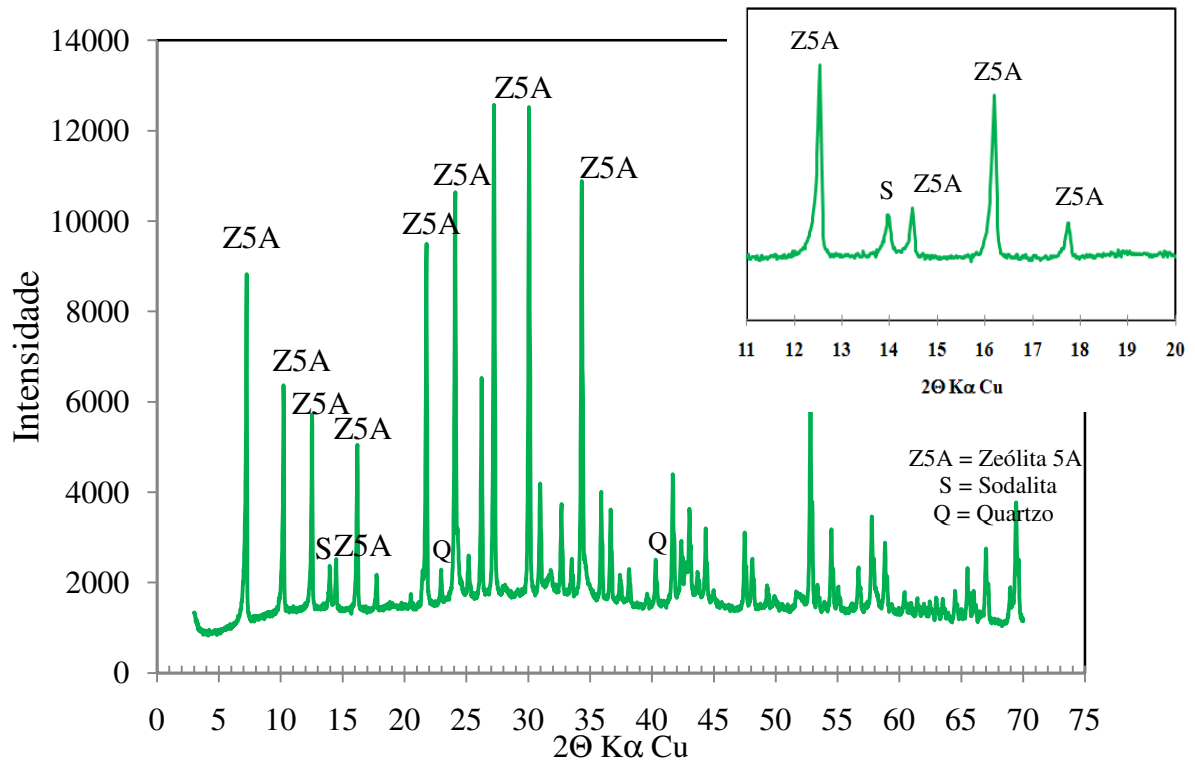


Figura 5.36 Difratoformas de raios-X da amostra Z5A-8H-D

Ainda na Figura 5.36 esta em destaque, no intervalo de 13-20° em 2θ aparece o pico a 6,11 Å exclusivo zeólita 5A hkl que definem 5A obtida.

Tabela 5.17 Comparação dos dados de difração de raios- x apresentados pelas zeólitas experimentais com os dados das fichas padrões PDF da zeólita A e 5A.

Zeólita A				Zeólita 5A					
Experimental		Ficha PDF		Experimental				Ficha PDF	
ZA-2H-D		01-089-8015		Z5A-8H-E		Z5A-8H-D		01-076-0945	
<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>
12,23	100,0	12,27	100,0	12,21	100,0	12,21	100,0	12,24	100,0
8,66	62,2	8,68	66,5	8,64	26,7	8,64	49,5	8,65	28,5
7,08	32,6	7,08	19,4	7,06	34,4	7,06	36,1	7,06	40,7
Ausente na Zeólita A				6,12	15,5	6,12	6,90	6,12	7,3
5,48	19,9	5,49	27,9	5,47	29,6	5,47	25,0	5,47	13,4
4,09	33,4	4,09	11,1	4,08	22,6	4,08	39,6	4,08	17,6
3,71	49,7	3,70	17,8	3,69	21,5	3,69	39,1	3,69	14,8
3,41	12,3	3,40	1,0	3,40	10,8	3,40	19,5	3,39	7,9
3,28	42,3	3,28	9,0	3,27	21,3	3,27	45,4	3,27	18,9
2,98	50,1	2,97	12,5	2,97	19,8	2,97	38,7	2,96	12,4
2,90	8,4	2,89	2,6	2,88	5,2	2,88	8,3	2,88	2,9
2,75	10,0	2,74	1,8	2,74	3,9	2,74	6,7	2,73	3,7
2,62	32,6	2,61	9,5	2,61	13,6	2,61	28,8	2,60	11,6
2,17	5,8	2,17	1,5	2,16	4,1	2,16	7,9	2,16	3,9

A Tabela 5.17 representa as principais diferenças nos picos de DRX de acordo com as fichas PDF consultadas e com as amostras sintetizadas nesse trabalho, observa-se que os d e 2θ tanto na zeólita A quanto na zeólita 5A estão bem próximos e que as principais diferenças entre a zeólita A e a zeólita 5A encontram-se nas intensidades e nos índices de Miller (hkl) e que para as zeólitas 5A ocorre a presença de uma pico exclusivo com seu $d = 6,12 \text{ \AA}$.

5.3.4 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG).

As Figuras 5.37 e 5.38 representam as análises térmicas diferenciais e termogravimétricas dos produtos zeolíticos das amostras Z5A-8H-E (zeólitas 5A sintetizada a partir da zeólita A obtida do sistema estático) e Z5A-8H-D (zeólitas 5A sintetizada a partir da zeólita A obtida do sistema dinâmico), no tempo reacional de 8 horas, respectivamente.

As zeólitas da família LTA (zeólitas 3A, 4A e 5A) tem a mesma (IZA 2010), portanto, as discussões feitas para as zeólitas 5A são baseados nas discussões feitas por Maia *et al.* (2007) para a zeólita A. Na Figura 5.37 (amostra Z5A-8H-E) observamos dois picos endotérmicos em $72 \text{ }^\circ\text{C}$ e 190°C que correspondem à dessorção de água intersticial e também um pico endotérmico a $387 \text{ }^\circ\text{C}$ correspondente a desidratação da zeólita 5A. Observam-se também dois picos exotérmicos a 871°C e 983°C devido à transformação da zeólita 5A em outras fases mineralógicas.

Na curva de TG também apresentada na Figura 5.37 a amostra Z5A-8H-E, onde pode ser observada a perda de massa total de 13,14% ao final do aquecimento a 1050°C . Sendo esse valor próximo aos valores encontrados para as zeólitas A sintetizadas e comparadas neste trabalho.

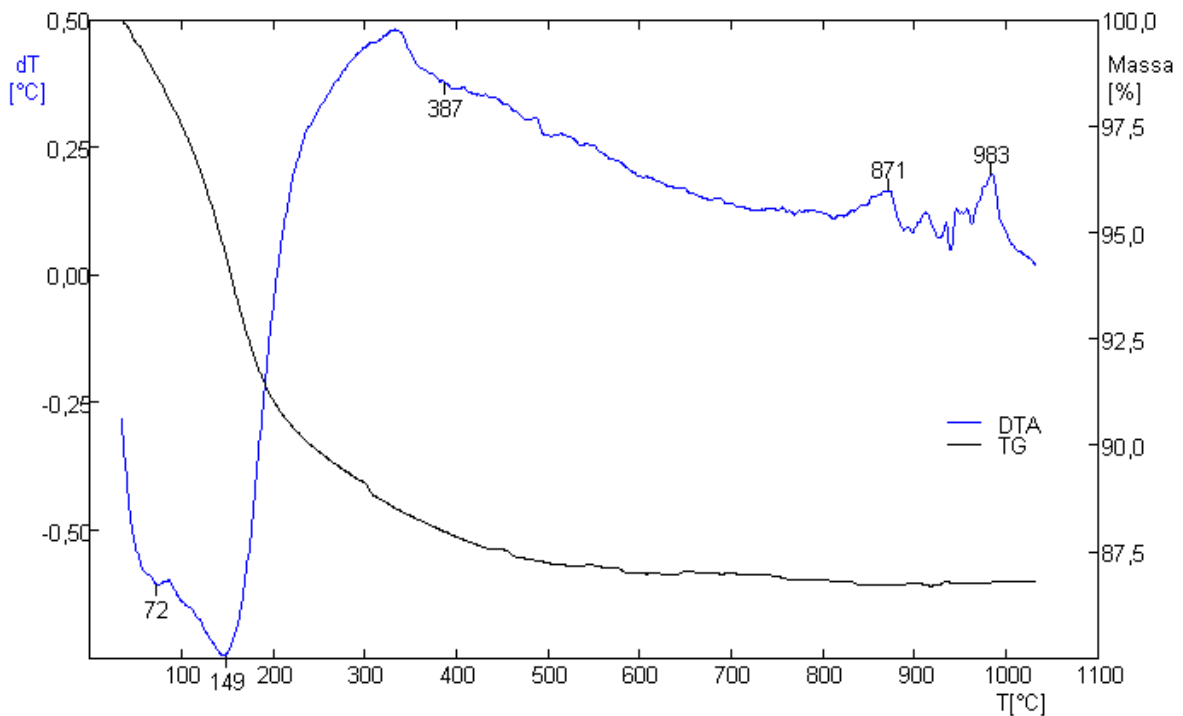


Figura 5.37 DTA/TG da zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-E

A Figura 5.38 mostra o DTA e TG da amostra Z5A-8H-D, nela se observa dois picos endotérmicos em 106 °C e 184°C correspondentes à eliminação da água adsorvida já; dois picos exotérmicos também são observados a 867°C e 996°C devido à transformação da zeólita 5A em outras fases mineralógicas. O alargamento e o aumento nas temperaturas dos picos endotérmicos apresentado pela amostra Z5A-8H-D pode ser atribuído a um maior grau de ordem estrutural que o encontrado na amostra Z5A-8H-E. Porém, na amostra Z5A-8H-E encontramos um pico a 387 °C correspondente à desidratação da zeólita 5A que não é verificado na amostra Z5A-8H-D.

Na curva de TG (Figura 5.38) da amostra Z5A-8H-D a perda de massa total no aquecimento a 1050°C atinge aproximadamente 22,50% da massa da amostra, concordando com o valor encontrado para a perda ao fogo 22,10% dessa amostra.

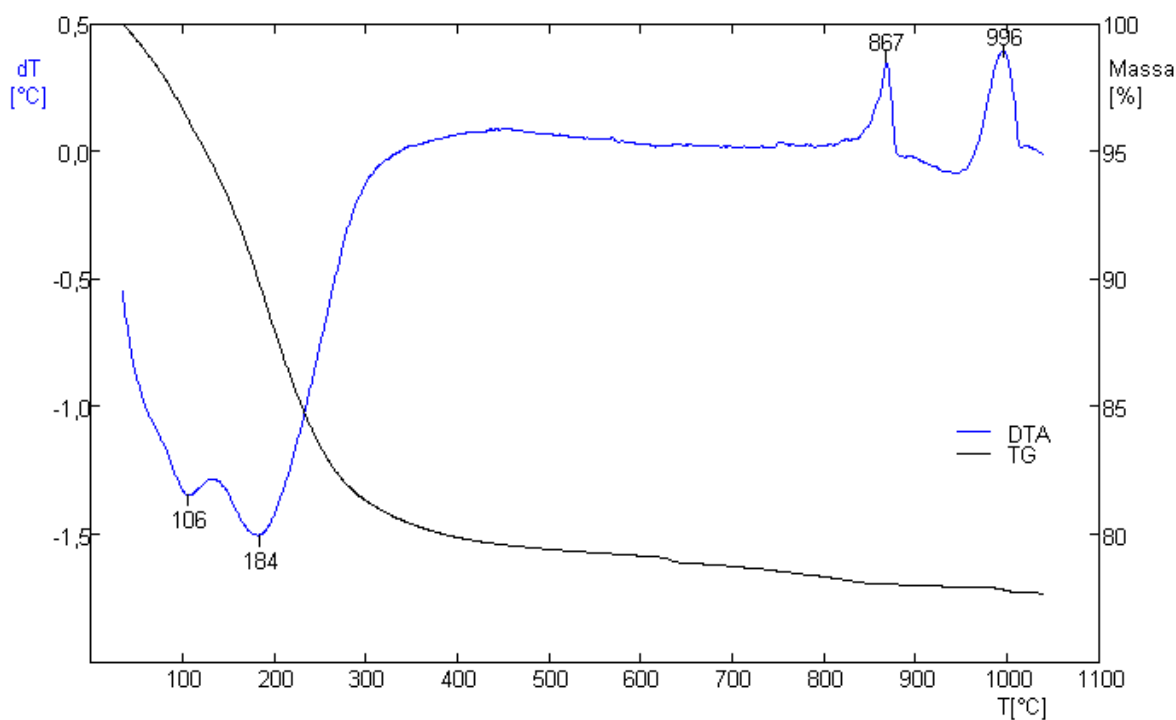


Figura 5.38 DTA/TG da Zeólita 5A ou amostra Z5A-8H-D

5.3.5 Aspectos texturais e micromorfológicos da zeólita 5A

As Figuras 5.39 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostram as micrografias das amostras Z5A-8H-E. Observa-se que a morfologia cúbica da zeólita A de partida foi preservada após o processo de troca catiônica, devido a essas zeólitas pertencerem à família LTA e somente os tipos de cátions que ocupam as cavidades e canais irão mudar o que não altera tal morfologia. Nas Figuras 5.39(a) e 5.39(b) observamos cristais cúbicos de tamanhos variados e ainda a presença de hidroxissodalita (hábito esférico) e material não reagido proveniente da zeólita A de partida (amostra ZA-24H-E sintetizada em modo estático). Nas Figuras 5.39(c) e 5.39(d) verifica-se um cristal de zeólita 5A acompanhado por material não reagido e próximo de aglomerados de cristais de zeólita 5A de tamanhos menores, nas Figuras 5.39(e) e 5.39(f) observa-se esse aglomerado com maior ampliação.

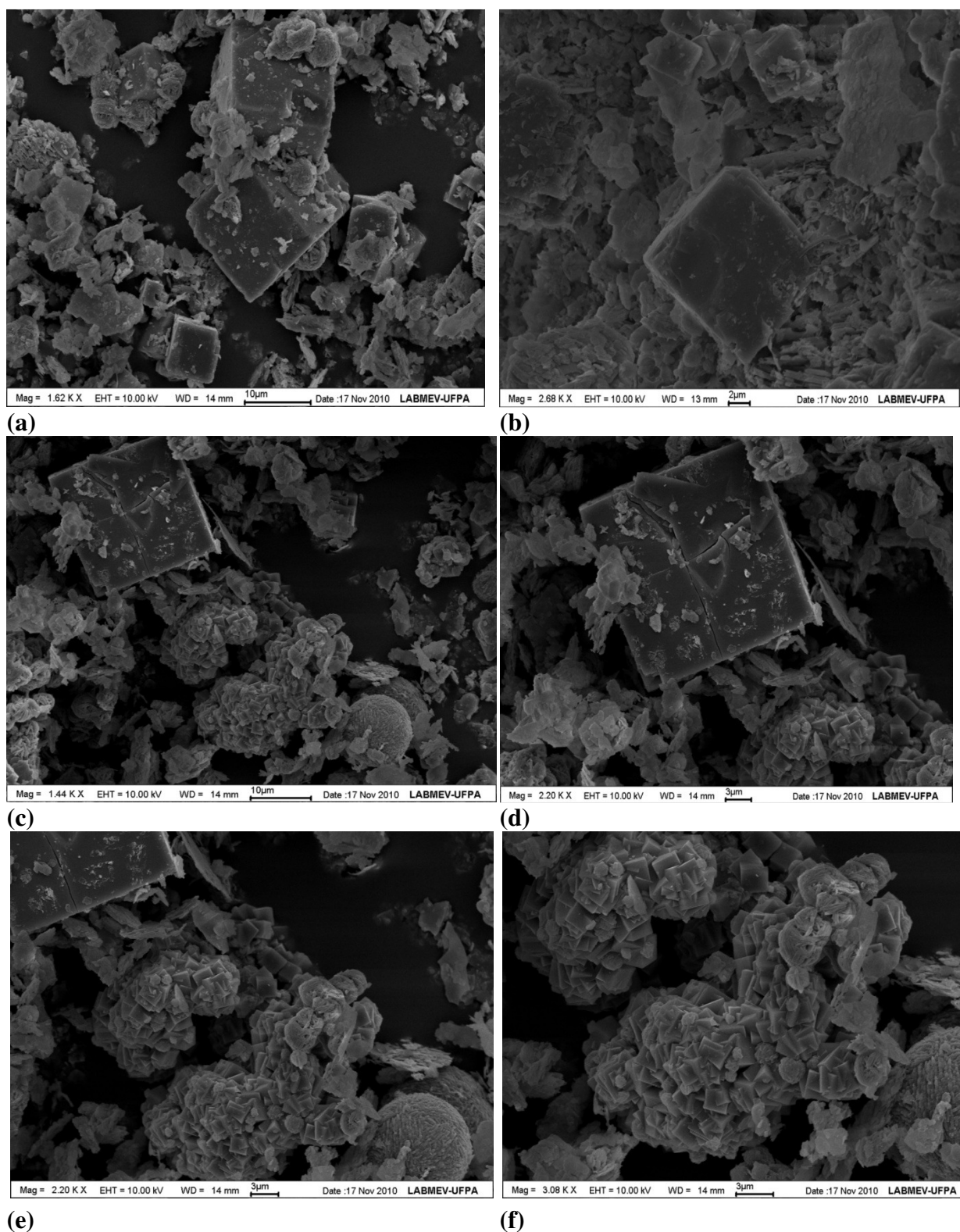


Figura 5.39 A, B, C, D, E e F são micrografias da amostra Z5A-8H-E

As Figuras 5.40 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) mostram micrografias da amostra Z5A-8H-D (zeólita 5A sintetizada a partir da zeólita A obtida do sistema dinâmico). Observa-se que a zeólita 5A tem estrutura isomórfica da zeólitas A por pertencerem, segundo a IZA (2010) a família LTA, possuem a mesma morfologia, pois somente os cátions são trocado preservando

a estrutura cúbica típica como é verificado nas Figuras 5.40 (a), (b) e (c). Podemos observar também, nas Figuras 5.36 (d), (e) e (f), a presença de cristais de hidroxisodalita e aglomerados com cristais de zeólita 5A.

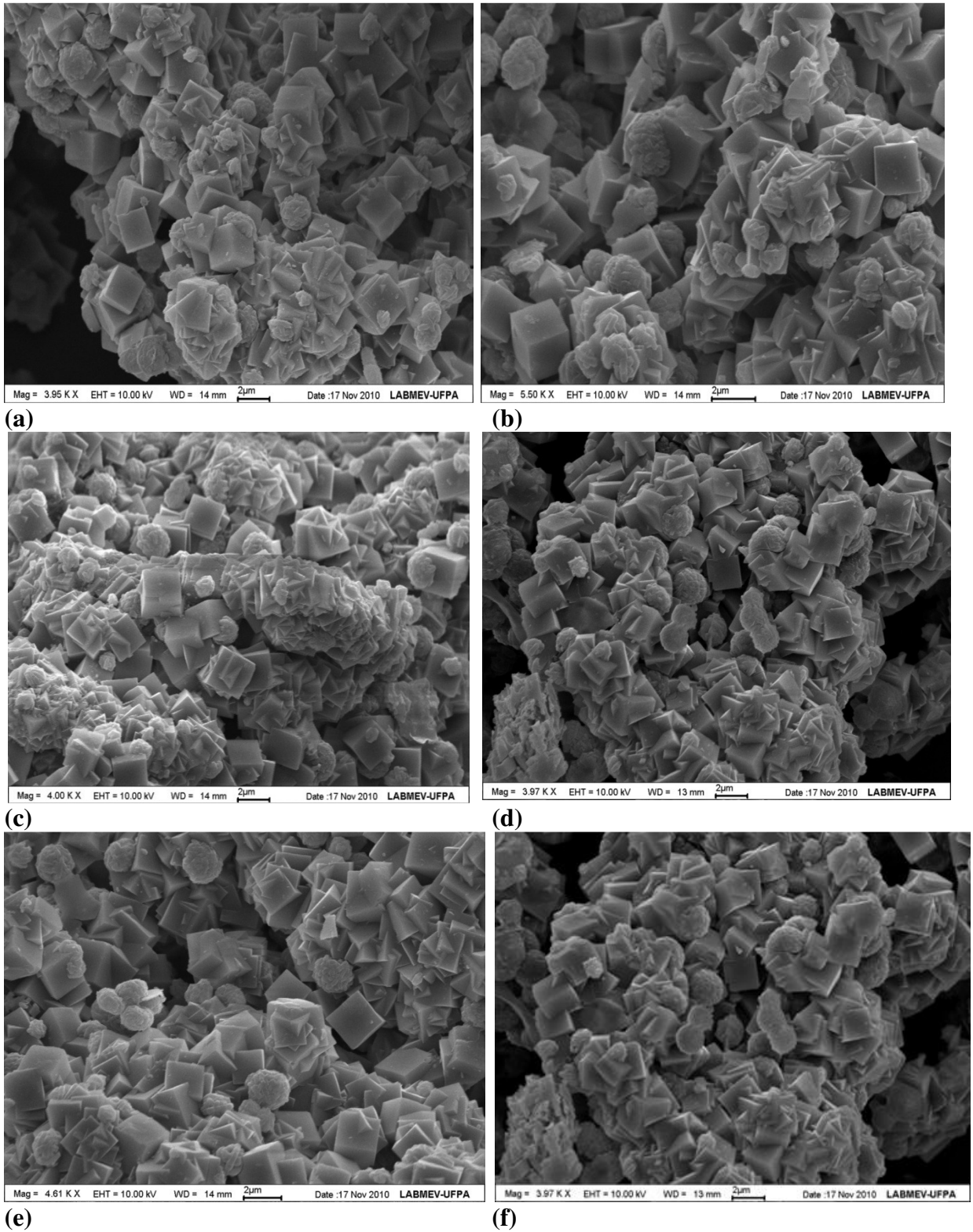


Figura 5.40 A, B, C, D, E e F São micrografias da amostra Z5A-8H-D.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE UMIDADE DO AR UTILIZADO DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

A Tabela 5.18 apresenta uma comparação da capacidade média referente a três ciclos de adsorção observadas nas zeólitas A sintetizadas experimentalmente nesse trabalho, zeólitas A comerciais (Zeochem Esfera e Zeochem Pellet) e nas zeólitas experimentais do tipo cálcica (zeólita 5A). Pode-se observar que as adsorções feitas pelas zeólitas sintetizadas no método dinâmico apresentam capacidades de adsorção significativas em relação as das zeólitas comerciais. O desempenho apresentado pelas zeólitas sintetizadas no método estático foi muito baixo podendo ser justificado pela grande quantidade de material não reagido presente nessas amostras como confirmado pelo DRX e MEV ou pode ser atribuída à velocidade de difusão nos cristais que se apresentaram maiores. Os percentuais de umidade do ar adsorvido foram calculados todos em relação à massa inicial de cada zeólita. A zeochem esfera e zeochem pellet apresentaram, respectivamente, os maiores percentuais de adsorção que foram 22,4% e 21,4% de umidade adsorvida em relação a sua massa no período de 24 horas. A zeólita 5A sintetizada a partir de uma zeólita A obtida do sistema dinâmico (Z5A-8H-D) adsorveu 18,98% e as zeólitas A do sistema dinâmico no tempo reacional de 2 e 24 horas (amostras ZA-2H-D e ZA-24H-D) adsorveram 17,97% e 18,47%, respectivamente.

Tabela 5.18 Médias de adsorção das zeólitas experimentais e das zeólitas comerciais.

Tempo Horas	Zeólita A					Zeólita 5A	
	Experimental			Comercial		Experimental	
	ZA-24H-E Massa %	ZA-24H-D Massa %	ZA-2H-D Massa %	Zeochem* Massa %	Zeochem# Massa %	Z5A-8H-E Massa %	Z5A-8H-D Massa %
2	7,84	15,07	16,04	7,32	5,66	8,36	16,79
4	8,65	16,46	16,82	13,98	12,73	8,36	18,32
6	8,65	5,96	16,82	15,86	15,22	8,36	18,71
8	8,95	17,19	17,37	-	-	8,36	18,98
10	8,95	18,24	17,94	-	-	8,36	18,98
12	8,95	18,24	17,94	-	-	8,36	18,98
14	8,95	18,24	17,94	-	-	8,36	18,98
18	8,95	18,24	17,94	-	-	8,36	18,98
22	8,95	18,24	17,94	-	-	8,88	18,98
24	8,97	18,49	17,97	22,4	21,59	8,87	18,98

* = Zeochem Esfera; # = Zeochem Pellet; - = Não houve medição

Na Figura 5.41 apresenta a comparação entre as cinéticas de adsorção de umidade do ar feitas pelas zeólitas A sintetizadas no sistema estático e no sistema dinâmico, sintetizadas no período reacional de 24 horas, observa-se que a zeólita A do sistema dinâmico (ZA-24H-D) apresenta a maior curva cinética de adsorção que a zeólita A sintetizada no sistema estático (ZA-24H-E), comprovando assim que em termos de adsorção o sistema dinâmico é superior ao sistema estático.

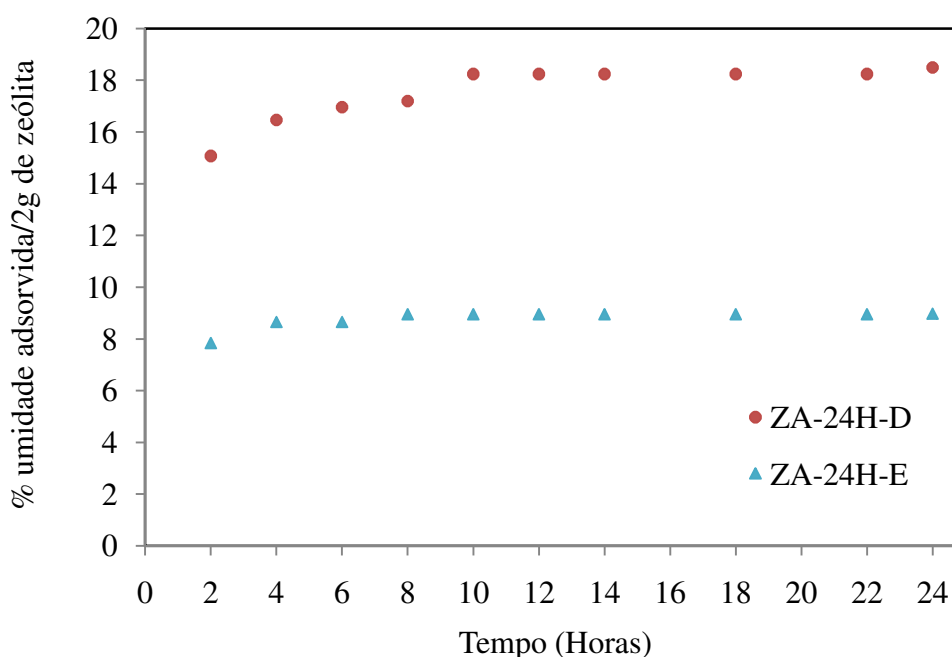


Figura 5.41 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas A sintetizadas no sistema estático e sistema dinâmico, no período reacional de 24 horas.

Na Figura 5.42 apresenta-se a comparação entre as cinéticas de adsorção de umidade do ar feitas pelas zeólitas A sintetizadas no sistema dinâmico, no período reacional de 2 e 24 horas, amostras ZA-2H-D e ZA-24H-D, respectivamente. Observa-se que as zeólitas A do sistema dinâmico apresentam praticamente o mesmo padrão de equilíbrio atingindo no intervalo de tempo de 10 minutos.

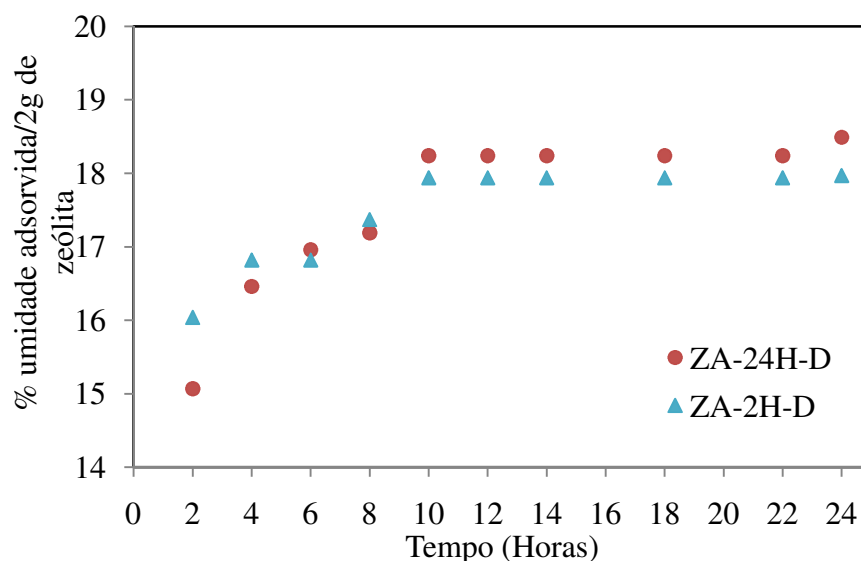


Figura 5.42 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas A sintetizadas no sistema dinâmico nos períodos reacionais de 2 e 24 horas.

Na Figura 5.43 apresenta-se a comparação entre as cinéticas de adsorção de umidade do ar feitas pelas zeólitas 5A sintetizadas no período reacional de 8 horas a partir de zeólitas A obtidas no sistema estático e no sistema dinâmico, observa-se que a zeólita 5A do sistema dinâmico (amostra Z5A-8H-D) apresenta a maior curva cinética de adsorção que a zeólita A sintetizada a partir da zeólita A obtida no sistema estático (ZA-24H-D), comprovando assim que em termos de adsorção as zeólitas sintetizadas a partir do sistema dinâmico são superiores as obtidas a partir sistema estático.

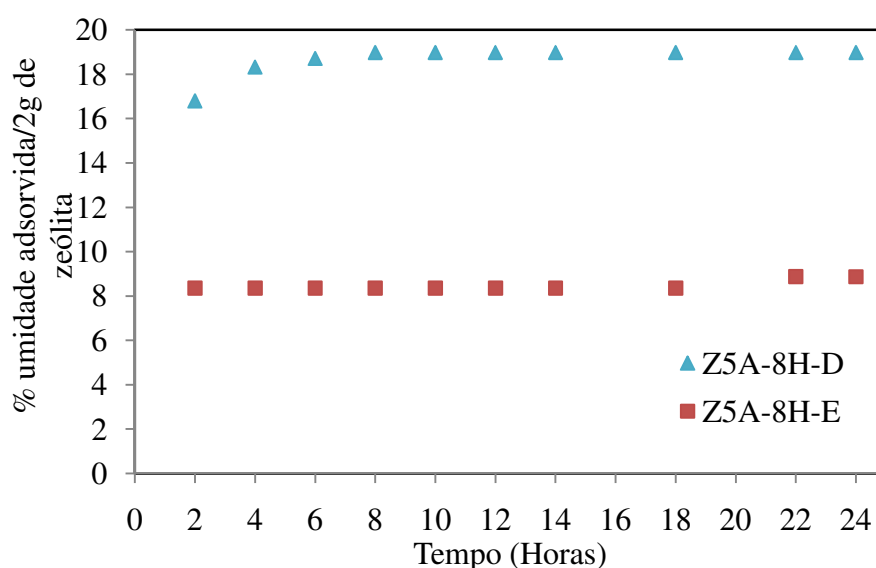


Figura 5.43 Gráfico comparativo da adsorção de umidade do ar realizada pelas zeólitas 5A no período reacional de 8 horas, sintetizadas a partir de zeólitas A obtidas pelo sistema estático e sistema dinâmico.

6 CONCLUSÕES

O caulim apresentou-se como excelente fonte de matéria-prima na síntese de zeólita A e zeólita 5A para o processo estático e dinâmico.

A cinética de desidroxilação do caulim e o modelo cinético de 1ª ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais obtidos através da TG isotérmica e de concentrações obtidas através de análise por FRX.

A metodologia dinâmica desenvolvida para produção de zeólita A neste trabalho mostrou-se muito superior à metodologia estática anterior, pois possibilitou um maior aumento de escala além da redução do tempo de síntese, uma fase cristalina 100% pura e de alto grau de ordem estrutural.

Foi possível o aumento de escala de produção de 2g para 80g para o método estático e 400g para o dinâmico como proposto inicialmente.

Foi possível obter zeólita 5A a partir de zeólita A derivada de caulim amazônico, pelo processo de troca catiônica sob agitação mecânica a 70° C em 30 minutos com eficiência da troca de 68,34 % em relação ao cálcio.

No que se refere à cinética de formação das zeólitas A, o modelo cinético de 1ª ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais obtidos tanto através da difração de raios-X como através da análise química por fluorescência de raios-X.

O modelo cinético de Pseudo-1ª ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais obtidos na cinética de formação da zeólita 5A, porém a equação de Avrami também apresenta boa correlação com os dados.

Observou-se também que no tempo de 2 horas no método estático não houve formação de fase cristalina o que ocorreu para síntese no método dinâmico que formou zeólita A em até 10 minutos.

Os tempos de sínteses de 24 minutos, 2 e 24 horas no método dinâmico influenciaram de maneira perceptível na presença de material não reagido e de pureza das fases. Verificou-se que no tempo de 24 minutos obteve-se zeólita A pura e grande quantidade de material não reagido. Já nos tempos de sínteses de 2 e 24 horas encontrou-se uma mistura de zeólita A e hidroxisodalita e pouca quantidade de material não reagido em comparação com as zeólitas A sintetizadas em 24 minutos.

Os ensaios de adsorção de umidade do ar todas as zeólitas sintetizadas neste trabalho mostram-se promissoras, chegando adsorver até 22% em relação à sua massa zeolítica. O que comprova o já conhecido para as zeólitas, a sua elevada capacidade adsorviva.

7 SUGESTÕES

A aplicação da desidratação de álcool etílico feitas pelas zeólitas sintetizadas nesse trabalho mostrou-se difíceis de ser concluída devido ao alto índice de umidade relativa do ar ter interferindo nos resultados obtidos nos ensaios, portanto se faz necessário a criação de uma coluna de adsorção de água em etanol.

Ainda temos a necessidade de melhorar a adsorção e é preciso que se monte uma extrusora para possibilitar um processo de peletização das zeólitas sintetizadas.

Para que ocorra a peletização um maior aumento de escala deve ser desenvolvido.

Junto à coluna de adsorção de água em etanol deve-se criar também uma coluna de adsorção para gases aproveitando assim o máximo do potencial adsorbativo das zeólitas.

E por fim, desenvolver novos processos de síntese através de trocas catiônicas para a obtenção de novos tipos de zeólitas com poros maiores.

REFERÊNCIAS

- ALKAN, M., HOPA, C., YILMZ, Z., GULER, H. 2005. The effect of alkali concentration and solids/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86**: 176-184.
- 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.
- AUERBACH, S. M., CARRADO, K. A., DUTTA, P. K. 2003. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. United States of America, Marcel Dekker.
- 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 caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, **2**: 69-78.
- BARATA, M. S. 2007. Aproveitamento dos Resíduos Caulínicos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas). Tese de Doutorado 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.
- BONACCORSI, L. & PROVÉRIBIO, E. 2003. Microwave assisted crystallization of zeolite A from dense gels. *Journal of Crystal Growth*, **247**: 555-562.
- BRAGA, A. A. C. & MORGON, N. H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de Zeólitos. *Química Nova*. **30**: 178.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral Brasileiro 1998-2006*. Brasília, DF, 1998. Disponível em:
<http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=342>
Acesso em: 14 nov. 2006.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. *Sumário Mineral Brasileiro 1998-2006*. Brasília, DF, 1998. Disponível em:
<www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/caulim.pdf>
Acesso em 15 Maio 2009.
- BRECK, D. W. 1973. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use*. N. York, Wiley.
- BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. 1957. Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite. *Journal of the American Ceramic Society*, **40**:10.
- BRISTOW, C. M. 1987. World Kaolins. Genesis, Exploitation, and Application. *Industrial Minerals*, **238**:45-59.
- CAMPOS, André Luiz. *Cinética de cristalização de mulita pelo método de Avrami, utilizando nucleação controlada*. 2002. 133f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São Paulo, 2002.
- 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.
- CHANDRASEKHAR, S. & PRAMADA, P. N. 1999. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials*, **6**: 283.

- CORNELIS, K. & DUTROW, B. 2007. *Mineral Science*. USA, John Wiley & Sons.
- CRIADO, J. M., ORTEGA A., REAL C., TORRES, E. T. 1984. Re-examination of the kinetics of the thermal dehydroxylation of kaolinite. *Clay Minerals*, **19**: 653.
- DA PAZ, S. P. A. 2008. Influência dos Ânions OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻ na Síntese de zeólita A e sodalita, a partir de Rejeito Caulínítico via processo hidrotermal. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Pará. Centro de Tecnológico. 83p.
- 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.
- FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. Tradução Flávio Faria de Moraes. 3. Ed. RJ: LTC, 2002.
- FOUST, A. S. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Pennsylvania:JC, 1982.
- FROST, R. L. 1997. The Structure of the Kaolinite Minerals – a FT-Raman Study. *Clay Minerals*, **32**: 65-77.
- GARDOLINSKI, J. E., FILHO, H. P. M., WYPYCH, F. 2003. Comportamento Térmico Da Caulinita Hidratada. *Química Nova*, **26**: 30.
- 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**: 311-369, 1988.
- GOOGLE EARTH. *Software*. Disponível em: <<http://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/index.html>> Acesso em 25 novembro 2009.
- GRIM, R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw- Hill. 384p
- GRUPO ALIBABA. *Alibaba.com Global trade starts here*, 1999-2011. Disponível em: <http://www.alibaba.com/product-gs/362292192/Zeolite_powder_4A.html> Acesso em 21 Março 2011.
- GUALTIERI, A., NORBY, P., ATIOLI, G., HANSON, J. 1997. Kinetic study of hydroxysodalite formation from natural kaolinites by time-resolved synchrotron powder diffraction. *Microporous Materials*. **9**:189.
- GUISNET, M. & RIBEIRO, F. R. 2004. *Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- HELFFERICH, F. *Ion exchange*. McGraw-Hill – New York, 1962.
- HUANG, A. & YANG, W. 2007. Hydrothermal synthesis of NaA zeolite membrane together with microwave heating and conventional heating. *Materials Letters*, **61**: 5129–5132
- IZA. International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-online.org>> Acesso em novembro 2010.

- JARAMILLO, E. & CHANDROSS, M. 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 20155-20159.
- JENA, P. R., BASU, J. K., DE, S. 2004. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes, *Chemical Engineering J.*, **102**:267–275.
- JU, J., ZENG, C., ZHANG, L., XU, N. 2005. Contínuos synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor. *Chemical Engineering Journal*, **116**:115-121.
- KALLAI, L. H. & LAPIDES, I. 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH- comparison of different samples (Part I). *Applied Clay Science*, **35**: 99-107.
- KHAJAVI, S., KAPTEJIN, F., JANSEN, J. C. 2007. Syntesis of thin defect-free hydroxy sodalite membrannes: new candidate for activade water permeation . *J. Membr. Sci.*, **63**:299.
- KIM, W., ZHANG, Q, SAITO, F. 2000. Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**: 217-222.
- KOTZ, J. C& TREICHEL, Jr. P. M. *Química e Reações Químicas*, Vol.1 e 2, editora: LTC, 4ª ed.: 2002
- LABORATÓRIO VIRTUAL DE PROCESSOS QUÍMICOS. *Portal de Engenharia Química*. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1&lang=pt> Acesso em janeiro de 2011.
- LEVENSPIEL, O., *Engenharia das Reações Químicas*, 3a edição, Ed. Edgard Blucher, 2000.
- LI, Y., LIU, J., YANG, W. 2006. Formation mechanism of microwave synthesized LTA zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, **281**: 646–657.
- LUNA, F. J. 2001. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, n.24, 6, 885 – 982,
- LUZ, A. B. 1994. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. *Série Tecnologia Mineral*. n. 68.
- 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.
- 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.
- MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. 1991. *Operaciones unitarias en ingenieria quimica*, 1.ed., Madrid: McGraw-Hill., p.686-707.
- 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*, **56**: 340-346.

- 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.
- MOLECULAR SIEVE. *Xinyuan Technology Co., Ltd.*. Disponível em: <www.molecularsieve.org> Acesso em janeiro de 2011.
- 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.
- MURAT, M., AMOKRANE, A., BASTIDE, J. P., MONTANARO, L. 1992. Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite. Some Observations on Nucleation and Growth. *Clay Minerals*, **27**: 119-130.
- NEVES, C. F. C. & SCHVARTZMAN, M. M. A. M. 2005. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. *Química Nova*, **28**: 622.
- OLIVEIRA, M. M. 2008. Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em vermiculita e suas caracterizações. Dissertação de mestrado. UFPB – João Pessoa.
- OSTROSKI, I. C. 2009. Estudo da troca iônica multicomponente pela zeólita NaY em colunas de leito fixo. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UEM – Maringá.
- RABO, J.A. 1974. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, Washington, American Chemical Society.
- RIGO, R. T. & PERGHER, S. B. C. 2009. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, **32**:21.
- 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⁺² e Cd⁺². Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia.
- 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.
- SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 1.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.
- SENA, G. L. S. & MÁRTIRES, A. C. 2007. Caulim. *Sumário Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

- SERRA, M. S. 2009. Relatório Técnico–Científico de Iniciação Científica-CNPQ.
- SILVA, C. F. Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose. 1998. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. 116 p.
- SILVA, S. P. 2001. Caulim. *Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- SLANGEN, P.M., JANSEN, J.C., BEKKUM, H. VAN. 1997. The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA. *Microporous Materials*, **9**: 259-265.
- 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.
- THOMPSON, R. W. Nucleation, growth and seeding in zeolite synthesis. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2. Ed., 2001.
- 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**: 4.