



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EMERSON CARDOSO RODRIGUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO E DO TEOR DE “Na”
NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS**

Belém
2013

EMERSON CARDOSO RODRIGUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO E DO TEOR DE “Na”
NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Belém
2013

EMERSON CARDOSO RODRIGUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO E DO TEOR DE “Na”
NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

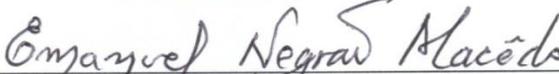
Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO

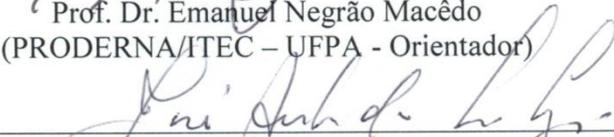
05 / 04 / 2013

CONCEITO Exc.

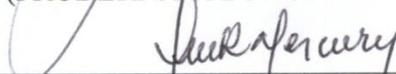
BANCA EXAMINADORA



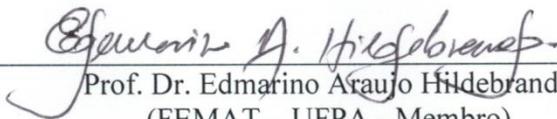
Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PRODERNA/ITEC – UFPA - Orientador)



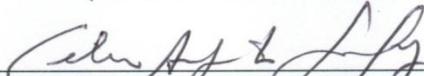
Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PRODERNA/ITEC - UFPA - Orientador)



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



Prof. Dr. Edmarino Araujo Hildebrando
(FEMAT – UFPA - Membro)



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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Rodrigues, Emerson Cardoso, 1988-

Estudo da influência do tempo de reação e do teor de "Na" na síntese de zeólitas / Emerson Cardoso Rodrigues. - 2013.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo;

Coorientador: José Antônio da Silva Souza.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

1. Processos químicos. 2. Zeólitos- síntese.
3. Caulim- reaproveitamento. I. Título.

CDD 22. ed. 660.28

Dedico esse trabalho aos meus amados pais: JANIR BARRETO RODRIGUES e NAZARÉ DO SOCORRO CARDOSO RODRIGUES, também à minha irmã EMANUELLEN CARDOSO RODRIGUES e à minha namorada BRUNA MAUÉS FARIAS com amor, carinho, orgulho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus, pois ele é a força que me guia e me orienta em todos os momentos de minha vida!

Ao meu amado pai Janir Rodrigues, por todo amor demonstrado na forma de carinho, compreensão e apoio financeiro em toda minha vida acadêmica, obrigado por sempre apoiar minhas decisões!

A minha mãe Nazaré Rodrigues, por sua dedicação e amor incondicional em todos os momentos que precisei de sua ajuda.

A minha irmã Emanuellen Rodrigues, sempre ao meu lado oferecendo um ombro amigo, um incentivo e um problema a partilhar.

A Bruna Farias, minha namorada, por todo carinho, atenção, incentivo e pelo apoio incondicional em todos os momentos. Obrigado pela compreensão e amor dedicado.

A toda minha família, os quais contribuíram direta e indiretamente para que eu pudesse alcançar mais este objetivo na minha vida.

Ao Orientador e amigo Prof. Emanuel Macêdo, pela confiança, ajuda e conhecimento a mim repassado.

Ao Orientador Prof. José Antônio, por todo conhecimento adquirido, o qual foi fundamental para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Roberto Neves, pela contribuição científica e por facilitar o acesso ao Laboratório do Instituto de Geociências.

A grande amiga Cristiane Moraes, companheira de trabalho, por todo o conhecimento transmitido e incentivo em todos os momentos.

Ao amigo Carlos Junior, pela paciência, compreensão e colaboração científica em todos os momentos em que necessitei de sua opinião.

Ao amigo Bruno Farias, aluno de Iniciação Científica, companheiro de pesquisa e grande colaborador desse trabalho.

Aos colegas de mestrado, em especial aos amigos Cydemar, Dilson, Iara, Romero, Wenderson e Rafael Fernandes, por todo o apoio ao longo de mais essa caminhada.

Agradeço também aos colegas e amigos do Laboratório de Simulação de processos e Materiais Cerâmicos, em especial ao Dr. Edilson Magalhães, Josiel Lobato, Seu Clauderino, Diego Hildebrando e outros que sempre ajudaram quando solicitados para a conclusão do trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ/ITEC/UFPA), em especial ao Prof. João Nazareno e Prof. Célio Souza pelo incentivo e conhecimento repassado.

Ao Laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, por fornecer estrutura necessária para a realização de diversas análises contidas nesse trabalho.

A todos os meus amigos, em especial ao Luis Henrique que me auxiliou na utilização dos softwares Corel Draw e Revet Arcteted 2012 para a montagem dos fluxogramas apresentados nesse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

Este trabalho objetiva sintetizar zeólita tipo “A” utilizando como matéria-prima caulim de enchimento. A síntese das Zeólitas foi realizada em curto tempo e sem agitação. Os materiais de partida e o produto obtido foram identificados e caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Granulométrica e Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA e TG). No processo de síntese foi utilizado como fonte de sílica e alumina o metacaulim, que foi calcinado na temperatura de 600 °C, por 2 horas de patamar de queima em um forno tipo mufla. Como fonte de sódio se utilizou uma solução de hidróxido de sódio 5 M, no sistema também foi adicionado água destilada. Foram realizadas diversas sínteses no interior de uma estufa a 110 °C. A variação no tempo de reação e no teor de sódio foram as variáveis estudadas no processo. Os resultados da síntese da zeólita A se mostraram satisfatório, principalmente no tempo de 10 h e com a relação $Al/Na = 0,57$. O tempo de reação e a quantidade de sódio são diretamente proporcionais à formação de outra fase zeolítica denominada hidroxisodalita. A partir da zeólita A, por troca iônica com uma solução de cloreto de cálcio foi possível obter a zeólita 5A sem agitação.

Palavras-Chaves: Caulim, metacaulim, síntese, zeólita A.

ABSTRACT

This work aims to synthesize zeolite type "A" using as raw kaolin filler. The synthesis of zeolites was performed in a short time and without agitation. The starting materials and the product were identified and characterized by X ray Diffraction (XRD), Fluorescence Spectrometry, X Ray, Scanning Electron Microscopy (SEM), Grain Size Analysis and Gravimetric and Differential Thermal Analysis (DTA and TG). In the synthesis process was used as the silica source and the alumina metakaolinite, which has been calcined at a temperature of 600 ° C for 2 hours threshold firing in a muffle type furnace. As a source of sodium was used a solution of sodium hydroxide 5 M in the system was also added distilled water. Various syntheses were performed inside an oven at 110 °C. The variation in reaction time and sodium content were the variables in the process. The results of the synthesis of zeolite A proved satisfactory, especially in time of 10 h with a ratio $Al / Na = 0.57$. The reaction time and amount of sodium are directly proportional to the formation of another phase called zeolitic Hydroxysodalite. From the zeolite A, by ion exchange with a solution of calcium chloride was obtained zeolite 5A without agitation.

Key-Words: Kaolin, metakaolinite, synthesis, zeolite A.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Retículo cristalino da caulinita: constituído por uma folha tetraédrica (SiO_2) e uma folha octaédrica $\text{Al}(\text{OH})_3$. (a) Vista lateral de uma camada da caulinita. Folha tetraédrica sobre folha octaédrica e (b) Vista superior de uma camada da caulinita. Tanto os octaedros quanto os tetraedros formam arranjos hexagonais planares. Cada octaedro compartilha dois oxigênios.	18
Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica.	21
Figura 3: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.	22
Figura 4: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.	23
Figura 5: Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al.	26
Figura 6: (a) Unidades Secundárias de Construção e (b) Grupos Poliedros.	28
Figura 7: Unidades secundárias de construção da Zeólita A.	35
Figura 8: (a) Estrutura da zeólita A e (b) Estrutura da zeólita A com seu sistema de canais.	35
Figura 9: (a) Estrutura da sodalita e (b) Estrutura da sodalita com seu sistema de canais.	40
Figura 10: Processo de troca iônica.	42
Figura 11: Fluxograma do processo de calcinação do caulim em metacaulim.	46
Figura 12: Autoclave usada na síntese das zeólitas.	49
Figura 13: Fluxograma do processo de produção do material zeolítico.	49
Figura 14: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim.	56
Figura 15: Análise granulométrica do caulim.	57
Figura 16: Análise granulométrica do metacaulim.	58
Figura 17: Difração de raios X do caulim.	59
Figura 18: Difração de raios X do metacaulim.	59
Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do caulim de enchimento.	61
Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do metacaulim.	61
Figura 21: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da zeólita A.	62
Figura 22: Difratoogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 10 horas.	64

Figura 23: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 12 horas.	65
Figura 24: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 14 horas.	66
Figura 25: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 16 horas.	67
Figura 26: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 18 horas.	68
Figura 27: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 20 horas.	69
Figura 28: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,57.	70
Figura 29: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,53.	71
Figura 30: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,51.	72
Figura 31: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,50.	73
Figura 32: Difração de raios X da zeólita A.	74
Figura 33: Micrografia da zeólita A (a) sintetizada em 10 horas com Al/Na = 0,57 e (b) sintetizada em 10 horas com Al/Na = 0,53.	76
Figura 34: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 12 horas com Al/Na = 0,57.	76
Figura 35: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 14 horas com Al/Na = 0,53.	77
Figura 36: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 16 horas com Al/Na = 0,57.	77
Figura 37: Micrografia do material zeolítico (a) e (b) foram sintetizadas em 20 horas com relação Al/Na = 0,57.	78
Figura 38: Difração de raios X da das zeólitas 4A e 5A.	79
Figura 39: Difração de raios X da zeólita 5A.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura das zeólitas segundo BREACK (1973).....	27
Tabela 2: Comparação entre as fichas PDF da zeólita 4A e da zeólita 5A.	44
Tabela 3: Nomenclatura das zeólitas sintetizadas.	48
Tabela 4: Composição Química do caulim.....	54
Tabela 5: Parâmetros de Síntese.	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. OBJETIVOS.....	16
1.1.1. Objetivos Específicos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. CAULIM.....	17
2.1.1. Constituição.....	17
2.1.2. Aplicações.....	18
2.1.3. Produção e o Processo de Beneficiamento.....	19
2.1.4. Metacaulim.....	23
2.2. ZEÓLITA.....	24
2.3. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS.....	26
2.4. PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS.....	28
2.5. SÍNTESE DE MATERIAL ZEOLÍTICO.....	31
2.6. ZEÓLITA A.....	33
2.7. SÍNTESE DA ZEÓLITA A.....	36
2.8. APLICAÇÕES DA ZEÓLITA A.....	38
2.9. ZEÓLITA SODALITA.....	39
2.10. ZEÓLITA 5A.....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1. CAULIM.....	45
3.2. CAULIM CALCINADO (METACAULIM).....	45
3.4. MÉTODO DE SÍNTESE DAS ZEÓLITAS.....	46
3.5. SOLUÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO (CaCl ₂).....	49
3.5. TROCA IÔNICA (SÍNTESE DA ZEÓLITA 5A).....	50
3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTO DA SÍNTESE...50	
3.6.1. Espectrometria De Fluorescência De Raios X.....	50
3.6.2. Difração de Raios X (DRX).....	51
3.6.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG).....	51

3.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X) DO CAULIM	54
4.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO CAULIM	55
4.3. GRANULOMETRIA DO CAULIM E DO METACAULIM	56
4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CAULIM E DO METACAULIM	58
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAULIM E DO CAULIM CALCINADO	60
4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DA ZEÓLITA A	62
4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO MATERIAL ZEOLÍTICO SINTETIZADO (ZEÓLITA A)	63
4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS ZEÓLITAS	75
4.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA ZEÓLITA 5A	78
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
5.1. CONCLUSÕES	81
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

A extração mineral é muito antiga no Brasil, porém no passado essa extração era feita de maneira rudimentar, pois não havia tecnologia necessária para grandes projetos. O que a centenas de anos era uma prática mais voltada à necessidade de poucos, como por exemplo, para construção de casas, hoje com o avanço tecnológico e crescimento populacional a produção mineral no Brasil atinge números bastante expressivos e se torna economicamente indispensável para o desenvolvimento do país. Porém junto ao desenvolvimento mineral, também iniciou a avaliação das empresas mineradoras em virtude da degradação do meio ambiente.

A preocupação ambiental aliado à produção mineral ajudou no desenvolvimento de profissionais capazes de oferecer soluções para que a mineração siga em grandes escalas de produção oferecendo a sociedade produtos de qualidade e soluções para a preservação do meio em que vivemos.

Um fator bastante enfatizado por ambientalistas é a quantidade de rejeitos gerados por processos industriais, necessitando de grandes áreas de armazenagem. Sendo assim, pesquisadores do mundo todo procuram meios de utilizar os materiais estocados nas indústrias e uma das alternativas encontradas para a diminuição do rejeito de caulim é a produção de zeólitas.

O Brasil está entre os seis maiores produtores de caulim, os Estados Unidos são os maiores produtores globais. Segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2008).

As reservas brasileiras medidas e indicadas alcançam 7,2 milhões de toneladas. As empresas de beneficiamento de caulim, exclusivamente na indústria de papel são a Imerys Rio Capim Caulim S/A (39%), Caulim da Amazônia S/A (CADAM/Vale) (31%), Pará Pigmentos S/A (PPSA/Vale) (24%) e outras com 6% (MORAES, 2010).

A produção brasileira de caulim beneficiado em 2010 no Brasil alcançou aproximadamente 2.400 milhões de toneladas, apresentando crescimento em relação ao ano anterior, que foi de 2.030. Entre as principais empresas produtoras, a IRCC mantém a liderança da produção nacional respondendo por 39%, sendo seguida pela empresa CADAM com 31% e PPSA com 24% (Instituto Brasileiro de Mineração 2010). Dessa forma, somente o estado do Pará produziu 94% de caulim beneficiado em todo o Brasil, correspondendo assim uma quantidade de rejeito caulínico gerado de aproximadamente 586.560 mil toneladas (MAIA, 2011).

O nome caulim é atribuído ao minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como o quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita (SANTOS 1989; MURRAY e KELLER, 1993 e BARATA, 1998).

Assim como o rejeito de caulim, o caulim de cobertura e o caulim de enchimento também podem ser utilizados como matéria-prima na produção de zeólitas, pois apresentam essencialmente caulinita em sua composição.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1973).

Zeólitas naturais ocorrem em amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas máficas, especialmente lavas basálticas e em rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares (CETEM, 2005).

As aplicações tecnológicas de zeólitas estimularam o desenvolvimento destes materiais. Os primeiros processos de fabricação de zeólitas em larga escala, foram aqueles partindo de hidrogéis como matérias-primas.

O preço das zeólitas varia conforme a aplicação. Nos Estados Unidos, em catálise, os preços variam de US\$ 3- 4/kg (processos catalíticos no refinamento de petróleo) para cerca de US\$ 20/kg (catalisadores especiais). Para adsorventes, de US\$ 5- 9/kg para acima de US\$ 10/kg, no caso de adsorventes especiais. Na produção de detergente o preço é cerca de US\$ 2/kg. Já as zeólitas naturais para aplicações gerais são vendidas por US\$ 0,04 – 0,25/kg e como adsorventes industriais por US\$ 1,50 – 3,50/kg (DAVIS & INOBUCHI, 2009 Apud MAIA, 2011).

A Zeólita A possui uma morfologia cúbica e geralmente é sintetizada na forma sódica. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A (BRECK, 1973).

A síntese da zeólita A a partir de caulim é fundamentada em dois processos, o primeiro denominado de calcinação, que é a desidroxilação da caulinita, o que produz um material amorfo, o metacaulim. O segundo processo é a síntese hidrotermal, quando o metacaulim reage com hidróxido de sódio e água destilada para que ocorra o processo de cristalização.

1.1. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho é a produção de zeólita do tipo “A” utilizando como matéria-prima o caulim calcinado (metacaulim), hidróxido de sódio e água destilada.

1.1.1. Objetivos Específicos

- a) Estudar o efeito do tempo de síntese na produção do material zeolítico.
- b) Estudar a influência da concentração de sódio no processo de síntese da zeólita A, no que diz respeito à cristalinidade e morfologia do material zeolítico sintetizado.
- c) Estabelecer uma relação entre as variáveis: tempo, concentração de sódio, massa de metacaulim e quantidade de água, propícias para a formação da zeólita A com a menor quantidade possível de outras fases zeolíticas presente no produto final.
- d) Observar a formação da zeólita 5A a partir de zeólita A (4A) por troca de íons em modo estático.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CAULIM

2.1.1. Constituição

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, 1958).

Outros autores classificam o caulim como o nome atribuído ao minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como, por exemplo, quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila considerado o mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita (SANTOS, 1989; MURRAY & KELLER, 1993 e BARATA, 1998).

Esses minerais apresentam estruturas cristalinas, de modo geral, similares entre si, no entanto, existem pequenas diferenças que podem ser observadas nos arranjos dos íons nas posições octaédricas, assim como empilhamento das folhas, no hábito dos cristais, entre outras, e que por isso são utilizados nomes distintos (MURRAY, 1986). A caulinita e a halloysita são normalmente os únicos membros desse grupo que ocorrem na forma de depósitos considerados economicamente viáveis, embora, deve-se destacar que há relatos de um depósito de dickita que é explorada para as aplicações em refratários no Japão e um de nacrita no território do México (KELLER, 1981).

A estrutura cristalina da cela unitária da caulinita consiste de duas folhas superpostas unidas por oxigênios comuns às duas folhas. Uma folha apresenta tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, é caracterizada por ser formada por alumínio, oxigênio e hidroxila (MAIA, 2007).

Na Figura 1 é possível observar o retículo cristalino da caulinita e suas constituições de folhas tetraédricas e octaédricas.

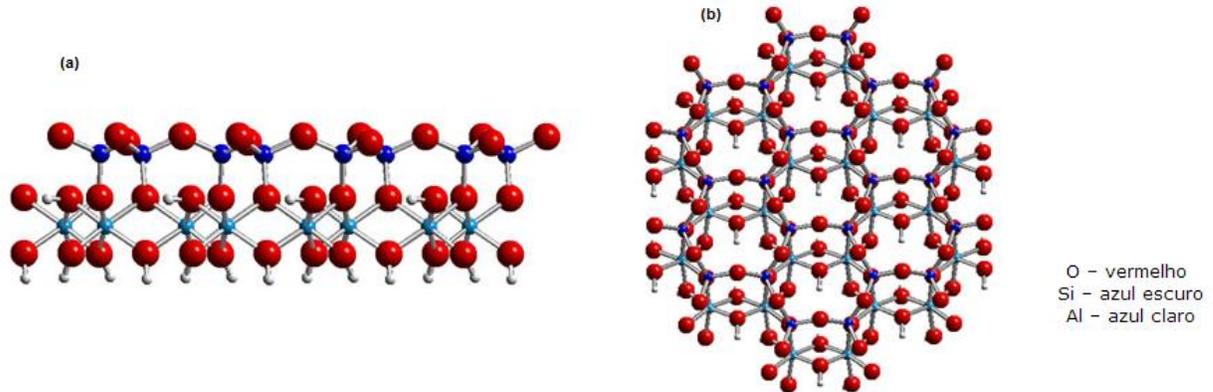


Figura 1: Retículo cristalino da caulinita: constituído por uma folha tetraédrica (SiO_2) e uma folha octaédrica $\text{Al}(\text{OH})_3$. (a) Vista lateral de uma camada da caulinita. Folha tetraédrica sobre folha octaédrica e (b) Vista superior de uma camada da caulinita. Tanto os octaedros quanto os tetraedros formam arranjos hexagonais planares. Cada octaedro compartilha dois oxigênios.

Fonte: (<http://www.e-agps.info/angelus/cap21/estcamada.htm>, acessado em 23 de outubro de 2012).

Teoricamente, a fórmula estrutural da caulinita é $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição química teórica, na forma de óxidos é a seguinte: 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; todavia, esses valores são raramente encontrados naturalmente (KLEIN e HURLBUT, 1993).

2.1.2. Aplicações

Do ponto de vista industrial o caulim possui grande aplicabilidade, por isso, é consumido em grande escala por diversas empresas em vários lugares do planeta, o que mostra também sua diversidade industrial. Algumas das propriedades como a alta reflectância, o elevado índice de refração, na forma e a distribuição granulométrica das partículas, a reologia e a compatibilidade com outros materiais, fazem com que esse mineral encontre aplicabilidade na indústria de papel, de tintas, de cerâmica, na construção civil, de borracha e plásticos, de fertilizantes, de inseticidas e farmacêuticas (GIRÃO, MAIA, SILVA, 2002).

A indústria de papel apresenta-se, hoje, como a maior consumidora de caulim. Na fabricação de papéis comuns e/ou papéis revestidos, principalmente aqueles do tipo *light weight coated* (LWC), o caulim pode apresentar as funções de carga (*filler*) ou revestimento (*coating*). Durante certo período, o caulim se apresentou como o mineral mais utilizado por essa indústria. Entretanto, a necessidade de redução dos custos de produção, aliada à possibilidade de produzir

um papel de melhor qualidade, cuja cor não degradasse com o tempo, fizeram com que muitas indústrias de papel passassem a utilizar um processo de produção por rota alcalina ou básica, em vez do tradicional por rota ácida. Um papel produzido em meio ácido apresenta rápida deterioração após 50 anos, o que é evidenciado pelo amarelamento e fragilidade de documentos antigos, enquanto aquele produzido por meio alcalino pode resistir por mais de um século, sem sofrer qualquer alteração. A adoção da rota alcalina fez com que o carbonato de cálcio pudesse ser utilizado, tanto como carga quanto como cobertura, na fabricação do papel (CARVALHO e ALMEIDA, 1997).

As grandes empresas de caulim oferecem uma gama bastante diversificada de produtos para diferentes tipos de mercado (ROSKILL, 2004). Em contrapartida, as pequenas empresas são capazes de especializar-se em pequenos nichos de mercados, como cerâmicas, borracha e catalisadores que, por seu consumo relativamente baixo, não se mostram atraentes para as grandes.

Devido o caulim possuir em sua estrutura cristalina silício e alumínio foi utilizado como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicação. Assim, foi utilizado em pesquisas na Universidade Federal do Pará como pozolanas para indústria de cimento por Barata & Dal Molin (2002), Barata (2007), Lima (2004), Lima (2006); agregados na construção civil por Flores (1997, 2000); produção de refratários por Martelli (2004) e sua mais recente utilização, na produção de zeólitas por Saldanha (2006), Maia (2007), Maia *et al.* (2007, 2008), Paz (2010), Moraes(2008), Serra (2009), Moraes (2010), Rodrigues (2010), Menezes (2011), Santos (2011), Silva (2011), Maia (2011) e Rocha Junior(2011).

2.1.3. Produção e o Processo de Beneficiamento

A atividade mineraria do caulim, no Brasil, é de grande importância sócio-econômica e em virtude desse aspecto o país se destaca pela grandeza de suas reservas e pela qualidade de seu caulim secundário.

Aproximadamente, 98% das reservas brasileiras de caulim apresentam características de um minério que pode ser utilizado como cobertura na indústria de papel. As reservas brasileiras (medidas e indicadas) aproximadamente 97% encontram-se na região norte do País, nos estados do Pará (Imerys S/A e PPSA), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda).

Os Estados Unidos, juntamente com a Comunidade dos Estados Independentes, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 62% do caulim produzido no mundo.

Embora se trate de um mercado produtor bastante concentrado e competitivo, é destacável a posição que o Brasil possui, pois é o único que disponibiliza o minério já beneficiado para o mercado interno e externo a ser utilizado na indústria de papel, o qual responde por 7% da produção mundial (DNPM, 2008 e MORAES, 2010).

Em 2005, a produção brasileira de caulim beneficiado cresceu 1,3% em relação ao ano anterior, passando de 2,38 milhões de toneladas para 2,41 milhões de toneladas.

Comparando o ano de 2007 em relação a 2006, houve um crescimento na produção de 4%, passando de 2,45 milhões de toneladas para 2,53 milhões de toneladas. Entre as principais empresas produtoras, a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC mantém a liderança da produção nacional, respondendo por 40%, sendo seguida pela empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM) com 32%, Pará Pigmentos S/A (PPSA) com 24% e outros com 4%. Todas as empresas apresentaram ligeira ampliação de sua produção, visando abastecer suas fatias no comércio internacional, com exceção da Imerys que apresentou ligeira queda. No caso da PPSA, desde 2009, esta evolução positiva teve base principal em investimentos em P&D, que resultaram no desenvolvimento de novos produtos, que poderão, inclusive, gerar aumentos de capacidade instalada. Além do Amapá e Pará, que produzem caulim para revestimento e cobertura de papel, são estados produtores: São Paulo, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina que utilizam o caulim, principalmente no setor de cerâmicas brancas (vasos em geral, porcelanas, etc.). Apesar do Estado do Amazonas deter expressivas reservas, ainda não há empresa produzindo caulim naquele estado (MAIA, 2007 e MORAES, 2010).

As existências de grandes reservas de caulim no Brasil e as qualidades do minério asseguram os investimentos contínuos no aumento da capacidade instalada, melhorando a infraestrutura e logística nos principais mercados consumidores mundiais.

O processo de beneficiamento praticado é basicamente o mesmo em todas as indústrias. Somente são encaminhados às unidades de beneficiamento, os caulins com menos de 10% de areia (resíduo com tamanho acima de 44 μm) e alvura a 78%. Da unidade de dispersão e desareamento, em que se proporciona uma recuperação em massa do caulim em torno de 88%, a polpa é transportada para a usina de beneficiamento onde ocorrem as etapas de centrifugação,

separação magnética, alvejamento químico/floculação, filtragem, redispersão, separação e secagem (MONTE *et al.* 2001).

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

A produção brasileira de caulim beneficiado em 2010 no Brasil alcançou aproximadamente 2.400 milhões de toneladas, apresentando crescimento em relação ao ano anterior, que foi de 2.030. Entre as principais empresas produtoras, a IRCC mantém a liderança da produção nacional respondendo por 39%, sendo seguida pela empresa CADAM com 31% e PPSA com 24% (Instituto Brasileiro de Mineração 2010). Dessa forma, somente o estado do Pará produziu 94% de caulim beneficiado em todo o Brasil, correspondendo assim uma quantidade de rejeito caulínico gerado de aproximadamente 586.560 mil toneladas (MAIA, 2011).

A Figura 2 mostra o processo simplificado de beneficiamento da indústria de caulim.

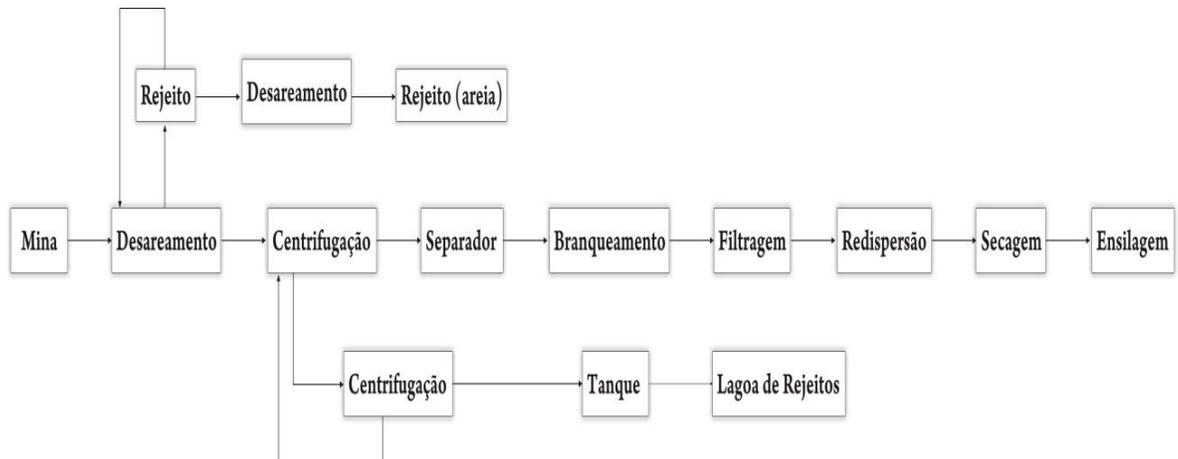


Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica.

Fonte: Barata, 1998.

As indústrias de beneficiamento geram dois tipos de rejeitos, o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cerca de 10% é repostado no próprio local da lavra. O segundo tipo, a quantidade resultante é mais significativa, em torno de 26% da produção, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo o mesmo bombeado para grandes lagoas de sedimentação (MAIA, 2007).

O armazenamento desse rejeito é o problema a ser resolvido, uma vez que, é necessário desmatar grandes áreas para a construção das lagoas de contenção, além do custo de fabricação e de manutenção. Pelo fato do resíduo de caulim ser bastante volumoso, essas lagoas já se tornaram um problema ambiental de grandes proporções (MORAES, 2010).

As Figuras 3 e 4 mostram o tamanho do problema que as lagoas de sedimentação geram, pois estas chegam a ser maiores, que a própria indústria e que as lagoas de sedimentação aumentam em número rapidamente.



Figura 3: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.

Fonte: Elaborado a partir da base de imagem do “software” Google Earth, acessado em 25/12/2008.



Figura 4: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.

Fonte: Elaborado a partir da base de imagem do “software” Google Earth, acessado em 10/10/2012.

2.1.4. Metacaulim

O metacaulim ou metacaulinta é o resultado do processo de ativação da caulinita, o qual é produzido através de tratamento térmico ou mecânico. É a eliminação da água através do grupo OH na estrutura do mineral, mais especificamente na folha octaédrica (BRINDLEY & GIBBON 1968, STOCHE WACLAWSKA, 1981).

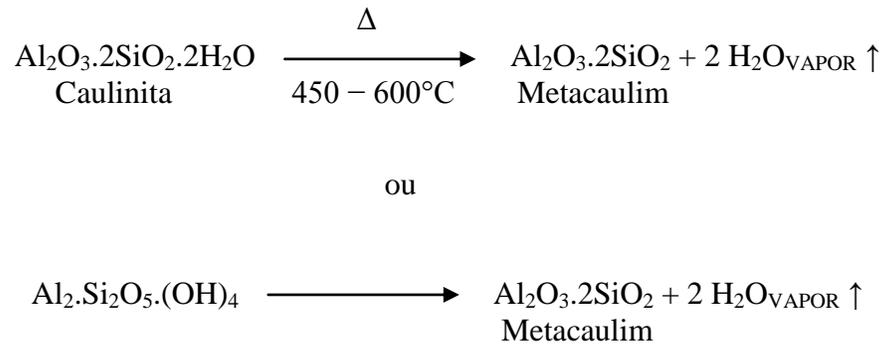
Baseados em estudos cristalográficos e por microscopia eletrônica, Brindley e Nakahira, 1959, propuseram uma seqüência de fases para a transição térmica da caulinita em mulita e cristobalita. Os resultados obtidos são discutidos, investigados e usados em revisões até hoje. E ainda, estudos recentes sobre a transformação térmica da caulinita vêm sendo realizados por outros métodos físico-químicos, por exemplo, por colisão de partículas em moinhos de bolas.

Com o aquecimento da caulinita até 200°C é iniciada a produção de metacaulim, ocorrendo à eliminação da água adsorvida à superfície das partículas. Segundo Brindley e

Nakahira (1959) no intervalo de 450-600°C ocorre desidroxilação, convertendo-se em uma forma não cristalina denominada caulim calcinado ou metacaulinita.

Brindley e Nakahira, 1959, aqueceram metacaulinita, produzida pela desidroxilação da caulinita entre 450°C e 600°C, na faixa de 850°C e 925°C e caracterizaram a transformação desta em “espinélio Al/Si” e em sílica não-cristalina, ou seja, sílica amorfa.

O processo de desidroxilação da caulinita constitui-se em uma reação endotérmica que pode ser representada pela equação química abaixo:



A perda teórica de hidroxila sob a forma de água é de 13,95% e, como produto obtém-se o metacaulim.

A remoção da água livre e das hidroxilas ocorre pela ativação térmica, que oferece a vantagem de destruir matérias orgânicas que possam estar presentes nas argilas, como o caulim. Esse tratamento transforma o caulim em uma excelente fonte de Al_2O_3 e SiO_2 reativos para a utilização em sínteses de alguns processos inorgânicos (BRINDLEY & NAKAHIRA, 1959).

2.2. ZEÓLITA

Já se passaram 257 anos, mais especificamente em 1756, com a descoberta da estilbita, o mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted reconheceu pela primeira vez a existência das zeólitas, onde foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido. Essa nova classe de minerais foi designada por zeólita (zéo e lithos) que vem do grego e significa pedra que ferve. Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram utilizadas pela beleza de seus cristais como jóias, 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 e MAIA, 2007).

A primeira síntese de zeólita foi relatada por St. Clair Deville em 1862, que produziu a zeólita levynita em um experimento que consistia no aquecimento de um tubo de vidro, a 170°C, contendo uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (BRECK, 1974).

Apenas em 1951, oitenta e nove anos depois que a primeira zeólita foi sintetizada, quando Barrer sintetizou pela primeira vez a analcima, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X para sua caracterização, conseguindo reprodutibilidade de resultados, o que antes não havia sido obtido por falta de técnicas adequadas (LUZ, 1994 e MORAES, 2010).

Ao longo dos anos, vários pesquisadores baseados em estudos e dados de caracterização classificaram as zeólitas e contribuíram para o desenvolvimento desses materiais, os quais são interessantes em virtude de possuir diversas aplicações.

Para Kirk (1978), estruturalmente, as zeólitas são polímeros inorgânicos cristalinos baseados em uma armação estendida infinitamente de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio.

Barrer (1978) definiu as zeólitas como tectosilicatos, pois são formados por união simultânea dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , resultando em uma espécie aniônica tridimensional, na qual o átomo de oxigênio é compartilhado por esses tetraedros.

Em uma classificação mais geral, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio. Situado dentro dos sítios tetraédricos formados pelo oxigênio pode estar um íon Si^{+4} ou um Al^{+3} (SILVA, 1999). Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA, 1981). Por isso, quando aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, deixando a estrutura intacta, após a desidratação completa da zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água ou outras substâncias (DEER, 1975).

Uma definição mais atual sobre zeólitas é descrito pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (MONTE e RESENDE, 2005), a qual extrapola o universo dos tectosilicatos (tetraedros SiO_4 e

AlO_4), 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 (ROCHA JUNIOR, 2011).

Em relação ao mercado mundial de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares, foi verificado um crescimento imenso desde sua introdução como material industrial, em 1954, sendo que em 2008 sua comercialização alcançou $1,8 \times 10^6$ t. A maior parte (72%) foi destinada para a produção de detergente, em que zeólita A (e recentemente a fase P) é utilizada no processo de troca iônica. O preço das zeólitas muda consideravelmente conforme sua aplicação. Nos Estados Unidos, para catálise, os preços variam de US\$ 3- 4/kg (para os processos catalíticos no refinamento de petróleo) para cerca de US\$ 20/kg (para catalisadores especiais). Para adsorventes, de US\$ 5- 9/kg para acima de 10 dólares para cada kilograma, no caso de adsorventes especiais. Para produção de detergente o preço tem valor de cerca de US\$ 2/kg. Já as zeólitas naturais para aplicações gerais são vendidas por US\$ 0,04 – 0,25/kg e como adsorventes industriais por US\$ 1,50 – 3,50/kg (DAVIS & INOBUCHI, 2009 Apud MAIA, 2011).

2.3. ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

A Figura 5 mostra a estrutura das zeólitas, que é formada por tetraedros do tipo TO_4 e, sendo que a letra T representa os átomos de Al e Si (MAIA, 2007).

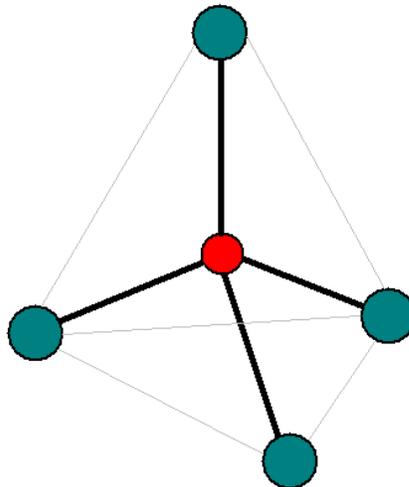


Figura 5: Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al.

Ao compartilhar os átomos de oxigênio, os tetraedros ligam – se uns aos outros formando unidades secundárias de construção. As unidades secundárias de construção (*SBU*, do inglês *Structural Base Units*), possuem até 16 átomos em tetraedro, sendo que pode haver a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, S8R, D8R) (BRECK, 1973; LUZ, 1995 e MORAES, 2010).

Na Tabela 1, está descrita a classificação das zeólitas segundo BRECK (1973).

Tabela 1: Estrutura das zeólitas segundo BRECK (1973).

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: LUZ, 1995.

As superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares resultam de arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção (MORAES, 2010). O sistema poroso pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A susceptibilidade de uma zeólita à desativação é determinada pela dimensão do sistema de canais, já a mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita, contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais (ARENDS, 1997).

Os centros dos tetraedros de TO₄ das zeólitas são ocupados por átomos de silício e de alumínio, numa proporção Si/Al que pode variar de 1 : 1 até ∞: 1. Essa razão é definida segundo a regra de Löwenstein.

A fórmula estrutural expressa pela cela unitária pode ser representada da seguinte forma: $M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y]_z H_2O$, onde M é o cátion de valência n, z é o número de moléculas de água, a razão x/y, dependendo da estrutura da zeólita, tem valor que varia de 1-5; x+y é o número

de tetraedros por célula unitária, e a porção entre colchetes, representa a composição da armação estrutural (LUZ, 1995; FERNANDES, 2006; MAIA, 2007 e MORAES, 2010).

As unidades de construção secundárias (SBU's), assim como as diferentes cavidades são mostradas na Figura 6.

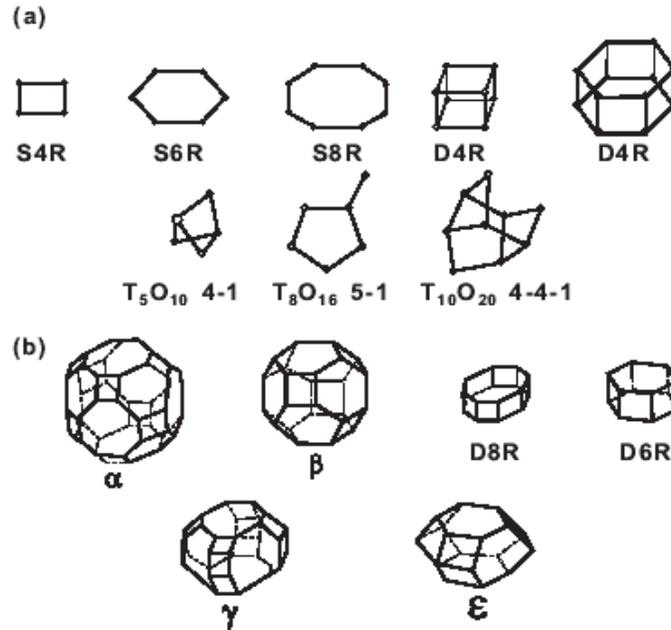


Figura 6: (a) Unidades Secundárias de Construção e (b) Grupos Poliedros. (Fonte: BRECK, 1974).

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

2.4. PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

As zeólitas possuem várias propriedades, como: capacidade de adsorção, capacidade de troca catiônica, catálise, estabilidade térmica e estabilidade em meio ácido, essas propriedades proporcionam as zeólitas considerável visibilidade comercial (LUZ, 1994).

As zeólitas possuem uma estrutura microporosa com poros de dimensões bastante definidas, por consequência dessa estrutura são minerais que apresentam grande capacidade de adsorção e por isso recebem o nome de peneiras moleculares. Os poros permitem a entrada de moléculas pequenas e impedem a entrada de moléculas grandes, ou seja, nada mais é do que um processo seletivo (FERRET, 2004).

A capacidade de troca catiônica das zeólitas está relacionada com a razão Si/Al, a qual apresenta uma proporção de 1:1, pois quando um átomo de Si é substituído por um átomo de Al, é gerada uma carga negativa que por conseguinte é compensada por cátion. Os cátions podem entrar ou sair das estruturas zeolíticas e é por isso que quando as zeólitas são imersas em líquidos pode haver troca catiônica entre ambos. A capacidade como peneira molecular de uma determinada zeólita é que define a preferência por um determinado cátion. Essa preferência pode ocorrer também pela competição da zeólita com a fase aquosa pelos cátions presentes.

Quanto às propriedades catalíticas das zeólitas, estas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas suas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ativos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas (FERRET, 2004).

As zeólitas possuem propriedades catalíticas não encontradas nos catalisadores convencionais amorfos. Essas propriedades são consequência da morfologia, da superfície ativa, do sistema interno de passagens e vazios, do tamanho das cavidades internas, da estabilidade térmica e a propriedade de troca catiônica (MORAES, 2010).

A estabilidade térmica das zeólitas pode ser observada com descoberta de que as zeólitas podem ser aquecidas passando de seu ponto de desidratação sem colapso de sua estrutura. Essa propriedade atraiu a atenção de muitos pesquisadores. A geometria das redes cristalinas é indiscutivelmente o maior fator na estabilidade, contudo não há uma relação quantitativa para prever a estabilidade de certas estruturas. Até mesmo correlações empíricas entre estabilidade e estrutura, são dificultadas devido a outros fatores existentes que fazem contribuições simultâneas (RABO, 1974).

Em geral, existe uma relação entre razão sílica-alumina e sua estabilidade; zeólitas com maior quantidade de sílica tendem a ser mais estáveis. Muitos autores atribuem a alta estabilidade relativamente às zeólitas como mordenita, clinoptilolita, e erionita, aos seus altos conteúdos de sílica. Porém, essa relação não foi convincente para outras zeólitas com baixo teor de sílica em

sua composição, como a zeólita A, que apresenta pouca variação de sua estrutura, ao ser exposta a alta temperatura (RABO, 1974).

A natureza e o número de cátions metais que estão presentes na estrutura das zeólitas, contribuem significativamente para a sua estabilidade. Alguns pesquisadores observaram que a temperatura está associada ao colapso da estrutura, e aumenta quando um determinado cátion é trocado por outro na zeólita. Para a Chabazita, a temperatura na qual ocorre o colapso estrutural para a série de cátion trocável, é dada na seguinte ordem: 731°C para Li, 921°C para Na e 1064°C para K. O mesmo comportamento geral de aumento de estabilidade térmica com o tamanho do íon, na série álcali, foi observado para zeólita A e Analcima. Alguns autores atribuem esta relação à habilidade de vários cátions em ocupar os vazios dos cristais, depois da desidratação (RABO, 1974).

Ao se tratar da estabilidade das zeólitas em meio ácido, deve-se mostrar que essa propriedade é uma das grandes restrições encontradas nas zeólitas. Essa restrição é devido à solubilidade do alumínio presente na estrutura zeolítica, ou seja, as zeólitas, por sua natureza, possuem estrutura extremamente aberta e seu alumínio está, conseqüentemente, sujeito ao ataque ácido (MAIA, 2007).

Algumas zeólitas podem suportar a remoção de algum, ou todo alumínio da sua estrutura, sem total colapso, não levando à modificação substancial no padrão de raios-X. Isso leva alguns autores, equivocadamente, a concluir que a zeólita permaneceu inalterada. Provavelmente a exposição ao meio ácido, muitas vezes modifica a estrutura das zeólitas. O efeito de tais modificações é bem estabelecido em alguns casos, suspeito em outros e incontestavelmente não detectável em muitos (MAIA, 2007).

A ação ácida sobre a zeólita pode alterar sua estrutura, através de um completo colapso da mesma para a produção de sua forma ácida, sendo esse processo acompanhado por um elevado ou baixo teor de remoção de alumínio estrutural ou desaluminação, dependendo do tratamento ácido utilizado. A desaluminação, obviamente reduz o número de sítios trocáveis, resultando em uma série de adsorventes com propriedades modificadas. A desaluminação não é bem entendida e depende de uma variedade de fatores, incluindo tipo de ácido, tempo e temperatura de tratamento e histórico térmico da zeólita (MORAES, 2010).

2.5. SÍNTESE DE MATERIAL ZEOLÍTICO

Há duas maneiras usadas comercialmente na produção de zeólitas. O processo hidrogel, que é a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado, e a cristalização a partir de caulim calcinado, conhecido como processo hidrotermal (SNIART, 1988 Apud DNPM, 2009).

O processo hidrotermal é o mais utilizado por pesquisadores do mundo todo, uma vez que a disponibilidade de matéria-prima, caulim, é abundante. Além do mais se trata da transformação de um rejeito da indústria mineral que causa sérios problemas ambientais e um produto de valor científico e comercial.

A cristalização de zeólitas, na síntese hidrotermal, ocorre a partir de sistemas aquosos, os quais contêm os componentes químicos necessários, em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado (BRECK, 1974), formando o que se conhece como mistura reacional, que será mantida por um período de tempo a uma determinada temperatura e pressão constantes. Na mistura reacional, pode-se encontrar um gel co-precipitado ou um sólido amorfo com uma base forte ou uma solução com alto pH, introduzida na forma de um hidróxido de metal alcalino (MAIA, 2007).

A mistura reacional, ou seja, o gel é cristalizado em um sistema hidrotérmico fechado, a uma temperatura variando da temperatura ambiente a cerca de 175°C. Em alguns casos, temperatura elevada, de 300°C, é usada. A pressão é geralmente a pressão autógena, aproximadamente equivalente à pressão de vapor saturado de água, na temperatura correspondente. O tempo requerido para cristalização varia de poucas horas a vários dias (BRECK, 1973).

Vários são os problemas na química da síntese de zeólitas, porém, as impurezas presentes nos materiais de partida (matéria-prima) são bastante estudadas. Esses contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar um produto não desejado. Eles, também, podem ser solúveis e resultar na formação de silicato diferente ou espécie de metalossilicato em solução, ou ainda podem ocasionar a formação de uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar (PETKOWICZ, 2004 e MORAES, 2010).

O caulim é empregado como material de partida em vários processos importantes de síntese de zeólita. Se o mesmo for usado puro, ou seja, não calcinado, quando misturado com hidróxido de sódio, geralmente o produto será o feldspatóide hidratado, que são silicatos qualitativamente semelhantes aos feldspatos, porém deficientes em sílica como: Albite – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; Nefelina – $((\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ou hidroxisodalita. Porém, se o caulim for convertido para metacaulim através de tratamento térmico e esse, por sua vez, reagir com a mesma base, zeólita A será formada (BRECK, 1973).

Muitas são as fontes para os reagentes das sínteses hidrotermais. Barrer (1978) utilizou nas sínteses, soluções de silicatos e aluminatos. O gel de sílica também é muito empregado como fonte de sílica (RODRIGUES, 1984).

Os primeiros estudos de síntese de zeólitas no Brasil foram realizados por Pucci e Souza Santos, 1989. Duas zeólitas de sódio foram sintetizadas a partir de caulinita e de metacaulinita e de aluminato com características físicas diferentes. De 1978 a 1979 no convênio IPT-EPUSP, foi retomado o estudo da síntese da zeólita X e Y em escala de laboratório, visando seu emprego como armazenadora de gás natural (RODRIGUES, 1984 e MORAES, 2010).

Na síntese de zeólitas, diversas variáveis termodinâmicas são importantes a serem controladas: Temperatura, pressão e composição dos reagentes.

No entanto, nas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, só o controle das variáveis não determina se os produtos obtidos serão os desejados. Há a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, a princípio haverá a cristalização da fase menos estável, para em seguida haver a transformação das outras fases, consideradas mais estáveis. (Regra de Ostwald das transformações sucessivas) (ROCHA JUNIOR, 2011).

Outros fatores não termodinâmicos tais como, tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “templates” (Cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influem decisivamente na síntese de zeólitas. A fase intermediária de pré-nucleação, onde os núcleos de vários espécimes de material zeolítico podem se formar ou desaparecer sem tornar viável o crescimento cristalino é de importância decisiva, pois essas flutuações podem determinar em alguns casos, o aparecimento de mais uma espécie de germe em seus pontos críticos de crescimento e conseqüentemente a cristalização de mais de uma espécie de zeólita (SALDANHA, 2006).

Um exemplo de formação de mais de uma espécie zeolítica é durante a síntese da zeólita A, quando se estuda a influência de variáveis, como: tempo de síntese, temperatura e concentração de sódio, no material sintetizado pode ocorrer a formação de outra fase conhecida como hidroxisodalita. Isto faz com que seja possível determinar quais condições são mais favoráveis para produzir uma ou outra espécie zeolítica.

2.6. ZEÓLITA A

Em 1956 Reed e Breck sintetizaram a zeólita A pela primeira vez. Normalmente é sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrometros de tamanho, possui relação Si/Al igual a 1 e alta capacidade de troca de catiônica (BRECK,1974).

A zeólita A apresenta uma proporção Si/Al de 1:1, a mesma proporção é característica do caulim e do metacaulim, assim sendo sua fórmula oxida pode ser representada da seguinte maneira: $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$.

A zeólita A é conhecida comercialmente por zeólita 4A, devido o sódio ser o cátion de compensação, o que faz com que o diâmetro efetivo do poro da zeólita seja aproximadamente 4Å.

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como $\text{M}_{12/m} [(\text{AlO})_{12} (\text{SiO})_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, onde M representa o cátion trocador de íon de carga m e n varia de 20 a 30. A fórmula acima também é abreviada como MA, por isso a zeólita A sintetizada na forma sódica é também conhecida por zeólita NaA (MAIA, 2007).

São várias as finalidades que podem ser dadas às zeólita A, por exemplo, na indústria química e de petróleo ela pode ser utilizada como catalisador, peneiras moleculares, troca iônica, etc. Ou seja, estas aplicações possibilitam o uso da zeólita A no tratamento de efluentes industriais, na construção civil, como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergentes, na remoção de água na secagem de gás refrigerante, etc.

A zeólita A chama a atenção por causa de suas aplicações, uma vez que, possui 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). É uma daquelas substâncias cristalinas que não possuem um equivalente mineral, porém, pelo número de publicação, há um grande interesse no seu processo de síntese devido às suas características (MAIA, 2011).

A zeólita A possui fórmula estrutural definida e pode ser caracterizada pela presença de pequenos poros, no interior dos seus cristais. São classificadas de acordo com o diâmetro dos mesmos e sua representação empírica é descrita na forma de óxido e representada por: $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot X SiO_2 \cdot Y H_2O$. A letra M representa o cátion na estrutura, geralmente do grupo I e II da Tabela Periódica. Para um balanço estrutural da carga, n representa a valência do cátion, X é igual ou maior do que dois porque Al^{3+} não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto (SZOSTAK, 1999).

A estrutura porosa é constituída por redes tridimensionais de cavidades de adsorção. Essa cavidade é aproximadamente esférica com um diâmetro de 11,4 Å. Moléculas podem entrar nesta cavidade através de seis canais, cada uma com uma abertura de 4,2 Å. Essas aberturas são quase circulares na forma (RABO, 1974 e MAIA, 2007).

A célula unitária da zeólita A contém 24 tetraedros, $12AlO_4$ e $12SiO_4$. Quando completamente hidratada, existem 27 moléculas de água. Quando desidratada, a célula unitária constante da zeólita A diminui para aproximadamente 0,02 Å, assim confirmando a natureza muito rígida da estrutura do aluminossilicato (BRECK, 1974).

As unidades secundárias de construção são o anel duplo de 4 tetraedros (D4R), estes apresentam uma cadeia-β, também conhecida como Cavidade Sodalita, com 24 átomos T, seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6. As cavidades sodalita são fundidas por anéis de 4, formando eixos de conexão cúbicos e a α- cavidade com doze anéis de 4 membros, oito anéis de 6 e seis anéis de 8. A estrutura resulta em uma super cavidade com 11,4 Å, cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros (aproximadamente) esféricos com oito oxigênios de 4,1 Å (BRAGA & MORGON, 2007 e MAIA, 2011). Nas Figuras 7 é possível observar as unidades secundárias de construção.

2.7. SÍNTESE DA ZEÓLITA A

Breck (1974) observou a morfologia da conversão da zeólita A através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo envolve a conversão do caulim calcinado (metacaulim) com uma solução de 10% em peso de hidróxido de sódio a 100°C. Amostras foram fotografadas periodicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O material de partida consiste de lâminas de forma irregular empilhadas, acima de 7 microns. Depois de 1 hora de cristalização a mistura contém cubos de 0,5 a 3 micros, os quais, pela análise de Difração de Raios-X, era constituída de cerca de 55 % de zeólita A. Depois de 4 horas o material consiste de cubos aglomerados exteriormente com muita variação no tamanho da partícula (MAIA, 2007).

Mahir (2005) utilizou diferentes massas (1,25; 2,5; 5 e 7,5 g) de caulim calcinado a 600°C durante 2 horas. O metacaulim foi misturado com 25 mL de uma solução de hidróxido de sódio, a uma concentração de 6 N em uma autoclave e mantida a uma temperatura de 105°C por 2 horas. Revelou-se por interpretação de Difração de Raios-X que em todos os produtos, com exceção o de maior massa de metacaulim, a formação de uma mistura de zeólita NaA e hidroxisodalita, sendo a primeira a fase principal. Para a maior massa de metacaulim verificou, somente picos de hidroxisodalita. Em todos os produtos foram detectados outros minerais como muscovita e quartzo devido às impurezas contidas na amostra de caulim.

Kim (2000) investigou o efeito do processo mecânico e químico da caulinita na formação das zeólitas A e X, nesse processo o caulim foi submetido á moagem nos tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos para ocorrer sua ativação. Logo em seguida 3,5 g de cada uma dessas amostras foi misturada com 150 mL de uma solução de NaOH (1,25 M) a 60°C por 24 horas em um banho de água com agitador magnético. Através de Difração de Raios-X observou-se que o padrão do produto da amostra moída por 5 minutos é idêntico ao da caulinita de partida (não ativada), contudo, no produto da amostra moída por 15 minutos, zeólita A começa a cristalizar e as intensidades dos picos aumentam com o progresso da moagem. Sendo que os picos da caulinita quase não aparecem no padrão do produto originado de amostras moídas por 30 min. No entanto no produto de amostras moídas por 120 minutos, as intensidades dos picos da zeólita A diminuem levemente comparadas com a originada de moagem por 60 minutos. Por outro lado, os picos de zeólita X, detectados no padrão do produto de amostras moídas por 15 minutos

aumentam gradualmente com o progresso da moagem. Isto implica que a formação das zeólitas A e X é influenciada pelo estado de ativação da caulinita, em que zeólita A com razão molar Si/Al igual a 1 é formada predominantemente na amostra com baixo grau de ativação, dentro de 60 min. Ao contrário, quando o grau de ativação é aumentado, onde o componente AlO é facilmente dissolvido em solução de NaOH, durante a reação, a formação de zeólita X com razão molar Si/Al de 1:2 é promovida conseqüentemente, devido ao aumento de SiO livre nas partículas moídas.

Jingxi (2005) produziu a zeólita NaA em dois tipos de equipamento para que o tempo de cristalização fosse observado. Um equipamento operava em modo contínuo e o outro em batelada. O gel de síntese foi preparado para ter uma razão molar de mistura de 2,446 Na₂O: 1 Al₂O₃: 1,187 SiO₂: 145 H₂O, a qual ficou em repouso por um período de tempo de 50, 100 e 150 horas. Por meio de Difração de Raios-X, foi observado que no sistema contínuo os produtos obtidos possuíam melhor cristalinidade, para maiores tempos de cristalização. Usando a mesma solução de síntese para o sistema em batelada, o tempo de cristalização foi dez vezes maior que para o sistema contínuo sem agitação. Verificou-se também para o sistema em batelada que quando se aumentou o tempo de repouso da mistura de síntese, o tempo de cristalização foi diminuído.

Maia (2007) sintetizou zeólita A 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. O caulim calcinado (metacaulim) foi a fonte de silício e alumínio utilizadas, uma vez que, a proporção Si/Al desses componentes é igual a da zeólita A, ou seja, uma razão de 1:1.

Para a obtenção do metacaulim, o caulim foi calcinado em um forno tipo mufla. As quantidades de matérias-primas foram calculadas para o caulim, para o metacaulim e para a solução de hidróxido de sódio, resultando em uma mistura reacional com a seguinte composição molar: 1,26 Na₂O: Al₂O₃: 2SiO₂: nH₂O.

Tanto a calcinação do caulim, quanto a síntese da zeólita A foram realizadas em várias temperaturas e em tempos distintos para, que fosse possível observar o processo de cristalização da zeólita A.

Rodrigues (2010) sintetizou zeólita A em um tempo de 24 horas utilizando diferentes temperaturas de síntese (90 °C, 95 °C, 100 °C, 105 °C e 110 °C) a partir de metacaulim, produto

da calcinação do rejeito de cauim, que foi calcinado em duas temperaturas (700 °C e 800 °C). O metacaulim obtido nas duas temperaturas não apresentou diferenças, porém o produto zeolítico era mais cristalino à medida que se aumentava a temperatura de síntese.

A mistura reacional ainda continha, além do metacaulim, água destilada e uma solução aquosa de hidróxido de sódio em uma concentração 5 M.

O produto final apresentava boa cristalinidade e morfologia cúbica, característicos da zeólita A, o que foi confirmado através da Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A cristalinidade inicial do caulim é fundamental para a conversão em zeólita A, assim como a solução de hidróxido de sódio, a temperatura e o tempo de síntese (BRECK, 1974).

2.8. APLICAÇÕES DA ZEÓLITA A

As zeólitas sintéticas foram utilizadas comercialmente pela primeira vez nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina.

Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica;
- i) química inorgânica.

A zeólita A é utilizada em processos de catálise, pois a cavidade interna é grande o suficiente para mudar a estrutura das reações para ocorrer, mas o poro pequeno significa apenas

uma estrutura específica pode entrar na cavidade para a reação, normalmente n-parafinas e olefinas.

A zeólita A, assim como outras zeólitas sintéticas, apresenta considerável capacidade de troca catiônica, têm poucas impurezas e seus poros possuem canais com dimensões definidas (CLIFTON, 1987).

Na produção de detergentes, houve a substituição dos fosfatos (antes utilizados) por zeólitas A. A principal função dos fosfatos é a redução da dureza da água, contudo o uso dessa substância gera danos ao meio ambiente. A grande capacidade de troca catiônica da zeólita A faz dela o substituinte mais indicado, sendo adicionada na forma de pó durante a formulação (HARRIES, 1992).

Zeólitas do tipo A também apresentam potencial para aplicação na área ambiental, mais especificamente como adsorventes. O caulim é um material que naturalmente já possui uma relação Si/Al de 1:1, ou seja, a mesma requerida para síntese da zeólita A. Com a existência de muitos depósitos de caulim no Brasil os estudos sobre o desenvolvimento de processos de síntese da zeólita A a partir de caulins calcinados crescem cada vez mais (LUZ, 1995).

- a) remoção de nitratos contidos em urinas de animais (áreas de criação confinada), visando evitar a contaminação de lençóis freáticos;
- b) remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes mínero-metalúrgicos;
- c) tratamento de esgotos urbanos;
- d) uso em detergentes de lavanderia, em regiões de água dura;
- e) abrandamento de águas industriais e domésticas;
- f) purificação de gases e efluentes industriais (adsorção).

2.9. ZEÓLITA SODALITA

O mineral zeolita tipo sodalita pode ser descrito pela fórmula geral $M_8[ABO_4]_6X_2$, onde M é um cátion monovalente, como Na^+ , Li^+ e Ag^+ . A e B são espécies capazes de formar tetraedros (Al e Si) e X pode ser uma variedade de ânions mono e divalentes (JOHNSON *et*

*al.*1999). A estrutura está baseada em uma cadeia octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al ligado tridimensionalmente (ENGELHARDT *et al.* 1992).

A estrutura da sodalita, bem como seu sistema de canais está em evidência na Figura 9.

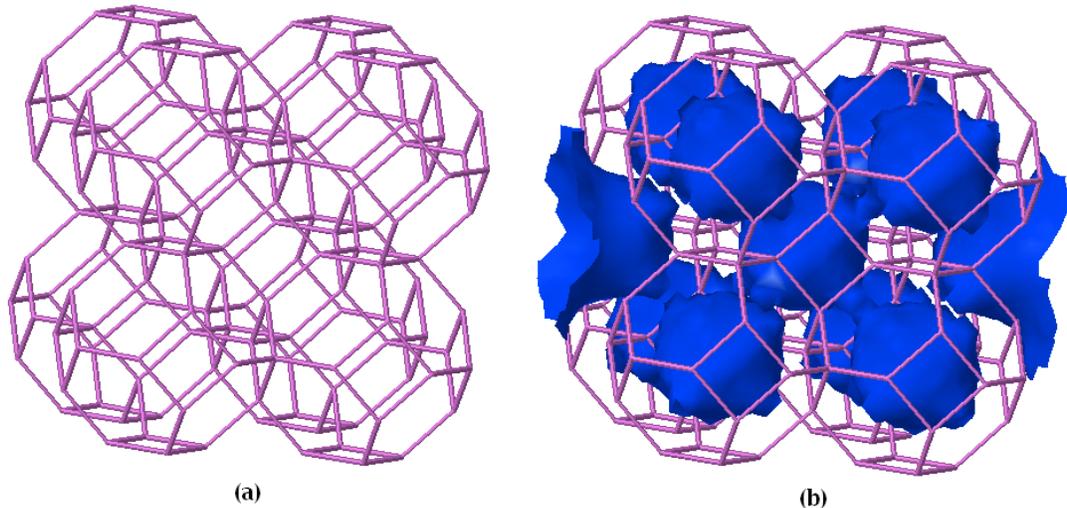


Figura 9: (a) Estrutura da sodalita e (b) Estrutura da sodalita com seu sistema de canais.
Fonte: (http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d.php, acessado em 24 de outubro de 2012).

A sodalita mais conhecida e caracterizada é aquela onde o ânion monovalente está no centro da cadeia- β coordenado por íons sódio, formando aglomerados tetraédricos M_4X na cadeia- β (BRECK, 1974). A sodalita natural com cloreto, cristaliza no sistema cúbico, $a_0=0,887$ nm, grupo espacial $P\bar{4}3n$ com uma composição de célula unitária de $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$; na qual os oito sódios são estruturalmente equivalentes e o cloreto está no centro do octaedro truncado. Sodalitas que possuem ânions hidróxido para estabilizar cargas estruturais são denominadas de hidroxisodalitas, $Na_6(AlSiO_4)_6 \cdot 8H_2O$, mas possuem a mesma estrutura da sodalita com ordenamento cadeias- β e tamanho de poro de 0,28 nm (OCANTO *et al.* 2005).

Embora a metacaulinita ofereça uma estrutura que a torna mais reativa que a caulinita na síntese de zeólitas, na preparação das muitas variedades de sodalita, muitos pesquisadores optaram pela caulinita (BRECK 1974, BARRER 1978, ENGELHARDT *et al.* 1992, BUHL *et al.* 1997, SMITH *et al.* 2008). Outros como Benharrats *et al.* (2003) e Kallai & Lapidés (2007), ao utilizar essas duas fontes de átomos de Si e Al, constataram que a sodalita é mais facilmente formada através da caulinita e zeólita A cristaliza-se com mais facilidade a partir de

metacaulinita. Como essas duas zeólitas são fases metaestáveis, partindo-se de metacaulinita, sodalita cristaliza após a zeólita A (MAIA, 2011).

Deve-se destacar que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim, 8 tipos de caulins de diferentes localidades foram utilizados na síntese de zeólitas, e em todos os produtos foi verificada somente a síntese da hidroxisodalita (KALLAI & LAPIDES, 2007). Assim, ao reagir a caulinita com uma solução de NaOH de suficiente concentração, o produto obtido foi hidroxisodalita, sem nenhuma diferença significativa entre as amostras, independente do tipo de caulinita utilizada. Entretanto, nos experimentos em que as diferentes metacaulinitas derivadas das 8 caulinitas foram utilizadas na síntese, foram verificados diferentes produtos nos vários tempos de cristalização estudados (MAIA, 2011).

A zeólita sodalita é conhecida por ser um produto formado, de maneira involuntária, no processo Bayer (processo de transformação da bauxita em alumina). Muitas vezes, ela é descartada juntamente com o rejeito do processo conhecido como lama vermelha, o que corresponde a aspectos positivos e/ou negativos, pelo fato de que na sua estrutura são inseridas impurezas, contidas no licor, que são prejudiciais para o processo, mas por outro lado, a perda de sódio é um dos maiores custos nesse processo (SMITH *et al.* 2008 Apud MAIA, 2011).

2.10. ZEÓLITA 5A

A troca iônica é uma propriedade característica revelada pela maioria das peneiras moleculares e ocorre pela substituição de um cátion por outro de diferente carga no interior de uma estrutura cristalina (MAIA, 2011).

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

O processo de troca iônica mostrou-se como uma simples alternativa para modificar a estabilidade, o comportamento em adsorção, a seletividade e a capacidade catalítica e outras propriedades das zeólitas (MAIA, 2011).

As zeólitas possuem espaços intracristalinos, nos quais, pode ocorrer a transferência de matéria, a qual é limitada pelo diâmetro dos poros (RIGO *et al.* 2009), ou seja, em processos de adsorção, que utilizam zeólitas como adsorventes, o que determina qual zeólita ser utilizada para um determinado adsorbato é o tamanho de seu poro. Os poros de uma zeólita podem ser modificados seguindo estratégias variadas (modificação pós-síntese, substituição isomórfica, troca iônica, etc.) de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade (SANTOS 2011).

Maia (2007) mostrou que tamanho efetivo dos poros da zeólita A podem ser modificado pela troca de íons 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 a zeólita é a 5A (SANTOS, 2011).

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 dos íons de sódio existentes na estrutura da zeólita A (BARRER, 1978).

A Figura 10 mostra o processo de troca iônica de uma zeólita 4A para 5A, onde os íons sódio da zeólita A dão lugar aos íons de cálcio que são característicos da zeólita 5A.

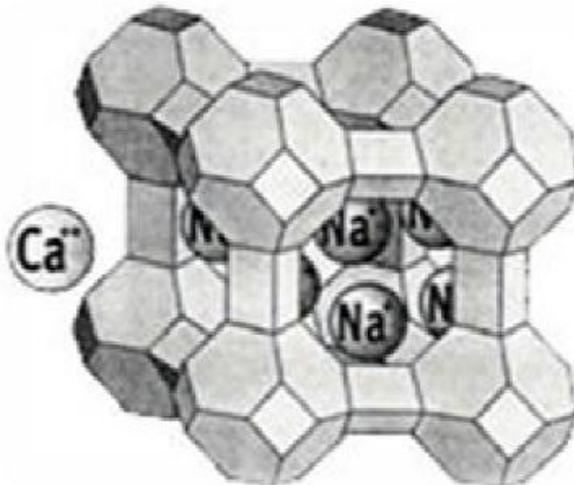


Figura 10: Processo de troca iônica.

Fonte: Adaptado de www.molecularsieve.org 2010 Apud Santos 2011.

A troca iônica é uma propriedade que permite a mobilidade dos cátions de compensação e a 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 outra espécie iônica. Em contraste, a adsorção pode ser de um eletrólito ou não eletrólito e a quantidade extraída da solução ocorrem 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 (SANTOS, 2011).

A zeólita 5A é utilizada comercialmente na secagem de ar, na refinação de petróleo e de gás natural, possui fórmula química $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21.43}$ e foi obtida pela primeira vez por Breck (1974), seguido por Barrer (1978).

Segundo Barrer (1978) a propriedade de peneiramento molecular da zeólita pode ser profundamente modificada pela troca catiônica. Breck (1974) observou o mesmo para zeólita A, nas fases KA, NaA e CaA e para zeólita X, nas fases NaX e CaX.

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 . Silva (1998) utilizou a troca iônica para modificar zeólita A sódica (4A), obtendo zeólita 5A na forma cálcica para a separação de frutose e a partir de seus experimentos verificou que a zeólita 5A aumentou a capacidade de adsorção de frutose em relação à zeólita de partida, além de ter aumentado a sua área superficial.

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

Santos (2011) sintetizou zeólita A em sistema estático e com agitação a partir de caulim calcinado e modificou a estrutura do produto obtido através de troca iônica em um sistema com agitação, adotando as seguintes condições: 100 gramas de zeólita A foram misturados a 500 mL de solução de CaCl_2 . A mistura reacional foi agitada durante 8 horas a uma temperatura de 70°C . Foram retiradas amostras do sistema a cada $\frac{1}{2}$ hora para o estudo da cinética de formação da zeólita 5A e ao final do processo os produtos zeolíticos foram lavados com água destilada e em seguida submetidos à secagem em estufa.

A Tabela 2 apresenta as diferenças cristalográficas entre a zeólita 4A e a zeólita 5A obtida por Santos (2011). É feita uma comparação entre as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF das zeólitas 4A e 5A dos produtos sintetizados.

Tabela 2: Comparação entre as fichas PDF da zeólita 4A e da zeólita 5A.

Características	Zeólita 4A	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 (10^6pm^3)	14801,41	1833,77

Fonte: SANTOS, 2011.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CAULIM

O material utilizado no presente trabalho como fonte de silício e alumínio constitui-se no produto chamado de caulim de enchimento, utiliz, proveniente do processo de beneficiamento do caulim produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará.

Em seu site (<http://www.imerysnopara.com.br/caulim/caulim.html>), a IRCC disponibiliza informações a respeito do caulim e o classifica como um material formado basicamente pela caulinita e possui cor branca devido ao baixo teor de ferro. Ele faz parte do dia a dia de todo mundo e quase ninguém percebe. Trata-se de um mineral argiloso branco, não inflamável, não tóxico e que não apresenta reatividade química. Ele é empregado na fabricação de papéis especiais que apresentam alto brilho e lisura, melhorando a impressão e a escrita. Também é usado na fabricação de cerâmicas, porcelanas, cosméticos, materiais de higiene, filtros catalisadores para controle de poluição em automóveis, plásticos, borrachas entre outros produtos (IRCC, 2012. Acessado em 25 de outubro de 2012).

3.2. CAULIM CALCINADO (METACAULIM)

O caulim foi submetido a um processo de calcinação em vasos de argila, realizado em forno tipo mufla (Quimis) na temperatura de 600°C por 2 horas no patamar de queima para a completa desidroxilação do material, sendo esta confirmada através da perda de massa e por Difração de Raios X.

O processo de calcinação do caulim é mostrado na Figura 11.

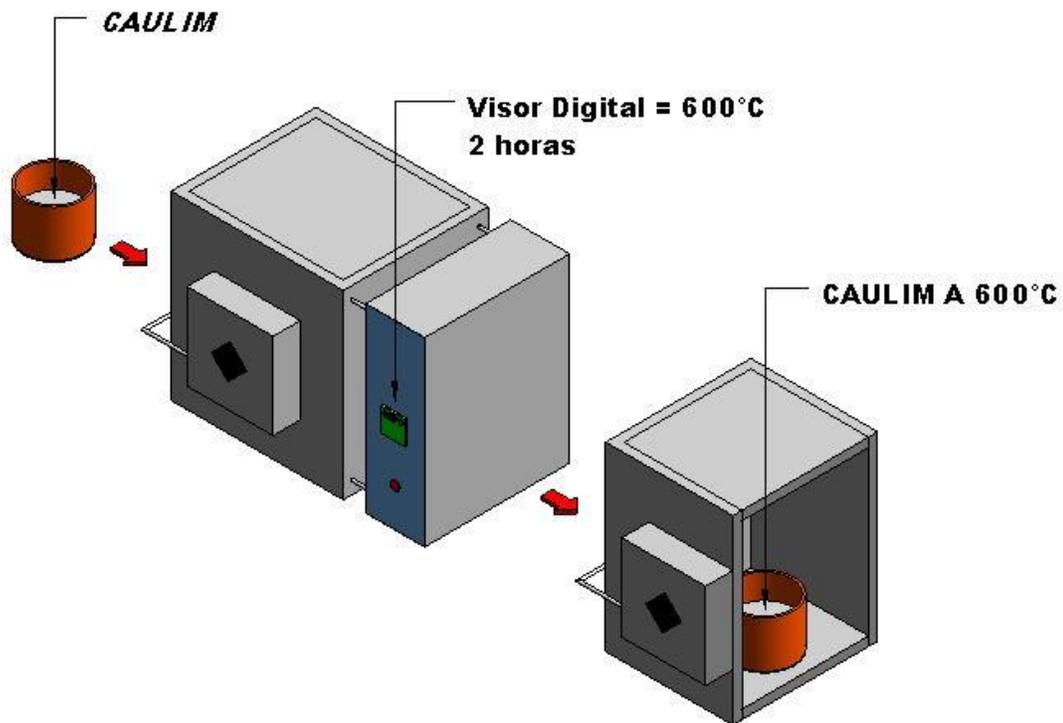


Figura 11: Fluxograma do processo de calcinação do caulim em metacaulim.

3.3. SOLUÇÃO HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NAOH)

A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará a uma concentração de 5 Molar utilizando-se hidróxido de sódio PA (comercializado pela Casa da Química Industrial e Comércio Ltda) e água destilada.

3.4. MÉTODO DE SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

As condições adotadas para o método de síntese da zeólita A, a qual possui a seguinte fórmula óxida: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ são uma continuação nos estudos realizados por

Rodrigues (2010), o qual sintetizou a zeólita A com elevado grau de pureza, utilizando como matéria-prima de partida metacaulim, hidróxido de sódio e água destilada.

O processo de síntese desenvolvido por Rodrigues (2010) que utilizou a seguinte composição molar: $1,26 Na_2O: Al_2O_3: 2SiO_2: nH_2O$, foi realizado em autoclave com volume de aproximadamente $323,96 \text{ cm}^3$, a qual foi submetida a aquecimento a várias temperaturas (90°C , 95°C , 100°C , 105°C e 110°C) estaticamente, em uma estufa, por um período de 24 horas, após o qual, a autoclave foi retirada da mesma, e resfriada em água corrente até atingir a temperatura ambiente.

Após a auto clagem e resfriamento realizou-se o processo de separação por filtração da zeólita A, onde foi obtida a zeólita (fase sólida) e uma solução límpida de NaOH e água, a qual continha o restante do hidróxido de sódio empregado em excesso e não reagido, a qual era descartada no processo.

O método utilizado para a síntese das zeólitas utilizou quatro composições molares para a seguinte relação: $Na_2O: Al_2O_3: 2SiO_2: nH_2O$ na mistura reacional para a obtenção do material zeolítico, com o objetivo de sintetizar a zeólita A na temperatura de 110°C , com variação na quantidade de sódio e no tempo de síntese. Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata. A temperatura de 110°C foi determinada com base nos experimentos de Rodrigues (2010), que apresenta este valor como próprio para a formação da zeólita A.

Em autoclaves com volumes aproximados de $47,89 \text{ cm}^3$, mostrada na Figura 12, adicionou-se 1,75 g de metacaulim, diferentes volumes da solução de NaOH 5 M (5,2 mL, 5,6 mL, 5,8 mL e 6,0 mL), mais 20 mL de água destilada, mistura essa que fornece as proporções molares da fórmula acima. A mistura foi introduzida na autoclave e vedada hermeticamente, sendo submetido a aquecimento em uma estufa para esterilização e secagem (Medicate MD 1.3) na temperatura de 110°C por tempos diferentes (10 horas, 12 horas, 14 horas, 16 horas, 18 horas e 20 horas). Posteriormente foi resfriada sob água corrente até atingir a temperatura ambiente.

Após resfriamento, a Zeólita A passou pelo processo de filtração utilizando erlenmeyers, funis e papel de filtro. A mesma foi submetida à lavagem com aproximadamente 800 mL de água destilada para que o pH torne -se neutro.

Terminada a etapa de obtenção ou síntese da zeólita A em diversas temperaturas, as mesmas foram submetidas à caracterização por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Granulométrica

e Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA e TG). A nomenclatura dos produtos de síntese foi realizada de acordo com as condições de síntese, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclatura das zeólitas sintetizadas.

Relação Al/Na	Tempo de Reação (h)	Zeólita A
0,57	10	ZA-0,57-10
0,57	12	ZA-0,57-12
0,57	14	ZA-0,57-14
0,57	16	ZA-0,57-16
0,57	18	ZA-0,57-18
0,57	20	ZA-0,57-20
0,53	10	ZA-0,53-10
0,53	12	ZA-0,53-12
0,53	14	ZA-0,53-14
0,53	16	ZA-0,53-16
0,53	18	ZA-0,53-18
0,53	20	ZA-0,53-20
0,51	10	ZA-0,51-10
0,51	12	ZA-0,51-12
0,51	14	ZA-0,51-14
0,51	16	ZA-0,51-16
0,51	18	ZA-0,51-18
0,51	20	ZA-0,51-20
0,50	10	ZA-0,50-10
0,50	12	ZA-0,50-12
0,50	14	ZA-0,50-14
0,50	16	ZA-0,50-16
0,50	18	ZA-0,50-18
0,50	20	ZA-0,50-20



Figura 12: Autoclave usada na síntese das zeólitas.

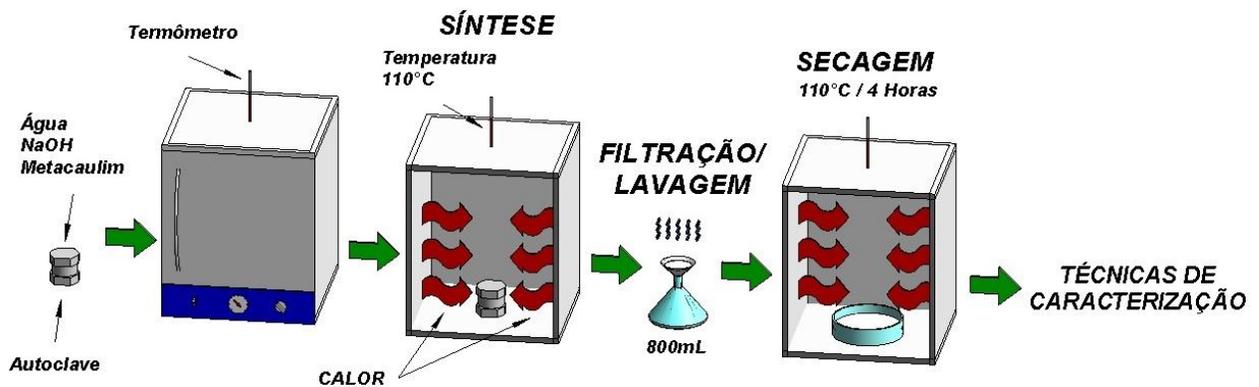


Figura 13: Fluxograma do processo de produção do material zeolítico.

3.5. SOLUÇÃO DE CLORETO DE CÁLCIO (CaCl_2)

A solução aquosa de cloreto de cálcio foi preparada no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Adotou-se a metodologia de Santos (2011) que utilizou uma concentração de 2,6 mols/L (2,6 N) utilizando-se cloreto de cálcio dihidratado P.A. comercializado por Vetec Química Fina Ltda com pureza de 74 - 78% e água destilada.

Em um cadinho de porcelana foi depositado 250g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e em seguida esse material foi submetido a calcinação em mufla a 200°C para a sua completa desidratação por um período de 24 horas.

Após o resfriamento em dessecador foi pesado 195g do cloreto de cálcio seco em um Becker de vidro. Em uma capela de exaustão de gases, adicionou-se aproximadamente 200 ml de água destilada 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 destilada até o menisco, agitou-se o balão para completa homogeneização.

3.5. TROCA IÔNICA (SÍNTESE DA ZEÓLITA 5A)

O processo de troca iônica para obtenção de zeólita 5A, $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21.43}$, a partir da zeólita 4A, foi utilizado o mesmo sistema usado para síntese estática de zeólita A. Foram depositados em autoclaves (Figura 12) 1g do produto zeolítico (zeólita A) sintetizada no sistema estático e em seguida, adicionou-se 30 ml da solução de CaCl_2 . Os reatores foram fechados e levados ao interior de uma estufa por 24, 36 e 48 horas na temperatura de 95°C para que ocorresse a troca iônica. Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata.

O produto obtido foi submetido à lavagem e filtração com água destilada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 110°C por 6 horas e, em seguida o material zeolítico foi analisado e caracterizado por difração de raios-X.

3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTO DA SÍNTESE

3.6.1. Espectrometria De Fluorescência De Raios X

As determinações da composição química das amostras de caulim foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando espectrômetro WDS seqüencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANalytical*, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

As amostras foram analisadas no seguinte modo de preparação: Disco Fundido: 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000°C por 10 min.

As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do “software” *SuperQ Manager* da *PANalytical*.

3.6.2. Difração de Raios X (DRX)

Na identificação mineralógica dos materiais de partida, do metacaulim e do produto de síntese, foi utilizado um Difratorômetro de Raios-X modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60) da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de Raios X cerâmico, de ânodo de Cu ($K_{\alpha 1}=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro K_{β} de Ni. O detector utilizado foi o *X'Celerator*, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanninge* com um *active length* de $2,122^{\circ}$. Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de 5° a $75^{\circ} 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA, tamanho do passo: $0,02^{\circ} 2\theta$ e tempo/passos: 5s, fenda divergente de $1/2^{\circ}$ e anti espalhamento de 1° ; Máscara de 10 mm, movimento da amostra: *Spinning*, com 1 rotação/s.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências, UFPA. A aquisição dos dados foi realizada com software *X Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com software *X Pert High Score* versão 2.1b, também da *PANalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.6.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG)

As análises térmica diferencial e termogravimétrica foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do IG/UFPA. As curvas de decomposição térmica do Caulim de enchimento e das amostras das zeólitas, foram obtidas no equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de platina (87%)/ródio (13%), cadinho de alumina para peso das amostras em torno de 10 mg, trabalhando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C , com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Estas técnicas de termo análises têm como objetivo medir as temperaturas em que a amostra sofre alteração física ou química, como perda de massa, perda de água de cristalização ou transformação de fase, quando é aquecida ou resfriada. Na DTA medem-se os gradientes de temperatura entre a amostra e um material de referência termicamente inerte, em função da temperatura da amostra. Quando a reação exige calor (reação endotérmica) ou perde calor (reação exotérmica), a curva desvia para um lado ou outro da linha zero. Convencionalmente, uma reação endotérmica é gravada com desvio para baixo da linha zero. A amostra permanece mais fria (através do uso do calor fornecido como calor de reação) ou fica mais quente (através do calor liberado por uma reação exotérmica) do que o material inerte de referência. O potencial é medido nas extremidades livres das ligações diferenciais dos termopares, e o desvio da linha zero na curva de DTA é então obtido. Na TG mede-se diretamente a perda de massa da amostra, em função da temperatura em que a amostra está sendo submetida.

3.6.4. Análise Granulométrica

Para a realização da análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da *Fritsch GmbH* do Instituto de Geociências da UFPA, com o auxílio do “software” *MaScontrol* também da *Fritsch GmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica do caulim e do metacaulim.

3.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudar a microestrutura, foram realizadas as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura. Partes das análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss (modelo LEO 1430) para a amostra do Caulim da Imerys Rio Capim Caulim S/A, do metacaulim e do produto zeolítico.

As outras amostras sintetizadas da zeólita A, nos diferentes tempos de síntese, foram analisadas no Laboratório do Museu Paraense Emílio Goeldi. Essas amostras foram metalizadas com ouro, utilizando-se um metalizador EMITECH K550. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de

$2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30", resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro, através de fita adesiva de carbono.

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20 kV, e registradas em alta resolução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X) DO CAULIM

A caulinita possui a seguinte fórmula química: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que corresponde, em termos, de proporções de massas em óxidos, a de 39,95% de Al_2O_3 , 46,51% de SiO_2 e 13,95% de H_2O . Essas composições são estimativas, ou seja, variam dependendo do tipo de caulim e também de impurezas presente nesse material (SANTOS, 1989).

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim de enchimento utilizado nesse trabalho.

Tabela 4: Composição Química do caulim.

Óxidos	Concentração (%)	Valores Teóricos (%)
Al_2O_3	37,32	39,95
Fe_2O_3	0,53	-
Na_2O	0,19	-
P_2O_5	0,10	-
SiO_2	47,08	46,51
TiO_2	0,42	-
Perda ao Fogo	14,36	13,95
Total	100	100

A comparação entre os valores do caulim de enchimento em relação aos valores teóricos do caulim, mostrou que os teores de SiO_2 e Al_2O_3 apresentam pequenas diferenças, as quais acontecem devido às impurezas presentes no caulim. Os resultados dos teores de SiO_2 (47,08 %), Al_2O_3 (37,32 %) e perda ao fogo (14,36 %) estão muito próximos do teórico apresentado pela caulinita, indicando que esse material é essencialmente constituído pelo argilomineral caulinita e apresenta apenas 1,24 % de impurezas.

Na quantidade de sílica está incluso o quartzo presente no material, observando-se 0,57 % a mais que o teórico da caulinita, o mesmo, será detectado pela difração de raios X.

Em relação ao teor de Al_2O_3 , observa-se que este valor está 2,63 % abaixo do teórico da caulinita. Já no que se refere à perda ao fogo os valores são aproximados.

Através da análise química, pode ser constatado que o material apresenta apenas 1,24 % de impurezas, com as principais impurezas sendo 0,53 % de Fe_2O_3 , 0,42 % de TiO_2 e 0,19 % de Na_2O .

O percentual (0,53%) de óxido de ferro não foi identificado pela difração de raios X, isso pode ser atribuído a vários fatores, entre os quais se destacam a existência de um composto de ferro não cristalino, ou baixa concentração dos minerais ferrosos (hematita e goetita), o que provavelmente impossibilitou sua identificação na análise de difração de raios X.

Quanto ao teor de TiO_2 (0,42 %), mesmo estando em baixa concentração, indica que o mesmo está bem cristalizado e está presente na amostra que foi analisada na forma de anatásio.

4.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO CAULIM

A Figura 14 apresenta as curvas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim de enchimento. A perda de massa é de aproximadamente de 14 %. O primeiro pico é endotérmico por volta de 534 °C é gerado pela desidroxilação da caulinita na qual é gerando um composto amorfo denominado de metacaulim. O segundo pico presente é exotérmico e encontra-se a 992°C, característico de uma reação de cristalização.

O pico exotérmico indica que está havendo liberação de energia, então se pode dizer que está ocorrendo um rearranjo estrutural, referente à cristalização de mullita ou a um espinélio alumínio-silício (SANTOS, 1989).

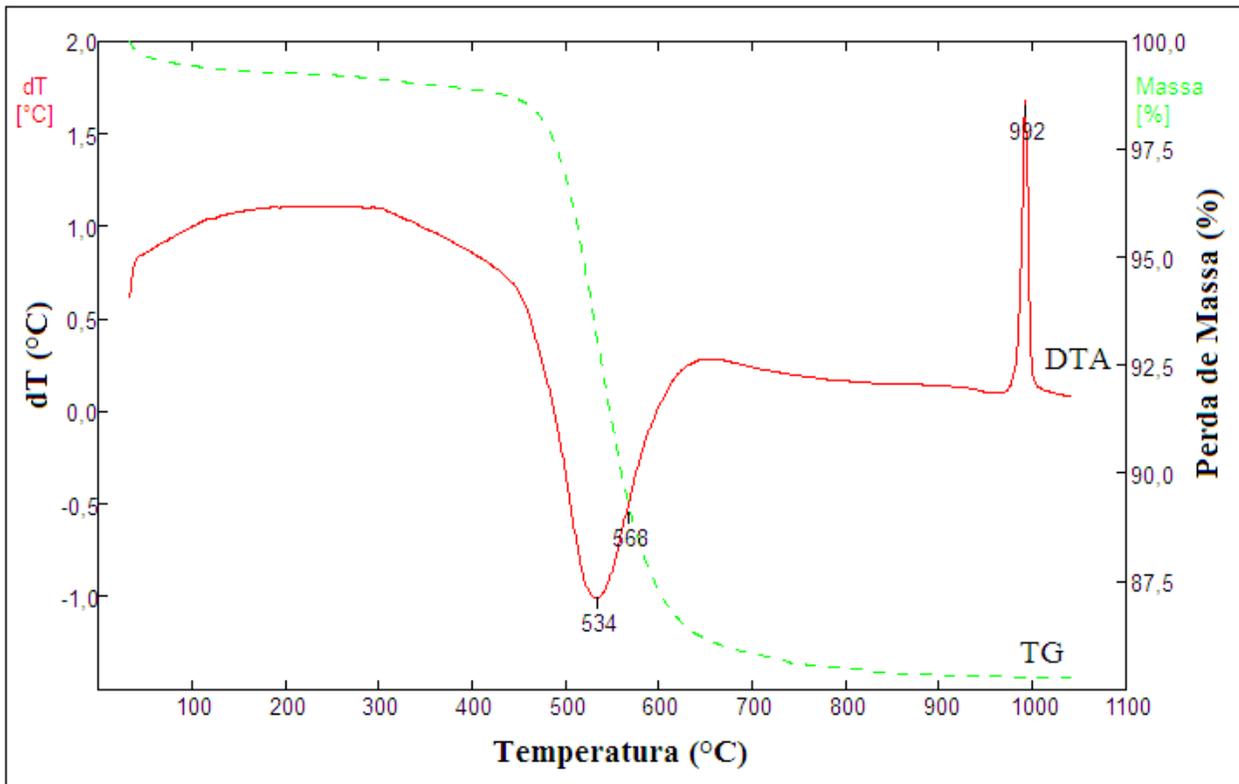


Figura 14: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim.

4.3. GRANULOMETRIA DO CAULIM E DO METACAULIM

Santos (1989), apresenta relações que diferenciam o caulim para cobertura de papel do caulim de enchimento. Os caulins constituídos essencialmente por caulinita que apresente alvura acima de 80 %, teor de partículas de diâmetro equivalente inferior a 2 μm acima de 70 % e resíduo nulo em peneira ABNT 200 abaixo de 0,007 % poderão ser classificados como caulins típicos para ensaios de caulim de cobertura.

Caulins que apresentam valores para essas características abaixo dos valores especificados no parágrafo anterior são classificados como caulim de enchimento e dispensam outros ensaios, sendo destinados apenas para o uso como enchimento para papel.

O caulim de enchimento é oriundo do processo de delaminação, o qual utiliza areia ou partículas poliméricas.

Para que se tenha um parâmetro de comparação nos resultados são considerados caulins de cobertura aqueles que apresentarem de 75 % a 95 % de suas partículas abaixo de 2 μm e caulim de enchimento os quais estiverem dentro da faixa de 20 % a 65 % abaixo desse índice.

A Figura 15 expõe a análise granulométrica do caulim e mostra que o passante acumulado apresenta uma relação de aproximadamente 30 % abaixo de 2 μm , o que caracteriza o caulim utilizado nas sínteses das zeólitas desse trabalho como caulim de enchimento.

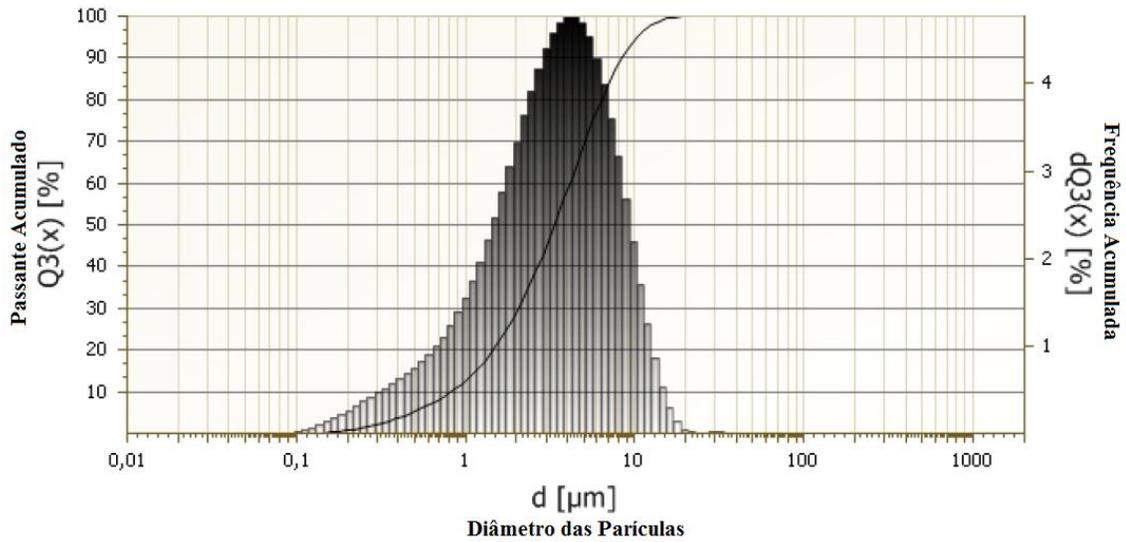


Figura 15: Análise granulométrica do caulim.

A Figura 16 apresenta a análise granulométrica do metacaulim. Observa-se que há uma diminuição na quantidade de partículas na faixa de 0,1 μm a 1 μm aproximadamente, o que pode ser explicado pelo processo de calcinação do caulim, ou seja, durante a transformação da caulinita em metacaulinita houve uma aglomeração das partículas menores em função da sinterização que houve no processo.

Os valores de d_{10} , d_{50} e d_{90} na Figura 15, ou seja, na análise granulométrica do caulim, são aproximadamente: $d_{10} = 0,8$; $d_{50} = 4$ e $d_{90} = 8$, quando comparados aos valores obtidos na Figura 16 (análise granulométrica do caulim calcinado), que são aproximadamente: $d_{10} = 2,8$; $d_{50} = 5$ e $d_{90} = 11$ caracterizam a sinterização que ocorreu durante a calcinação, o que deixou as partículas mais aglomeradas.

Em virtude das partículas do metacaulim estarem mais aglomeradas em relação ao observado no caulim de enchimento a curva característica da análise de granulometria do

metacaulim apresentou um deslocamento para a direita em comparação com a curva da análise do caulim comprovando o que foi discutido nos parágrafos acima.

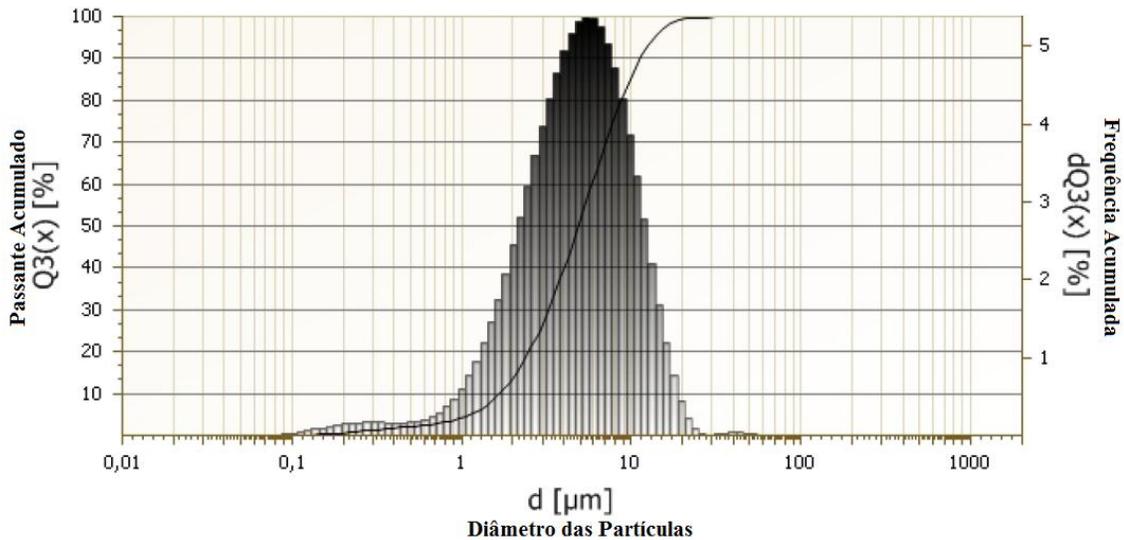


Figura 16: Análise granulométrica do metacaulim.

4.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CAULIM E DO METACALIM

O difratograma do caulim de enchimento é apresentado na Figura 17. Assim como na análise da composição química, a difração de raios X mostrou que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, com a presença dos seus dois picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å, conforme a ficha PDF 14-0164. Esse material, também, apresenta picos de quartzo (PDF 05-0490) com seus picos principais: 4,26 Å de menores intensidades comparados aos principais da caulinita.

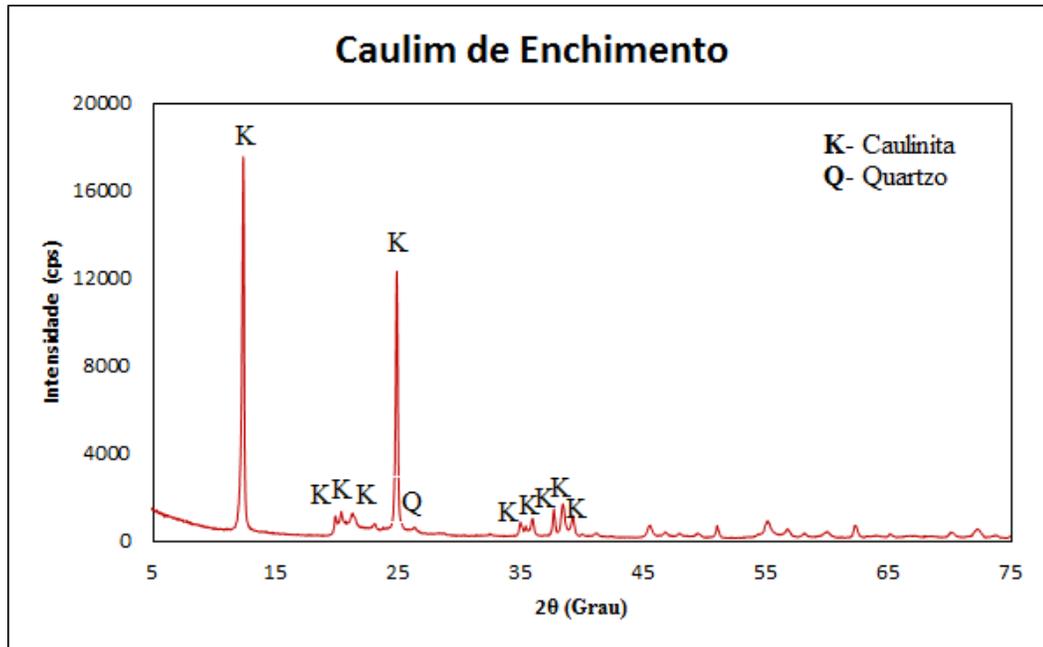


Figura 17: Difração de raios X do caolim.

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X do metacaolim, produto da calcinação do caolim, pode-se observar a transformação da caulinita em metacaulinita, ocasionada pelo completo rompimento da sua estrutura. Ainda são detectados picos de quartzo para o tempo utilizado na calcinação.

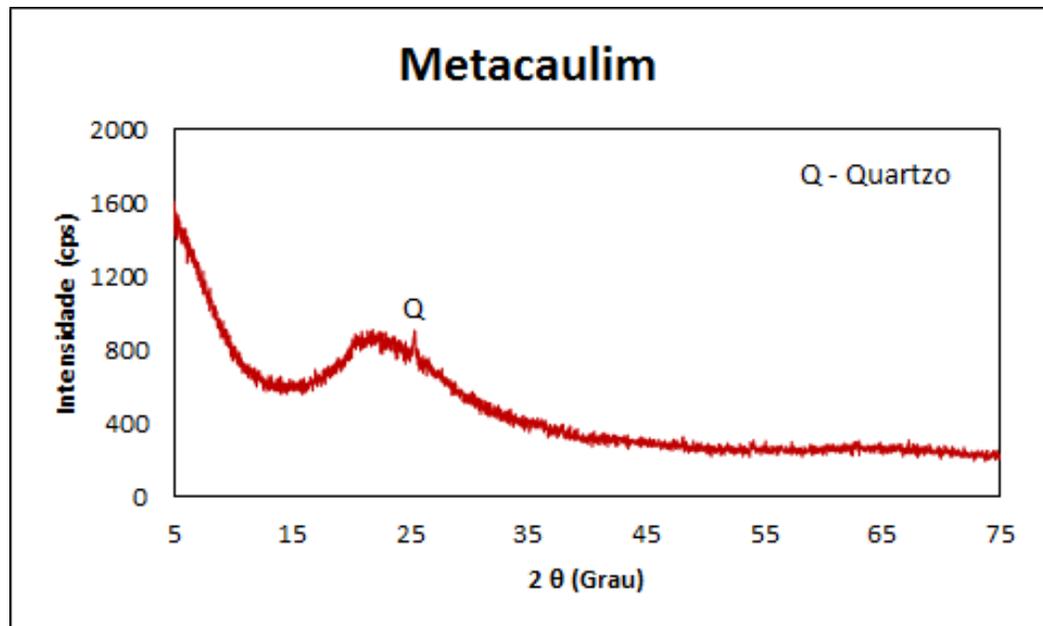


Figura 18: Difração de raios X do metacaolim.

Teoricamente a caulinita teria sua estrutura totalmente destruída na temperatura aproximada de 550 °C transformando-se na fase não cristalina, ou seja, em um material amorfo, denominado de metacaulinita, mas é preciso levar em consideração as variáveis como tempo e quantidade de material exposto ao calor. Para a síntese realizada nesse trabalho foi utilizado o metacaulim calcinado a 600°C por 2 horas, devido constituir-se de um material que sofreu total transformação para metacaulinita.

4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAULIM E DO CAULIM CALCINADO

A microscopia eletrônicas de varredura do caulim de enchimento da Imerys Rio Capim Caulim S/A são apresentadas na Figura 19, mostra que a caulinita apresenta uma morfologia pseudo-hexagonal. Deve-se enfatizar também o empilhamento dessas partículas, de baixa espessura e tamanhos diversificados, diferentes dos aglomerados de partículas denominados de *booklets* ou sanfonas encontradas no caulim. O formato de sanfona do rejeito do caulim deve-se ao processo de delaminação, ao qual o rejeito de caulim foi submetido, logo após o processo de centrifugação (MORAES, 2010).

Santos (1989), diz que a ocorrência desses livros (*booklets*) é pouco frequente em comparação com a grande quantidade de placas isoladas de caulinita de dimensões microscópicas ou coloidais.

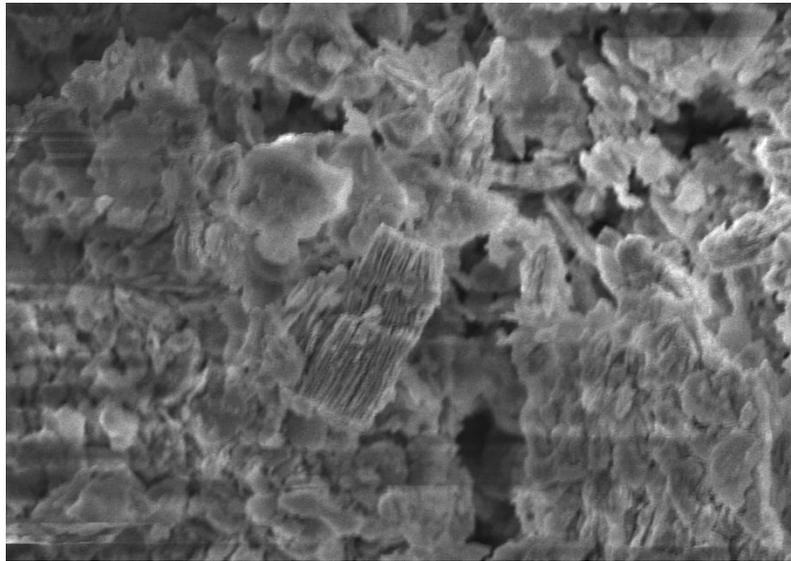


Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura do caulim de enchimento.

A microscopia eletrônica de varredura do metacaulim, obtido a partir da calcinação do caulim de enchimento a 600 °C por 2 horas é apresentada na Figura 20. A morfologia do metacaulim, assim como do caulim, é pseudo-hexagonal com partículas bastante aglomeradas.

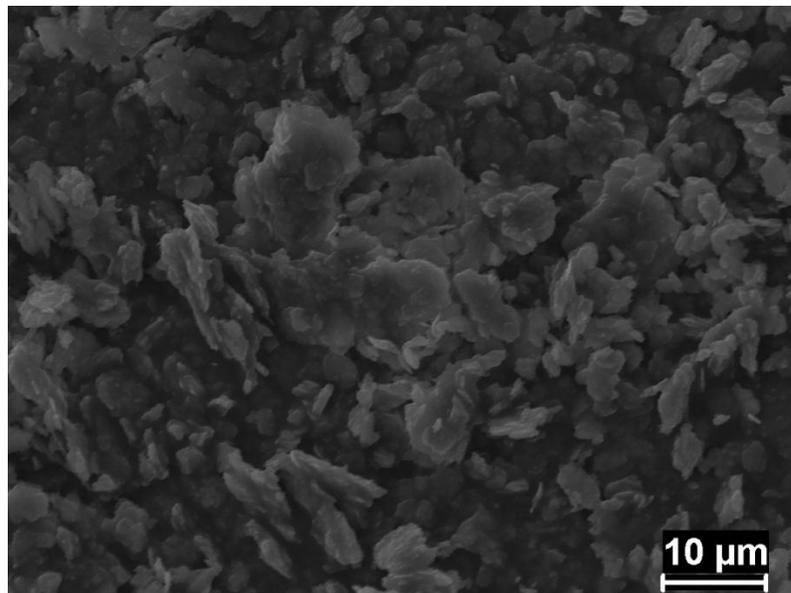


Figura 20: Microscopia eletrônica de varredura do metacaulim.

4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DA ZEÓLITA A

A Figura 21 mostra as curvas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da zeólita A. Há dois picos endotérmicos, nas temperaturas de 180 °C e 400 °C que estão relacionados à eliminação da água do interior da cavidade da zeólita. Nessas mesmas temperaturas, a análise termogravimétrica revelou uma perda de massa devido à desidratação. Essa perda de massa teve início a 50 °C e foi quase completa a 400 °C. Esses resultados estão de acordo com os encontrados para a zeólita A (MAIA *et al.* 2007). Também são observados dois picos exotérmicos em 850 °C e 950 °C, característicos da transformação da fase zeolítica em outras fases mineralógicas. Os picos exotérmicos são comuns em zeólitas, o primeiro pico está associado ao colapso da estrutura cristalina para uma fase amorfa e o segundo geralmente é resultado da recristalização para uma nova fase (RABO, 1974).

Na análise termogravimétrica observou-se uma perda de massa total no aquecimento a 1000 °C, em torno de 18 %, causada pelo aumento gradual da desidratação.

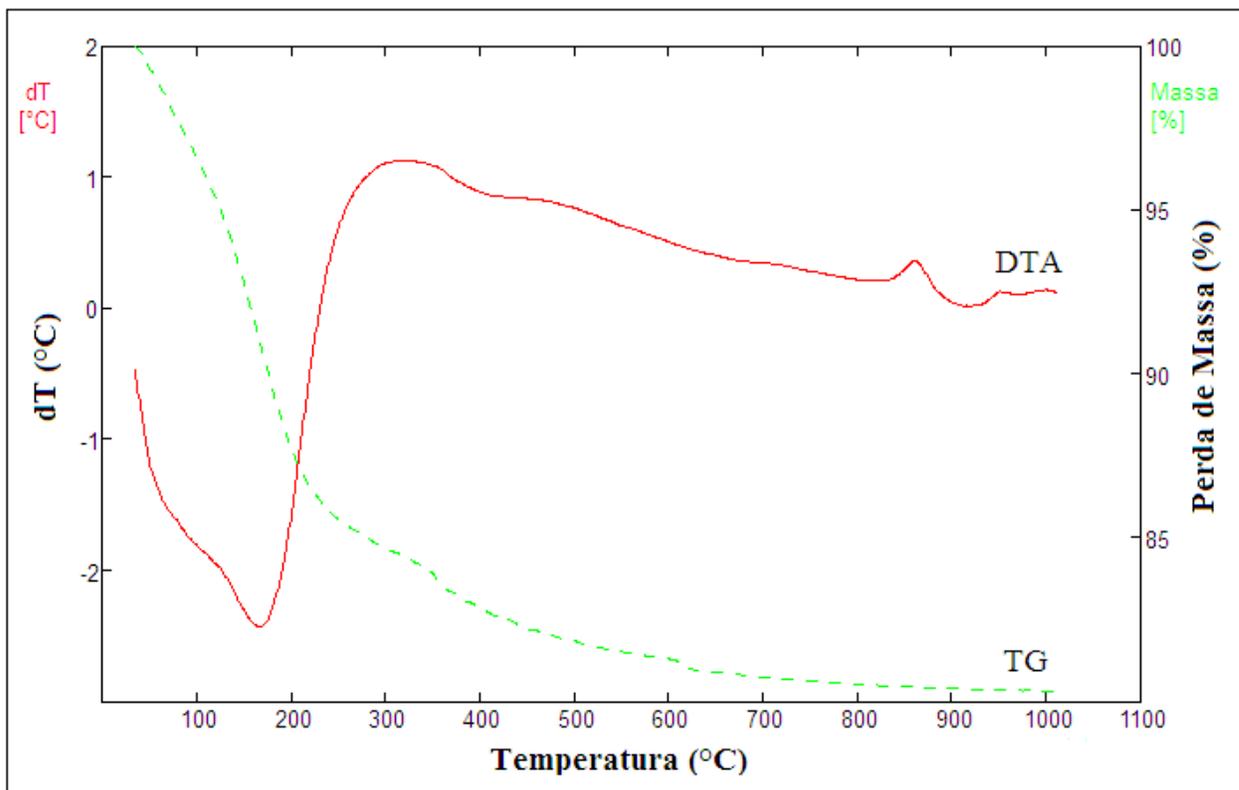


Figura 21: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da zeólita A.

4.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO MATERIAL ZEOLÍTICO SINTETIZADO (ZEÓLITA A)

Os difratogramas das zeólitas A sintetizadas na temperatura de 110 °C são mostrados nas Figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27. Estes demonstram que o tempo de síntese e a quantidade de sódio influenciam na formação dos cristais, assim como, na formação de outra fase zeolítica, a hidroxisodalita. Ou seja, foram estudados cinco tempos de síntese e quatro quantidades de sódio com a mesma temperatura para a síntese das zeólitas. Em todas as condições ocorreu a síntese hidrotermal como esperado e os difratogramas de raios X revelaram diferenças em relação ao produto final (zeólita).

É importante destacar que mesmo com cada condição possuindo difratogramas relativamente diferentes, trata-se do mesmo produto, que é a zeólita A, as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA e a diferença é como já explanada anteriormente, devido a presença de sodalita em meio ao material zeolítico.

Na Figura 22 estão presentes os difratogramas de raios X das zeólitas A sintetizadas com o tempo de 10 horas e com as quatro concentrações de sódio utilizadas nos ensaios experimentais.

A questão a ser discutida é a influência das diferentes concentrações de sódio no material produzido. Mesmo não possuindo diferenças significativas a tendência é que quanto maior a concentração de sódio presente na síntese, mais propício será a formação da fase sodalita. Sendo assim, pode-se dizer que a síntese com condições de tempo igual a 10 horas e relação Al/Na igual a 0,57 (quantidade de sódio igual 5,2 mL) apresentou o difratograma com picos intensos e bem delineados, ou seja, a formação da zeólita A com quase nenhuma presença de sodalita.

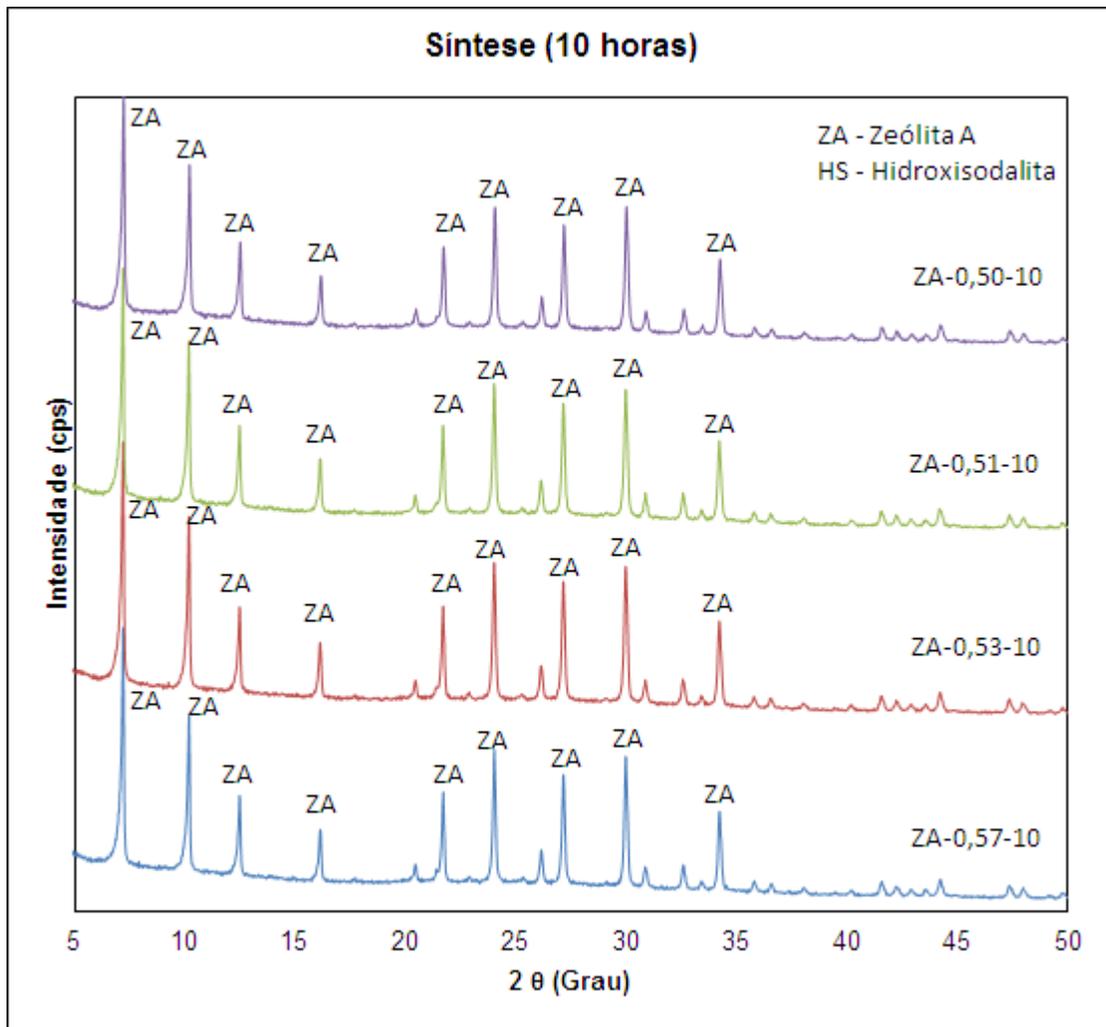


Figura 22: Difratoogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 10 horas.

Para as zeólitas sintetizadas no tempo de 12 horas, pode-se dizer que se trata do mesmo produto, que é a zeólita A, as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA, no entanto com o aumento do tempo de síntese há um aumento das condições da formação da sodalita, principalmente quando associa-se ao fator quantidade de sódio, ou seja, a condição de 12 horas e 6,0 mL de NaOH, ou seja, a relação Al/Na igual a 0,50.

Esses dados podem ser observados na Figura 23.

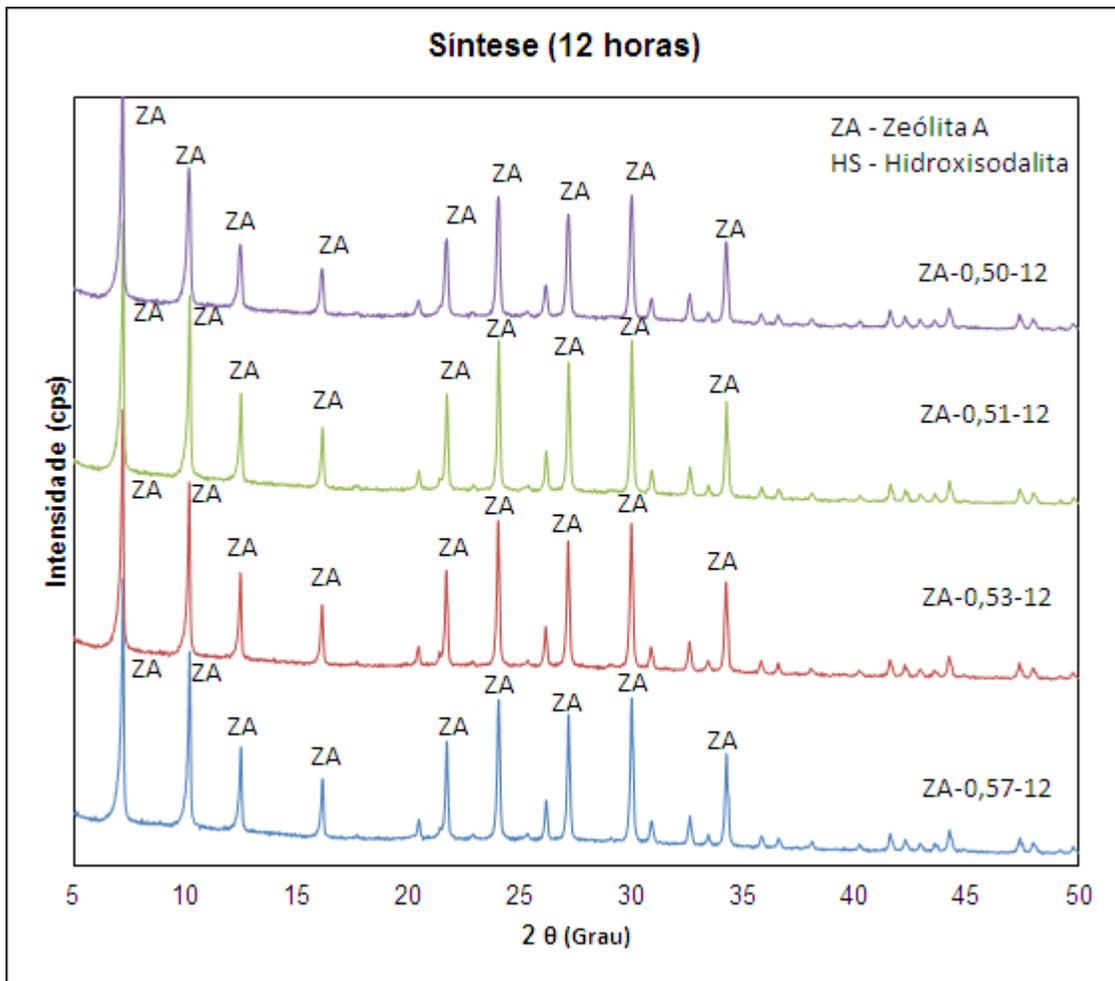


Figura 23: Difratoogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 12 horas.

Na Figura 24, estão presentes os difratogramas das zeólitas sintetizadas no tempo de 14 horas, se trata do mesmo produto, zeólita A, as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

As condições adotadas para esse tempo de síntese mostrou que com as quantidades de sódio igual a 5,8 mL e 6,0 mL já estão presente picos da fase sodalita mais evidentes. Ou seja, em termos de relação Al/Na, essas quantidades de sódio utilizadas representam 0,51 e 0,50 respectivamente.

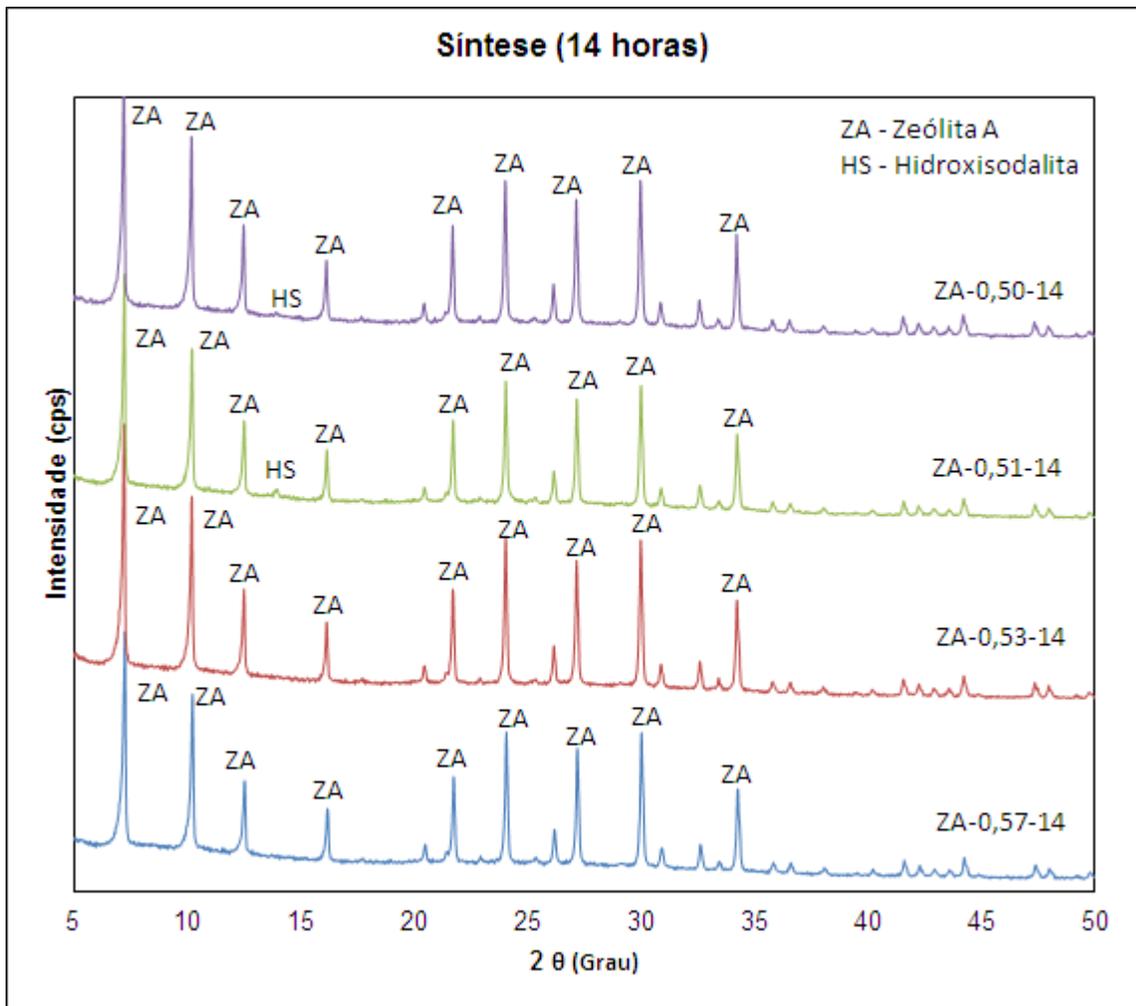


Figura 24: Difratoformas de raios X das zeólitas sintetizadas em 14 horas.

Na Figura 25, estão presentes os difratogramas das zeólitas sintetizadas no tempo de 16 horas, se trata do mesmo produto, zeólita A, as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios-x apresentados são da zeólita tipo NaA.

Os difratogramas do material sintetizado para essas condições apresentam picos de sodalita em todas os valores de sódio o que revela que a partir do tempo de 16 horas a fase sodalita estará presente.

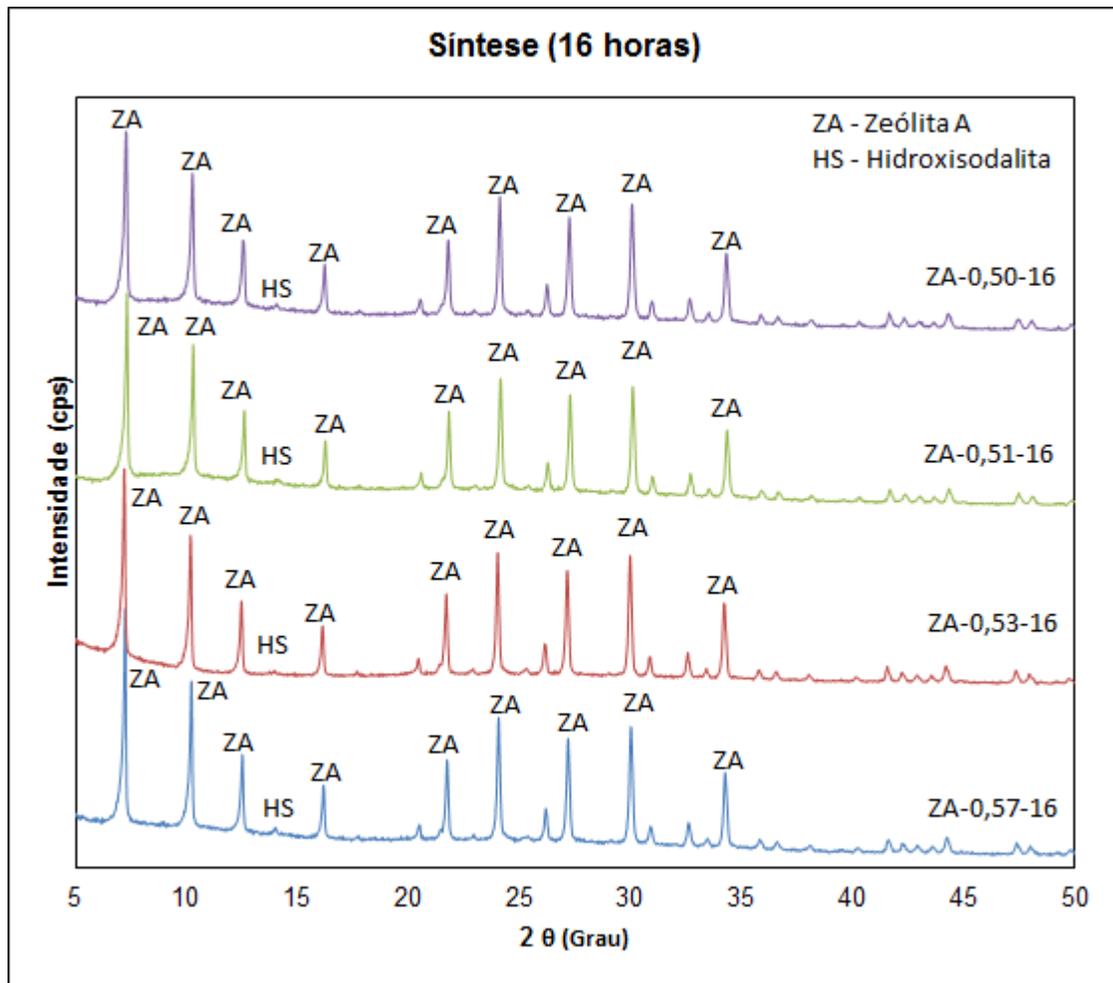


Figura 25: Difratoogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 16 horas.

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X do material zeolítico sintetizado em 18 horas. Os picos de sodalita são os mais evidentes encontrados em todos os ensaios realizados nesse trabalho, ou seja, o tempo de 18 horas com as quantidades de sódio adotadas se mostraram como uma melhor condição na formação da zeólita hidroxisodalita.

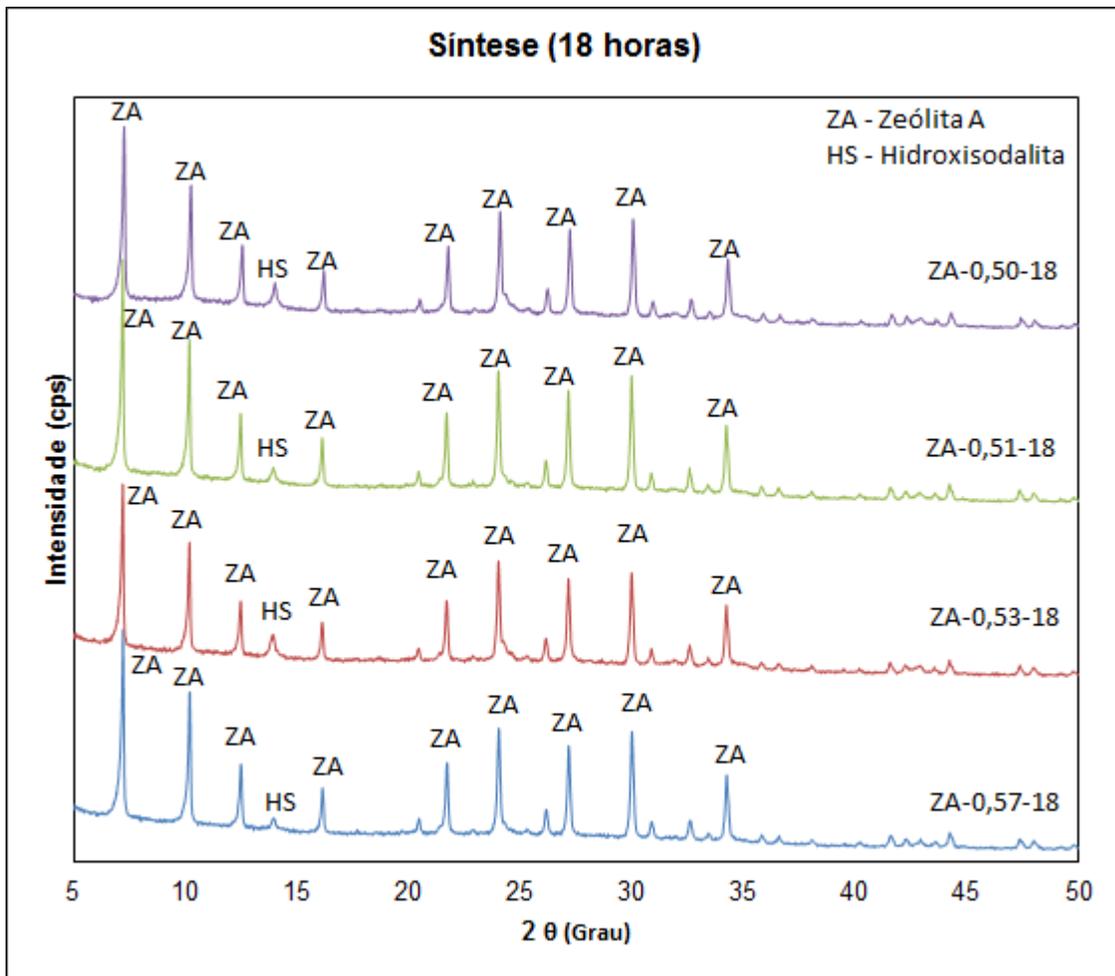


Figura 26: Difratoogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 18 horas.

Na Figura 27, embora os picos da fase sodalita possuam menor intensidade em relação ao visto no tempo de síntese de 18 horas, a síntese das zeólitas em 20 horas também apresentam significativos picos que caracterizam a formação desse material.

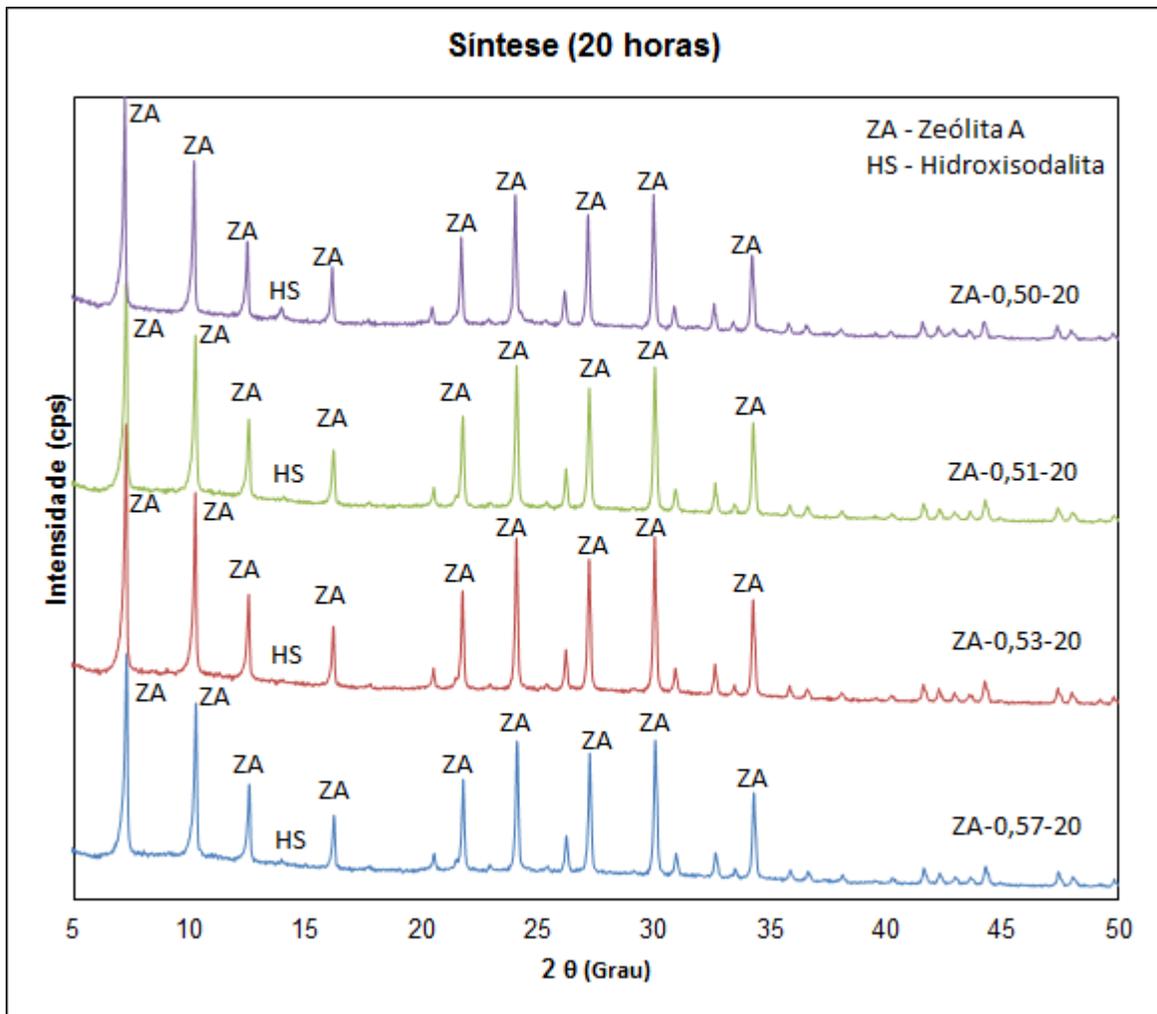


Figura 27: Difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas em 20 horas.

A Figura 28 apresenta os difratogramas das zeólitas sintetizadas com uma relação Al/Na igual a 0,57, ou seja, trata-se da menor concentração de sódio utilizada nas várias sínteses apresentadas nesse trabalho, o produto, zeólita A, confere com as informações obtidas nas fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

Nos difratogramas de raios X da Figura 28 fica evidente a influência do tempo de reação na formação da fase zeolítica hidroxisodalita, porém a zeólita A é a fase predominante nesse produto.

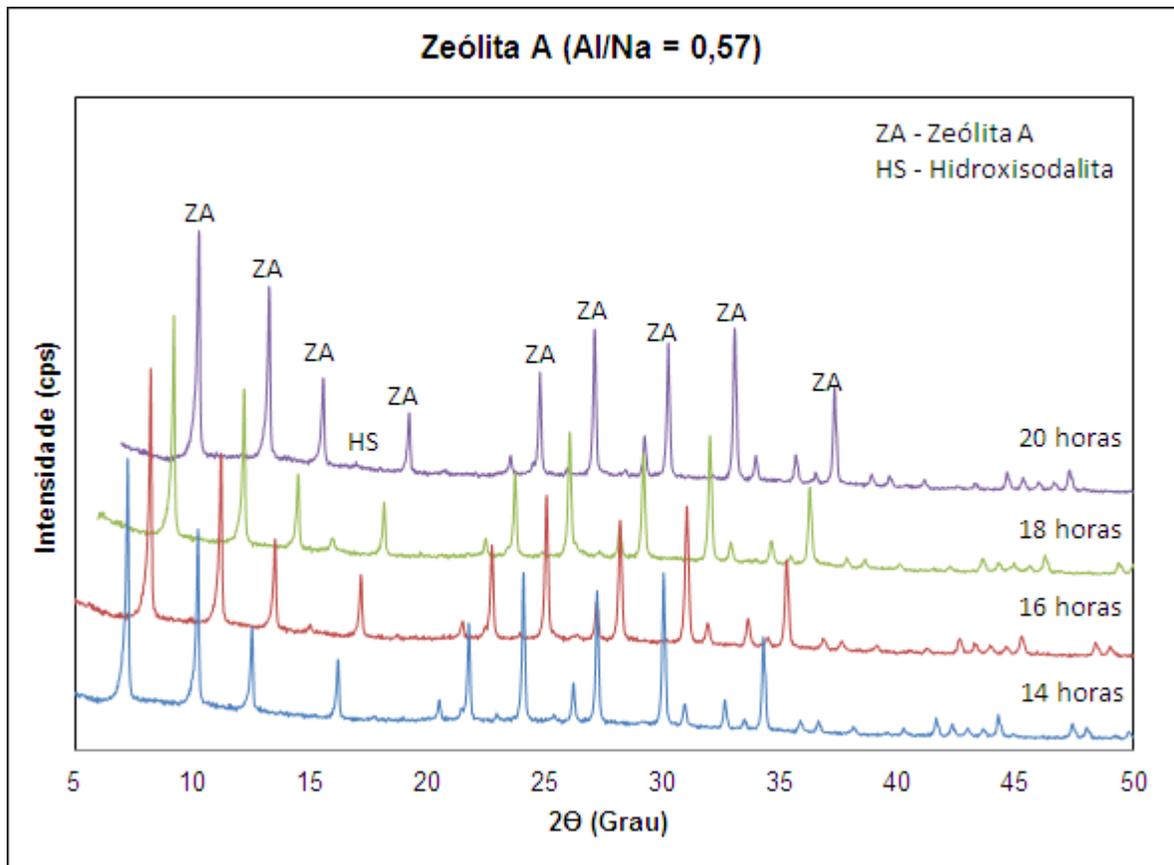


Figura 28: Difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,57.

Na Figura 29 estão os difratogramas das zeólitas sintetizadas com uma relação Al/Na igual a 0,53, ou seja, trata-se de uma quantidade de sódio relativamente baixa dentre as utilizadas nas várias sínteses apresentadas nesse trabalho, o produto, zeólita A, confere com a as informações obtidas nas fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

Nos difratogramas de raios-x da Figura 29 também fica evidente a influência do tempo de reação na formação da fase zeolítica hidroxisodalita, porém a zeólita A é também a fase predominante nesse produto.

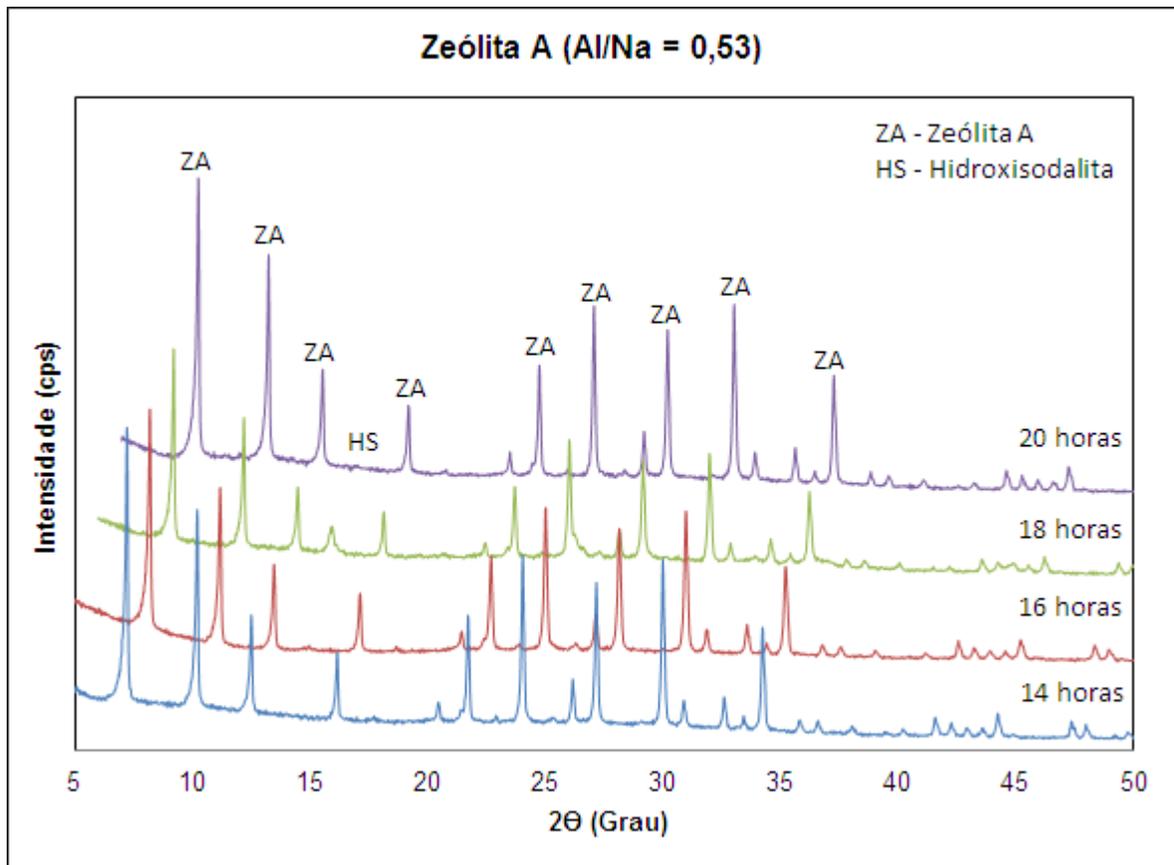


Figura 29: Difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,53.

Na Figura 30 e 31 estão os difratogramas das zeólitas sintetizadas com uma relação Al/Na igual a 0,51 e 0,50, respectivamente, ou seja, trata-se das maiores quantidades de sódio utilizadas nas várias sínteses apresentadas no trabalho, o produto, zeólita A, confere com a as informações obtidas nas fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita A.

Nos difratogramas de raios X da Figura 30 estão apresentados os dados da influência do tempo de reação na formação da hidroxisodalita. A zeólita A é a fase predominante nesse produto. Outra informação relevante obtida nos difratogramas com as zeólitas sintetizadas com a relação Al/Na = 0,51 é a maior intensidade dos picos da zeólita hidroxdalita na síntese com 18 horas de reação, que provavelmente para as condições adotadas é o tempo mais propício para a formação dessa outra fase zeolítica presente nos produtos obtidos.

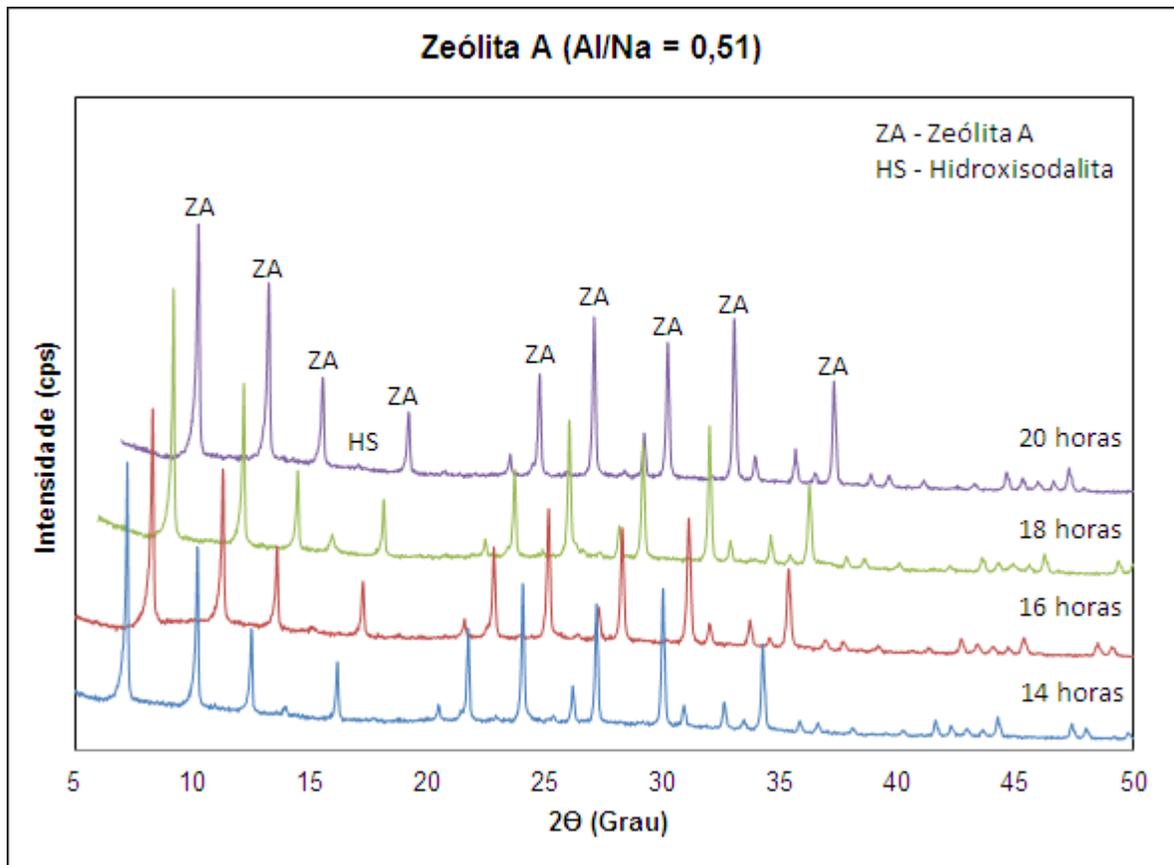


Figura 30: Difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,51.

Os difratogramas das zeólitas sintetizadas com uma relação Al/Na igual a 0,50 são expostos na Figura 31, ou seja, trata-se da maior quantidade de sódio utilizada nas sínteses das zeólitas, o produto, zeólita NaA é confirmado pelas informações obtidas nas fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios-x apresentados são da zeólita A.

A sodalita presente no material zeolítico também está mais evidente para o tempo de reação igual 18 horas. Os difratogramas da Figura 31, assim como todos os difratogramas apresentados mostram essa relação, porém, ainda é prudente afirmar que o tempo de reação e a quantidade de sódio utilizada nas sínteses são diretamente proporcionais à formação da hidroxisodalita.

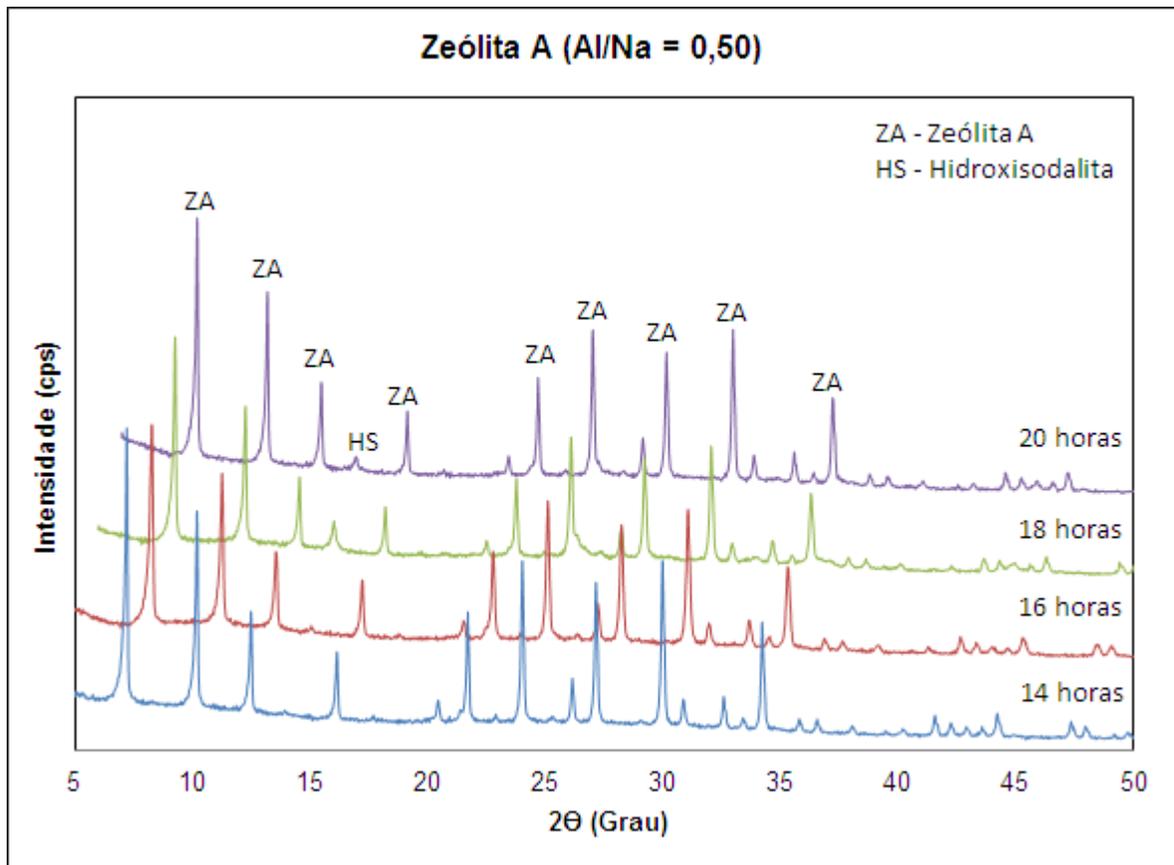


Figura 31: Difratogramas de raios X das zeólitas sintetizadas com relação Al/Na = 0,50.

A Figura 32 apresenta o difratograma de raios X da zeólita A sintetizada com 5,2 mL de NaOH (Al/Na = 0,57) em um tempo de 10 horas. Para todas as condições adotadas nos ensaios experimentais a zeólita A com maior padrão difratométrico obedece a essas condições de síntese.

Os picos do difratograma da Figura 32 conferem com as informações obtidas nas fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios-x apresentados são da zeólita A.

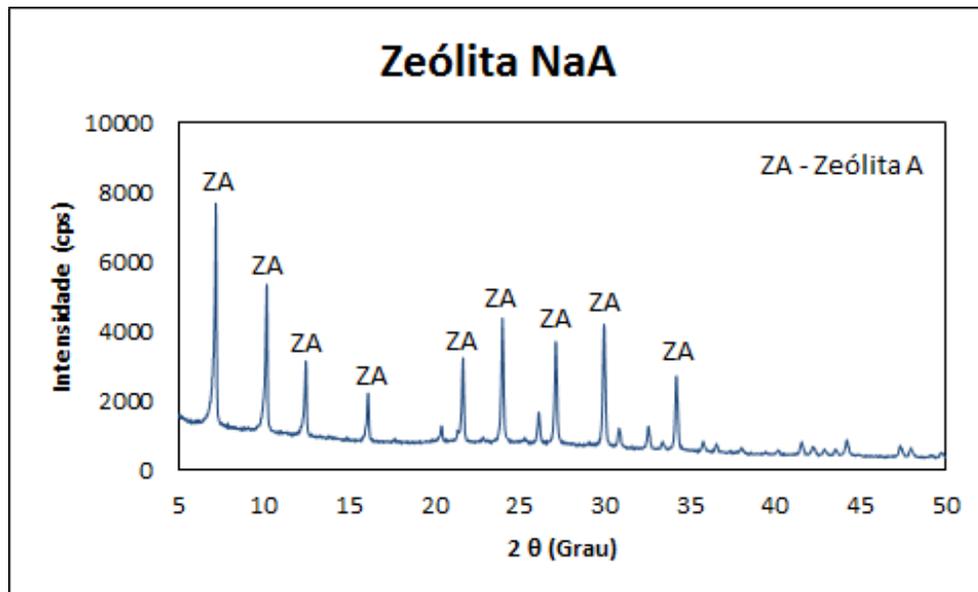


Figura 32: Difração de raios X da zeólita A.

O material zeolítico sintetizado apresenta um difratograma de raio X com picos estreitos e bem delineados. Portanto, para essa condição de temperatura 110 °C, relação Al/Na = 0,57 e tempo 10 horas, a formação da zeólita A ocorrerá de uma forma significativa quando se utilizar metacaulim como fonte de Si e Al.

A tabela 5 apresenta os parâmetros de síntese, que são: relação Al/Na, tempo de reação, assim como, as fases zeolíticas formadas e apresentadas nos difratogramas de raios X.

É possível observar que para os dois menores tempos de reação (10h e 12h) a difração de raios X não apresenta o pico característico da zeólita hidroxisodalita. As sínteses realizadas durante 14 horas apresentam picos da zeólita A sem a formação de outra fase para as duas menores quantidades de sódio utilizado no processo. Para os demais tempos de reação em todas as condições adotadas é possível verificar através da difração de raios X que há a formação de mais de uma fase zeolítica no material sintetizado.

Tabela 5: Parâmetros de Síntese.

Relação Al/Na	Tempo de Reação (h)	Zeólita A	Hidroxisodalita
0,57	10	X	
0,57	12	X	
0,57	14	X	
0,57	16	X	X
0,57	18	X	X
0,57	20	X	X
0,53	10	X	
0,53	12	X	
0,53	14	X	
0,53	16	X	X
0,53	18	X	X
0,53	20	X	X
0,51	10	X	
0,51	12	X	
0,51	14	X	X
0,51	16	X	X
0,51	18	X	X
0,51	20	X	X
0,50	10	X	
0,50	12	X	
0,50	14	X	X
0,50	16	X	X
0,50	18	X	X
0,50	20	X	X

4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS ZEÓLITAS

As micrografias eletrônicas de varreduras da zeólita A sintetizada a 110 °C em um tempo de 10 horas são apresentadas nas Figuras 33 a e b. A Figura 33 a apresenta uma grande quantidade de cristais aglomerados e ainda pequenas porções de caulinita que não reagiu durante o tempo de síntese. Já as Figuras 33 b, apresentam cristais com morfologia cúbica e servem como prova de que o material produzido é zeólita A.

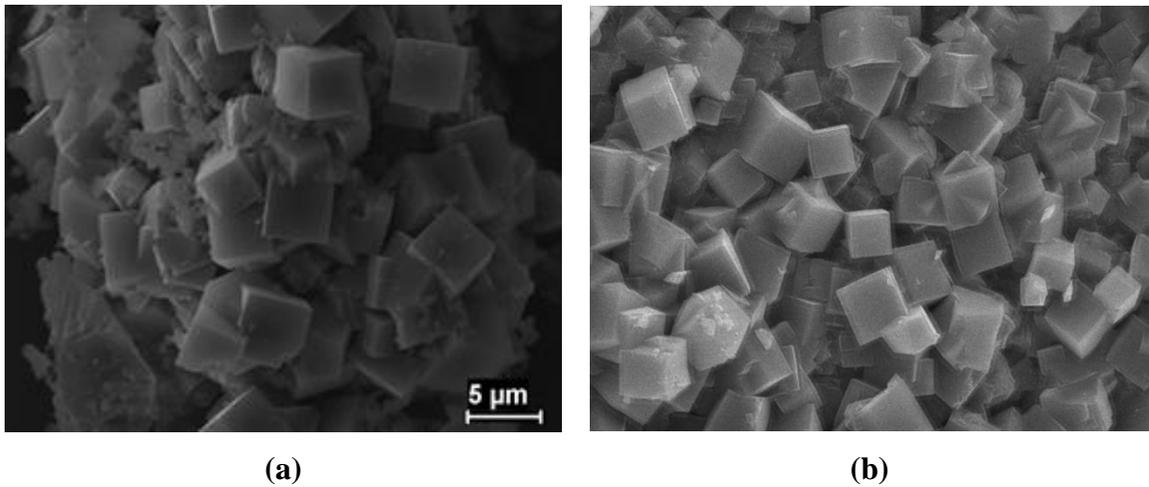


Figura 33: Micrografia da zeólita A (a) sintetizada em 10 horas com $Al/Na = 0,57$ e (b) sintetizada em 10 horas com $Al/Na = 0,53$.

A Figura 34 apresenta a análise por microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico sintetizado em 12 horas e relação $Al/Na = 0,57$. Há a presença de cristais cúbicos característicos da zeólita A e também a presença da zeólita sodalita na forma mais arredondada.

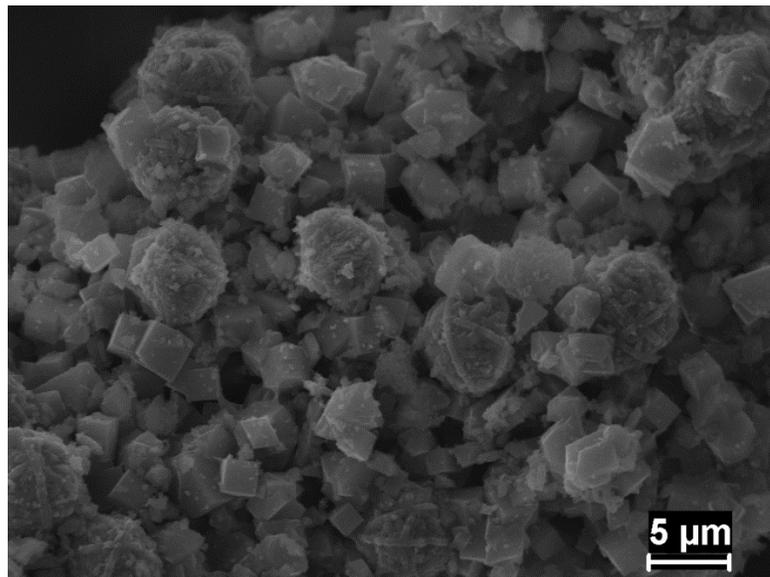


Figura 34: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 12 horas com $Al/Na = 0,57$.

A Figura 35 mostra a micrografia do ensaio que obedece as seguintes condições: 14 horas de tempo de síntese com $Al/Na = 0,53$. Ao centro da imagem se observa a transformação de um cristal cúbico da zeólita A em um cristal com morfologia compatível ao da zeólita sodalita.

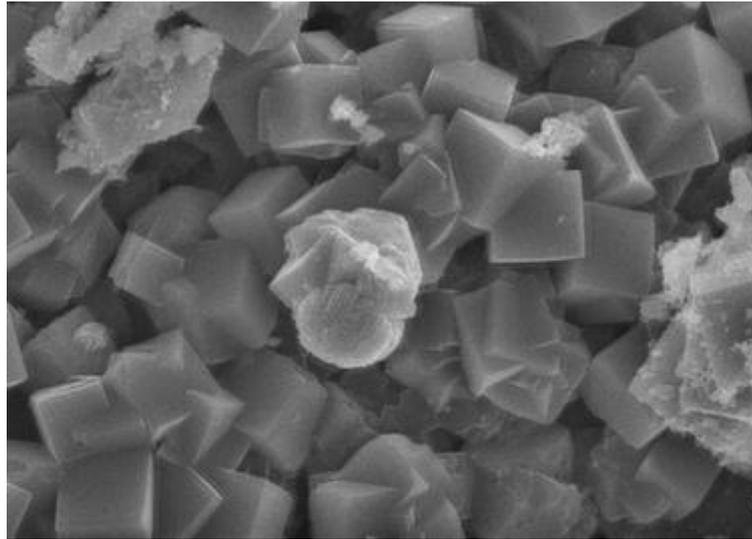


Figura 35: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 14 horas com $Al/Na = 0,53$.

Na Figura 36 está presente a micrografia do ensaio de 16 horas de tempo de síntese com $Al/Na = 0,57$. É possível observar a presença de sodalita meio aos cristais cúbico da zeólita A.

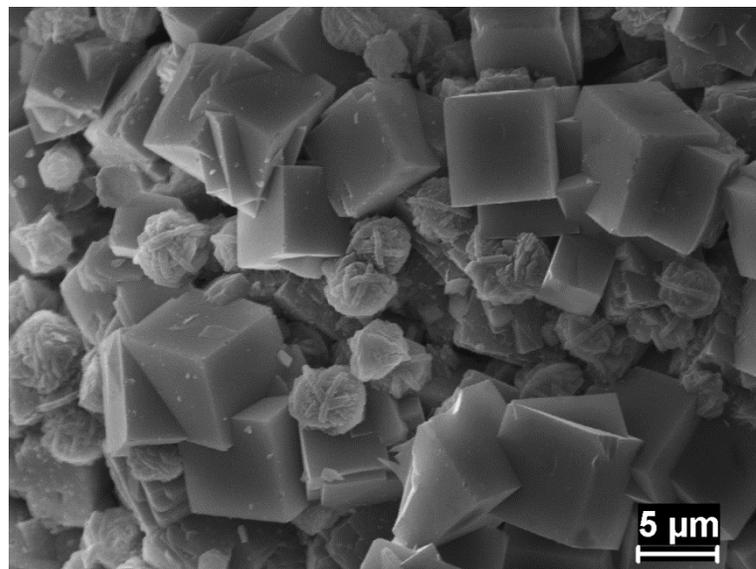


Figura 36: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 16 horas com $Al/Na = 0,57$.

As micrografias da Figura 37 a e b mostram a zeólita sodalita em grande proporção ao mesmo tempo em que também se observa a presença de cristais cúbicos (zeólita A). É claro que o tamanho dos cubos da zeólita A são maiores que o tamanho do material sodalita, o que explica porque que nas análises de difração de raios X dessa amostra há picos característicos da zeólita A com um pequeno pico da zeólita hidroxisodalita.

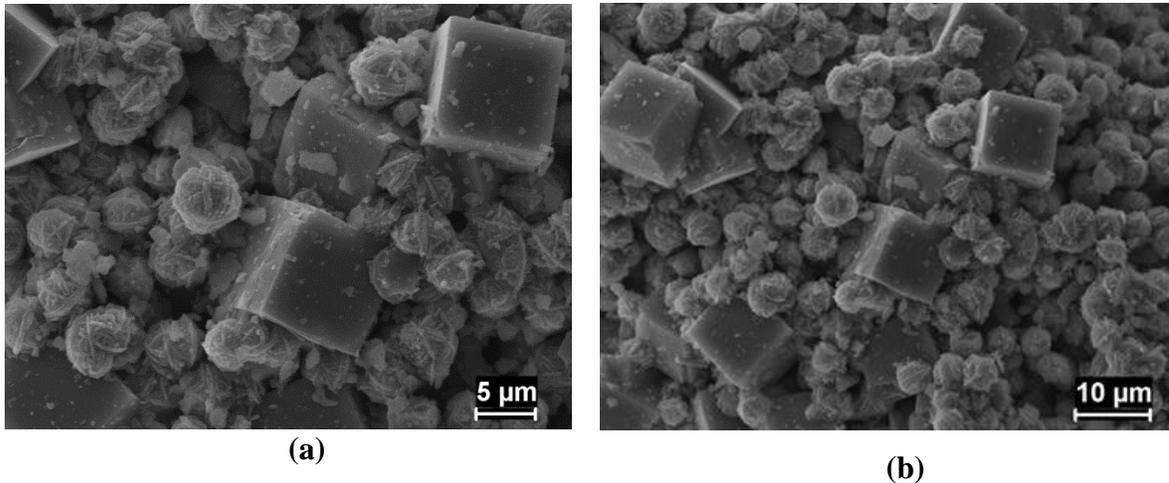


Figura 37: Micrografia do material zeolítico (a) e (b) foram sintetizadas em 20 horas com relação Al/Na = 0,57.

4.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA ZEÓLITA 5A

Na Figura 38 estão apresentados os resultados da difração de raios X das zeólita 4A e da zeólita 5A. Os dois difratogramas apresentam características parecidas, porém o difratograma da zeólita 5A possui no intervalo de 10° a 15° $[2\theta]$ um pico a $6,11 \text{ \AA}$ e no intervalo de 25° a 26° $[2\theta]$ 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).

Também é possível observar que os picos principais da zeólita 4A são bem próximos aos da zeólita 5A, entretanto, ocorre um leve deslocamento dos picos devido à mudança do cátion compensador com raio atômico maior, ou seja, o raio atômico do cálcio é maior do que o do

sódio. São notadas diferenças de intensidades em alguns picos. As similaridades nos difratogramas estão relacionadas com o tipo de estrutura. Segundo a IZA (2013) e as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF consultadas, essas zeólitas possuem a mesma estrutura com apenas mudanças no posicionamento do cátion de compensação.

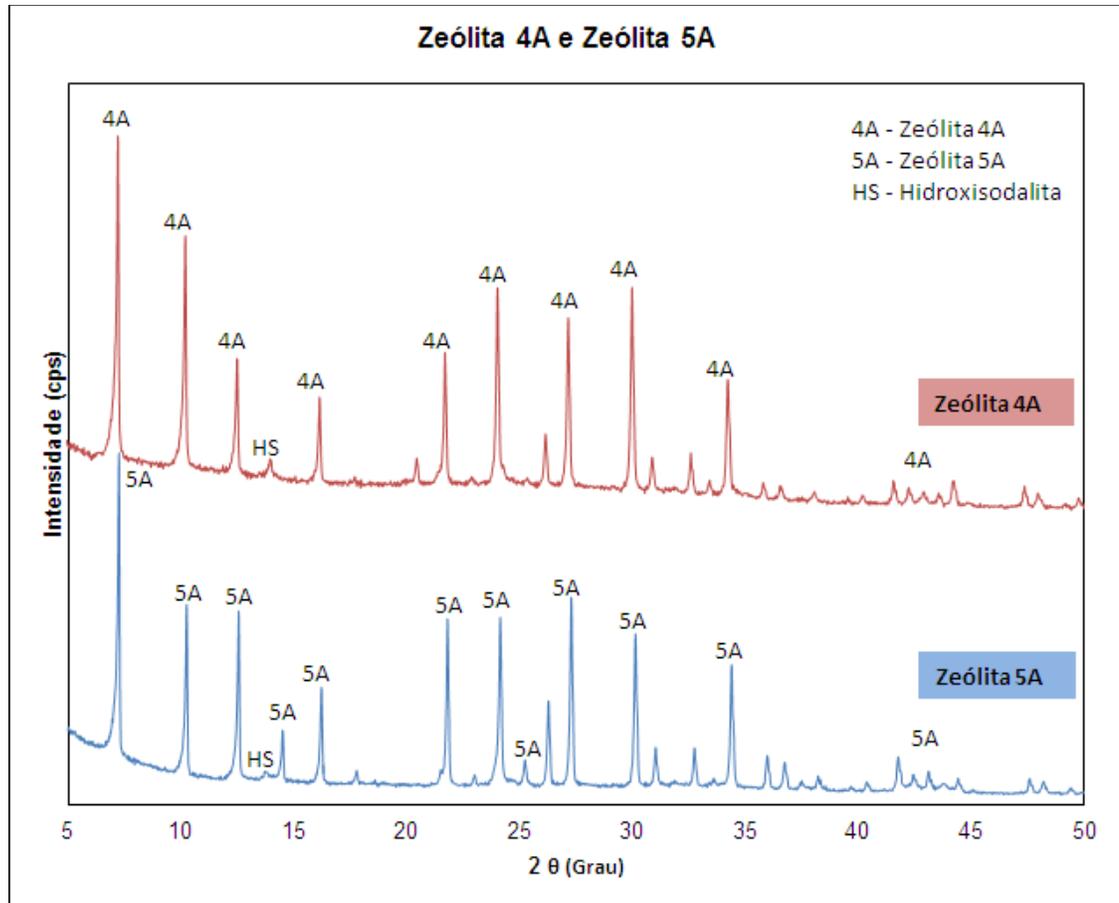


Figura 38: Difração de raios X da das zeólitas 4A e 5A.

A fase zeolítica 5A foi confirmada através do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 076-0945 que melhor se adequou aos produtos pós-troca iônica. A ficha consultada apresenta a seguinte fórmula química: $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{21,43}$.

Os resultados de difração de raios X dos produtos obtidos com a troca iônica estão apresentados na Figura 39. Eles mostram os difratogramas da zeólita 5A produzida em diferentes tempos de troca iônica (24 horas, 36 horas e 48 horas). A intensidade dos picos não apresentam diferenças significativas, mostrando que não há necessidade de um longo período para a troca

iônica, ou seja, os fatores que mais influenciam são as quantidades de zeólita 4A e solução de CaCl_2 presente no sistema de reação.

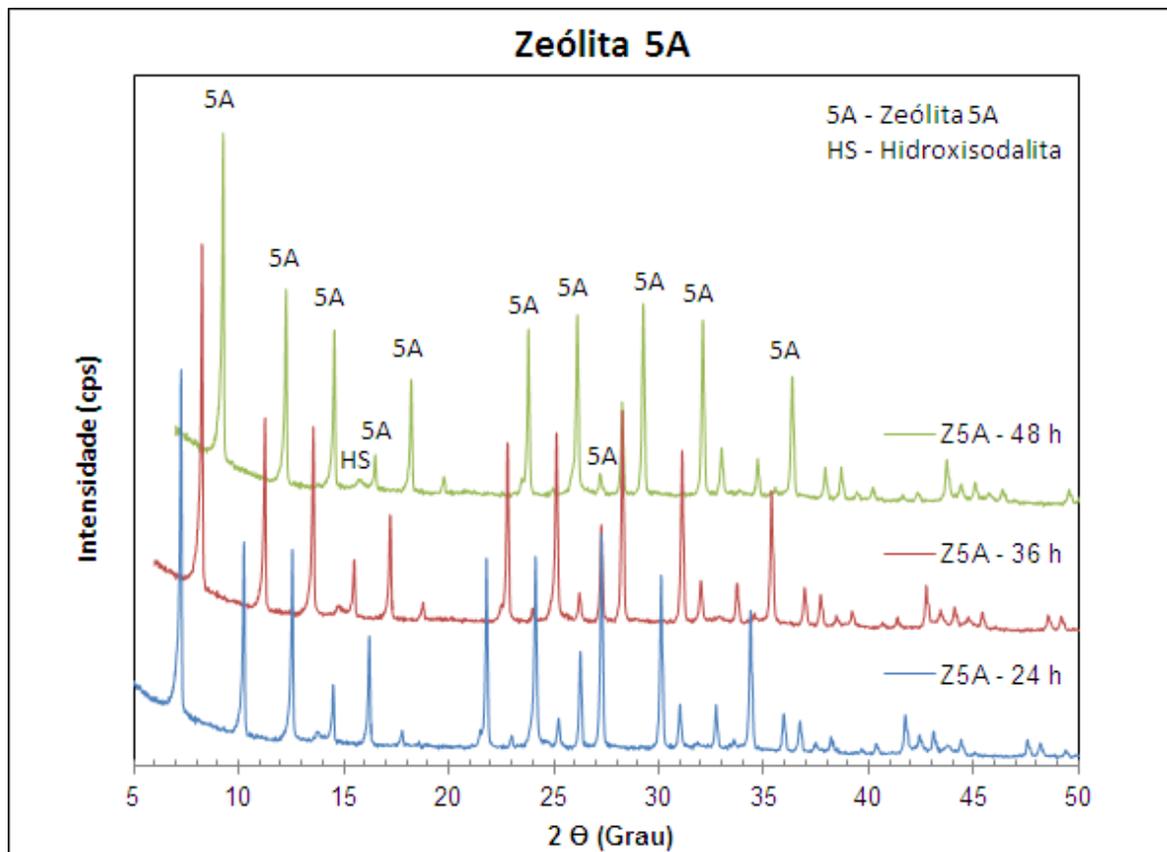


Figura 39: Difração de raios X da zeólita 5A.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

1. A utilização do caulim de enchimento (comprovado pela análise granulométrica), produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A, foi possível sintetizar através do processo hidrotérmico a zeólita A como a principal fase cristalina presente no material.
2. Observou-se, em relação à calcinação do caulim (na temperatura de 600 °C), como fase principal, o metacaulim. Isto é, a ocorrência do processo de desidroxilação, ou seja, a formação de um material amorfo.
3. Os difratogramas de raios X de todas as zeólitas A nos diferentes tempos de síntese, utilizados neste trabalho, não demonstraram variações sensíveis na intensidade dos picos. O que indicaria maior ou menor grau de ordem estrutural exercido pelo processo de síntese. Apenas se observou que quanto maior o tempo há a formação de outra fase zeolítica denominada hidroxisodalita.
4. A formação da zeólita sodalita é favorecida não só pelo tempo de síntese, mas também pela concentração de sódio utilizada na síntese, ou seja, quanto mais NaOH as condições de formação de sodalita aumentam.
5. Em relação à morfologia dos cristais da Zeólita A, produzida em diferentes tempos reacionais do processo, observou-se que há a formação de cristais cúbicos em todos os tempos, apenas se deve destacar a presença de sodalita em meio aos cristais com os tempos mais elevados.
6. O processo de troca iônica foi considerado satisfatório para a metodologia utilizada, sistema estático, e a difração de raios-x da zeólita 5A não apresentam grandes mudanças em relação ao da zeólita 4A. As similaridades nos difratogramas estão relacionadas com a

estrutura, que no caso das zeólitas estudadas é a mesma, apenas mudanças no posicionamento do cátion de compensação é que são observáveis.

7. A cinética de formação da zeólita 5A não apresentou diferenças significativas, a intensidade dos picos são praticamente iguais, o que determina que para a metodologia utilizada seja viável utilizar o menor tempo por uma questão econômica.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar ensaios de síntese da zeólita A em sistema com agitação e aumento de escala verificando a cinética de formação das zeólitas.
2. Utilizar um processo de reciclo do sódio descartado no processo de síntese do material zeolítico obtido, por questões econômicas e ambientais.
3. Produzir zeólita A em escala piloto, obtendo quantidades suficientes de material zeolítico para que possam ser pelletizados e utilizados como adsorventes em testes envolvendo gases.
4. Realizar trocas iônicas com a zeólita A em sistema com agitação e estudar a cinética de formação da zeólita 5A em escala maior visando utilizar esse material para pesquisas envolvendo gás natural.

REFERÊNCIAS

- ALKAN, M., HOPA, C., YILMIZ, Z., GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 176-184, 2005.
- ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1144.
- ARROYO P. A., BARROS M.A.S.D., QUERINO M.V., FERREIRA JR. I.A., SOUSA-AGUIAR E. F. Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos, *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 31-38, 2000.
- BARATA, M. S. **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.** 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- BARATA, M. S. **Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas).** 2007. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 396p.
- BARATA M. S.; DAL MOLIN D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Porto Alegre Ambiente Construído*, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.
- BARRER, R. M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.** Academic Press, 1978.
- BENHARATS N., BELBACHIR N., LEGRAND A. P., CAILLERIE J. B. D. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Minerals*, 49- 61, 2003.
- BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos.** 2007. *Química Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.
- BRECK, D. B.; **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use.** A Wiley – Interscience publication, 1973.
- BRECK, D. W. *Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use.* Wiley, N. York, (ed.), 1974 .
- BRINDLEY G. W., GIBBOND. L. 1968. Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science*, **162**: 1390- 1391.

- BRINDLEY 1986; Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**: 239- 249.
- BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems,” *J.AmCeram.Soc*,**42**[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.
- BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin, *J.AmCeram.Soc*,**42**[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.
- BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases,” *J.AmCeram.Soc*,**42**[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.
- BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV, The Coordination of Aluminum,” *J.AmCeram.Soc*,**42**[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.
- BUHL J-C., HOFFMANN W., BUCKERMANN W. A., MULLER-WARMUTH, W. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ²⁹Si MAS NMR. *SolidState Nucl. Magn. Res.*, **9**: 121–128, 1997.
- CARVALHO, E.A. e ALMEIDA, S.L.M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos. CETEM. N. 41
- CASTRO, E. A. S. **Síntese, Caracterização Físico-Química e Aplicação de Aluminossilicatos como Adsorventes**, 2003. Dissertação de Mestrado em Geoquímica Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.
- CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). **Zeólitas Naturais**, capítulo 33, 2005.
- CAULIM. In: IMERYYS RIO CAPIM CAULIM E PARÁ PIGMENTOS (IRCC). Caulim, o que é. Disponível em: <<http://www.imeryynopara.com.br/caulim/caulim.html>> Acesso em: 25 out. 2012.
- CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).
- DANA, J. D. 1981. Manual de Mineralogia (Dana - Hurlbut). São Paulo, Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., 642 p.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; Zussman – An Introduction to the Rock-Forming Mineral, Logman Group Ltd, p. 340- 355, London, 1975.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral), 2008. <http://www.dnpm.gov.br/>. Acessado em 15/05/2009.

ENGELHARDT G., FELSCHE J., SIEGER P. The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 1173- 1182, 1992.

ESTRUTURA DA CAULINITA. In: E-AGPS. INFO. Estruturas cristalinas em camadas. Disponível em: <<http://www.e-agps.info/angelus/cap21/estcamada.htm>> Acesso em: 23 out. 2012.

FERNANDES, A, **A Síntese de Zeólitas e Wolastonita a partir de Cinza do Arroz**. 2006. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2006.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e Uso**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

FLORES S. M. P. & Neves R. F. 1997. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. *Cerâmica* **43**: 283-284.

FLORES S. M. P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. Tese de Doutorado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 2000.

GIRÃO, J. H. S.; MAIA, L. G. C., SILVA, L. R. D. Avaliação da capacidade dessecante de duas zeólitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil. *Cerâmica*. v. 48 (308), p. 231-233, 2002.

GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series).

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian. 2004.

HARRIES, K. **Mineral in detergents forever blowing bubbles**, *Industrial Minerals*, p. 37-49, Nov. 1992.

HELFFERICH, F. *Ion exchange*. McGraw-Hill – New York, 1962.

HELFFERICH V. J. & POULOPOULOS S. G. (eds.). 2007. **Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis**, Elsevier, 602 pp, 2007.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: < <http://www.iza-online.org/> > Acesso em: 20 de março de 2013.

JOHNSON G. M., MEAD P. J., WELLER M. T. Structural trends in the sodalite family. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3709-3714, 1999.

- KALLAI L. H., LAPIDES I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH- comparison of different samples (Part I). *Applied Clay Science*, 99-107, 2007.
- KELLER, W. D. 1981. The sedimentology of flint clay. *Journal of Sedimentary Petrology*. 51 (1): 233-244.
- KIM, W.; ZHANG, Q; SAITO, F.; Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. V.33, p. 217-222, 2000.
- KIRK, OTHMER. Encyclopedia de Chemical Technology. 3ed, 1978.
- KLEIN, C.; HURLBURT JR, C. S. 1993. *Manual de mineralogia*. 21 ed. New York. John Wiley & Sons.
- LIMA J. M. 2004. Estudo de aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos. Dissertação Mestrado, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2004.
- LIMA F. S. S. 2006. Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2006.
- LOBO R. F. 2003. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (eds.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, United States of America.
- LUCHESE, E. B., FAVERO, L. O. B., LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001. 182 p.
- LUZ, A. L. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro, RJ, n. 68, 1994.
- LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 36 p. 1995.
- LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C., 2005, “**Caulim Usos e Especificações**”. In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.
- LUZ, A. B., LIMA, R. M. F. *Caracterização tecnológica de caulim para a indústria de papel*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991. n. 48. (Série Tecnologia Mineral).
- MAIA, A. A. B. SALDANHA, E; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A.; NEVES, R. F. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.

- MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia**: aplicação com adsorvente. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.
- MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento Do Processo De Síntese Da Zeólita A e Da Sodalita A Partir De Rejeitos De Caulim Da Amazônia Com Aplicações Em Adsorção**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência Geoquímica e Petrologia) Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.
- MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) apresentada ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.
- MCCUSKER L. B., LIEBAU F., ENGELHARDT G. 2001. **Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts**. *Pure Appl. Chem.*, **73**: 381- 394.
- MEIER, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3^a. ed, Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.
- MELO, C. R. **Síntese de zeólita 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Dissertação de Mestrado, DEQ, UFSC – Santa Catarina, 2009.
- MENEZES R. A. 2011. Cinética de obtenção da zeólita 5A a partir da zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2011.
- MOLECULAR SIEVE. *Xinyuan Technology Co., Ltd.*. Disponível em: <www.molecularsieve.org> Acesso em fevereiro de 2013.
- MONTE M. B. M., CARVALHO E. A., FERREIRA O., CABO, S. S. CADAM. *IN: J. A. SAMPAIO, A. B. LUZ, F. F. LINS (eds.). Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. 2001. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro, p.:16-23
- MORAES, C. G. **Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima**: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.
- MURRAY, H. H. 1986. Clay. In: ULMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.ed. Barcelona, VCH. p.109-136.
- MURRAY, H. H., KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (ed.). *Kaolin Genesis and Utilizations*. Colorado: The Clay Minerals Society, 1993.
- OCANTO, F., LINARES, C., URBINA, C. N., ÁLVAREZ, R. *Acta Microscópica*, 1 e 2 (2005).

OLIVEIRA, M. M. **Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações.** Dissertação de mestrado. UFPB – João Pessoa, 2008.

OSTROSKI, I. C. **Estudo da troca iônica multicomponente pela zeólita NaY em colunas de leito fixo.** Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UEM – Maringá, 2009.

PAZ S. P. A., Angélica R. S., Neves R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, **33**: 579-583.

PENA, R.S, **Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada.** 2000. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PETKOWICZ, D. I; PERGHER, S. B. C.; MACHADO, N. R. C. F.; **Síntese da zeólita Analcima partindo de um caulim natural;** Espaço Química, Vol. 1, 2004.

QUADRO TIPO LTA. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xml?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=LTA&-find> Acesso em: 23 out. 2012.

RABO, J.A. **Zeolite Chemistry and Catalysis**, Washington: American Chemical Society, 1974.

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. 2011. **Caracterização Física, Química e Mineralógica de Cinza Leve de Caldeira e sua Utilização na Síntese de Zeólitas e Aplicação do Material Zeolítico na Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} .** Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2011.

RODRIGUES E. C. 2010. **Reciclagem de resíduo da indústria de beneficiamento de caulim para a produção de zeólitas utilizadas como peneiras moleculares.** Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2010.

RODRIGUES, S. **Estudo da síntese da zeólita modernita, em escala de laboratório a partir de matérias-primas nacionais, visando ao seu emprego na concentração de oxigênio do ar atmosférico.** 1984. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

ROSKILL, 2004. In: www.roskill.com.

SALDANHA, E. **Síntese e caracterização da Zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.2.

SANTOS S. C. A. 2011. **Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos estático e dinâmico**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 2011.

SERRA M. S. 2009. Influencia da temperatura de calcinação do rejeito de caulim e da concentração de íons Na^+ na síntese de zeólitas cuja razão Si/Al é 1,3, via processo hidrotermal. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2009.

SILVA, A.O.S. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de alumínio fosfatos contendo nióbio**. 1999. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Natal, 1999.

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, 1998.

SILVA L. N. 2011. **Cinética da transformação hidrotermal de rejeito caulínico em sodalita com base nos dados de DRX *exsitu***. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2011.

SMITH P., WINGATE C., SILVA L. Mobility of included soda in sodalite. *In: Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop*, 2008.

SNIART, M. Zeolites.CEH Product Review. *In: Chemical Economic Handbook*. Stanford: SRI, 1988.

SODALITA. *In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA)*. Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d.php> Acesso em: 24 out. 2012.

STOCH L., WACLAWSKA I. 1981. Dehydroxylation of Kaolinite Group Minerals I. Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite. *Journal of Thermal Analysis*, **20**: 291-304.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: Principles so synthesis and indentification**. New York: van Nostrand Reinhold, 1999.

ZEÓLITA A. *In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA)*. Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d.php> Acesso em: 24 out. 2012.

YANG, R. T. **Adsorbentes. Fundamentals and Applications**. Wiley Interscience, (ed.) 2003.