



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE SÍNTESE DE SODALITA A PARTIR DE
REJEITOS DE CAULINS DA REGIÃO AMAZÔNICA**

**Dissertação apresentada por:
LILIANE NOGUEIRA DA SILVA
Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)**

**BELÉM
2013**

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

Silva, Liliane Nogueira da

Desenvolvimento de processo de síntese de sodalita a partir de rejeitos de caulins da região Amazônica / Liliane Nogueira da Silva; Orientador: Roberto de Freitas Neves – 2013

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013.

1. Caulim - Amazônia. 2. Sodalita. 3. Síntese. I. Neves, Roberto de Freitas, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22^a ed.: 553.6109811



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

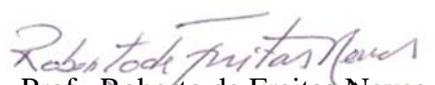
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE SÍNTESE DE SODALITA A PARTIR DE
REJEITOS DE CAULINS DA REGIÃO AMAZÔNICA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

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

Data de Aprovação: 17 / 01 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. Roberto de Freitas Neves
(Orientador-UFPA)


Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Membro-UFPA)


Prof. José Manuel Rivas Mercury
(Membro-IFMA)

Dedico este trabalho à minha mãe *MARIA IVANILDE* por ser o meu tudo, à minha irmã *BIANCA*, meu sobrinho *VITOR* e meu companheiro *DEVYSON* por todo o amor que os tenho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por ter me permitido mais uma alegria.

A toda minha família pelo apoio e compreensão. A minha Mãe pela educação, valores, incentivo, e compreender os momentos de muito estresse. A minha irmã Bianca e meu sobrinho Victor pelo carinho, e que me proporcionaram momentos de muita alegria e felicidade.

Ao Devyson, meu companheiro, por compreender a necessidade de muitos finais de semana e noites dedicados a este trabalho. E por sempre estar ao meu lado me incentivando e me apoiando. A Laurita que foi/é uma segunda mãe.

Ao PPGG e a CAPES pela oportunidade e pela bolsa de estudo.

Ao prof. Roberto de Freitas Neves e ao prof. Rômulo Simões Angélica pelas conversas e ensinamentos indispensáveis na construção desse trabalho, pela orientação, e amizade.

Ao meu amigo Paulo Jr. pelo carinho, amizade, compreensão e parceria por todos esses anos, sem você não sei se conseguiria. Apesar de morar longe está sempre por perto.

A Suzianny pelo carinho, amizade, compreensão, ajuda, conselhos, companhia, etc. Amiga de Universidade e agora faz parte da minha vida. Pode contar comigo, sempre serei sua amiga.

A Paula e Carlos pela amizade e pelas discussões e contribuições importantes no desenvolvimento desse trabalho.

Aos LCM – Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA, nas pessoas de Rômulo Angélica, Simone, Kelly, Pedro, Raquel, Arthur, Gilmar, Laura, Manuela, Camila e André pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Análises Química do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao técnico Natalino Valente, pelo espaço cedido para realização do experimento e pela ajuda nas horas de dúvidas.

Ao LCO do Instituto de Química da UFPA, em especial ao Luiz e Ozéias, pelas análises de BET, e a Laura, pelas análises de EIV.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

"Se o conhecimento pode criar problemas, não é através da ignorância que podemos solucioná-los."

Isaac Asimov

RESUMO

No estudo da síntese de Sodalita foram utilizados dois rejeitos de caulins provenientes de duas empresas de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, localizadas na região Amazônica, que operam na região do Rio Capim (CRC) e do Rio Jari (CRJ). Além desses rejeitos, também foi utilizado como fonte de alumina e sílica o metacaulim, obtida através da calcinação dos caulins (MRC e MRJ, respectivamente). Dessa forma, para obter informações das suas características foram realizadas análises químicas e mineralógicas destes caulins. A síntese da Sodalita foi realizada variando alguns parâmetros, como material de partida: partindo-se diretamente de caulim nas temperaturas de 80, 100, 120 e 150 °C; e, partindo-se de metacaulim na temperatura de 95 °C. Posteriormente, as sínteses foram realizadas variando-se as soluções básicas a fim de verificar a influência da presença dos íons OH⁻, Cl⁻ e CO₃²⁻, bem como a influência da relação Na₂O/Al₂O₃ na síntese, com a temperatura fixa em 95 °C para o material de partida MRC. Verificou-se ainda, a influência da temperatura de síntese variando as em 85, 90 e 95 °C, fixando-se a relação Na₂O/Al₂O₃ na mistura reacional para determinar as condições ótimas de síntese de Sodalita. Os materiais de partida e os produtos de síntese foram identificados e caracterizados através de DRX, FRX, MEV, ATD/TG e EIV. O método de síntese que apresentou melhor resultado foi utilizou o metacaulim como material de partida, com solução NaOH + Na₂CO₃ apresentando relação Na₂O/Al₂O₃ de 3,89 conduzida sob agitação, a 95°C, pressão atmosférica e tempo de 4 horas, para os dois tipos de caulins (CRC e CRJ). A utilização do metacaulim MRC, a partir do caulim do Rio Capim, nas condições mencionadas acima obteve-se a conversão de 86,5% em massa de Sodalita, e o metacaulim MRJ, caulim do Rio Jari, a conversão foi de 73,6% em sodalita. No que se refere ao tamanho de poros, os produtos partindo de metacaulim tanto do Rio Capim quanto do Rio Jari foram caracterizados como materiais mesoporosos, porém o produto partindo de metacaulim do Rio Jari apresentou maior área específica.

Palavras-chave: Caulim - Amazônia. Sodalita. Síntese.

ABSTRACT

In the study of the Sodalite synthesis used two wastes kaolins from two kaolin processing industries for paper coating, located in the Amazon region, operating in the region of Rio Capim (CRC) and Rio Jari (CRJ). Besides this, was also used as a source of silica and alumina to metakaolin, obtained by calcination of kaolin (MRC and MRJ, respectively). Preliminary chemical and mineralogical characterization of kaolin was performed to obtain information of its characteristics. The Sodalite synthesis was performed varying some parameters, such as starting material: kaolinite was used directly as starting material at temperatures of 80, 100, 120 and 150 °C, and, starting with metakaolinite at 95 °C. In order to observe the influence of ions OH^- , Cl^- and CO_3^{2-} , as well as $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, the syntheses were carried out varying the basic solutions, set temperature at 95 °C for the starting material MRC. Furthermore, the $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio were maintained constant and temperature were varied in the reaction mixture to determine the ideal conditions for Sodalite synthesis. The starting materials and the synthesis products were identified and characterized by using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, Thermal Methods (DTA/DTG) and Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). The method of synthesis that show best results were used as starting material metakaolin, with $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ solution having $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 3.89 conducted under stirring at 95 °C, atmospheric pressure and a time of 4 hours, for the two types of kaolin (CRC and CRJ). Using the MRC metakaolin, kaolin from the Rio Capim, under the above conditions was obtained by conversion of 86.5% by weight of sodalite and MRJ metakaolin, kaolin of the Rio Jari, the conversion was 73.6% in sodalite. All products were characterized as mesoporous materials, but starting from the product of metakaolin Rio Jari showed higher specific area.

Keywords: Kaolin - Amazon. Sodalite. Synthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	p.
Figura 3.3.1: β -cadeia ou cadeia sodalita (esquerda) e o arcabouço da sodalita (direita)_____	11
Figura 3.3.2: A construção de quatro diferentes arcabouços zeolíticos com a β -cadeia__	11
Figura 5.1.1: Difratomogramas dos Caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari_____	25
Figura 5.1.2: Refinamento do Caulim da Região do Rio Capim_____	26
Figura 5.1.3: Refinamento do Caulim da Região do Rio Jari_____	26
Figura 5.1.4: Difratomogramas dos Caulins calcinados das regiões do Rio Capim e do Rio Jari_____	27
Figura 5.1.5: Imagens de MEV: a) e b)Caulim do Rio Capim; c) e d) Caulim do Rio Jari._____	29
Figura 5.1.6: Imagens de MEV: a) e b) Metacaulim do Rio Capim; c) e d) Metacaulim do Rio Jari_____	29
Figura 5.1.7: Análise Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) dos caulins do Rio Capim (CRC) e do Rio Jari (CRJ)_____	30
Figura 5.1.8: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos caulins do Rio Capim (CRC) e do Rio Jari (CRJ)_____	31
Figura 5.2.1: Difratomogramas dos produtos CJ-80-1,26-OH , CJ-100-1,26-OH , CJ-120-1,26-OH e CJ-150-1,26-OH_____	33
Figura 5.3.1: Difratomogramas dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO ₃ _____	36
Figura 5.3.2: Série de Difratomogramas das alíquotas retiradas com o tempo na síntese com NaOH + Na ₂ CO ₃ , a 95°C por 4 horas_____	37
Figura 5.3.3: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-2,78-OH; c) e d) MC-95-3,88-Cl; e) e f) MC-95-3,89-CO ₃ _____	38
Figura 5.3.4: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO ₃ _____	40
Figura 5.3.5: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO ₃ _____	40
Figura 5.3.6: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO ₃ _____	41
Figura 5.4.1: Difratomogramas dos produtos MC-95-3,89-CO ₃ -2h, MC-95-2,33-CO ₃ e MC-95-0,78-CO ₃ _____	43

Figura 5.4.2: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-3,89-CO3-2h; c) e d) MC-95-2,33-CO3; e) e f) MC-95-0,78-CO3	45
Figura 5.4.3: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-0,78-CO3, MC-95-2,33CO3 e MC-95-3,89-CO3-2h	46
Figura 5.4.4: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-0,78-CO3, MC-95-2,33CO3 e MC-95-3,89-CO3-2h	47
Figura 5.4.5: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos produtos MC-95-0,78-CO3, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-3,89-CO3-2h	48
Figura 5.5.1: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 95 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim	51
Figura 5.5.2: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 90 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim	51
Figura 5.5.3: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 85 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim	52
Figura 5.5.4: Efeito da temperatura sobre a conversão de sodalita, a partir das intensidades dos picos (110), partindo de metacaulim do Rio Capim	52
Figura 5.5.5: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Capim.	55
Figura 5.5.6: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Capim	56
Figura 5.5.7: Série de Difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 95 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari	58
Figura 5.5.8: Série de Difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 90 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari	58
Figura 5.5.9: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 85 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari	59
Figura 5.5.10: Efeito da temperatura sobre a conversão de sodalita, a partir das intensidades dos picos (110), partindo de metacaulim do Rio Jari	59
Figura 5.5.11: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Jari	61

Figura 5.5.12: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Jari	62
Figura 5.5.13: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-3,89-CO ₃	65
Figura 5.5.14: Microscopia Eletrônica de Varredura: c) e d) MC-85-3,89-CO ₃	66
Figura 5.5.15: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) MJ-95-3,89-CO ₃ e b) MJ-85-3,89-CO ₃	66
Figura 5.5.16: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-3,89-CO ₃ , MC-90-3,89-CO ₃ e MC-85-3,89-CO ₃	67
Figura 5.5.17: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-3,89-CO ₃ , MC-90-3,89-CO ₃ e MC-85-3,89-CO ₃	67
Figura 5.5.18: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MJ-95-3,89-CO ₃ , MJ-90-3,89-CO ₃ e MJ-85-3,89-CO ₃	68
Figura 5.5.19: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MJ-95-3,89-CO ₃ , MJ-90-3,89-CO ₃ e MJ-85-3,89-CO ₃	68
Figuras 5.6.1: Curvas de Distribuição Granulométrica dos caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari	70
Figuras 5.6.2: Curvas de Distribuição Granulométrica do produto de síntese de 4 horas, a 95 °C, utilizando metacaulim do Rio Capim	71
Figuras 5.6.3: Curvas de Distribuição Granulométrica do produto de síntese de 4 horas, a 95 °C, utilizando metacaulim do Rio Jari	72
Figura 5.6.4: Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras CRC e CRJ	74
Figura 5.6.5: Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras MRC e MRJ	74
Figura 5.6.6: Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras MC-95-3,89-CO ₃ -2h e MJ-95-3,89-CO ₃ -2h	74

LISTA DE TABELAS

	p.
Tabela 3.1: Grupos estruturais das zeólitas_____	10
Tabela 4.1: Nomenclatura dos produtos de síntese_____	21
Tabela 5.1.1: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento dos caulins do Rio Capim e Rio Jari_____	25
Tabela 5.1.2: Análise Química dos Caulins e Metacaulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari (% em massa)_____	28
Tabela 5.2.1: Análise química dos produtos de síntese CJ-100-1,26-OH, CJ-120-1,26-OH e CJ-150-1,26-OH (% em massa)_____	34
Tabela 5.3.1: Análise Química dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO ₃ (% em massa)_____	37
Tabela 5.4.1: Análise Química dos produtos MC-95-3,89-CO ₃ , MC-95-2,33-CO ₃ e MC-95-0,78-CO ₃ (% em massa)_____	44
Tabela 5.5.1: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para conversão de sodalita, a partir da intensidade dos picos, da síntese com metacaulim do Rio Capim_____	53
Tabela 5.5.2: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento das amostras MC-95-3,89-CO ₃ [*] , MC-95-3,89-CO ₃ , MC-90-3,89-CO ₃ e MC-85-3,89-CO ₃ _____	54
Tabela 5.5.3: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da largura a meia altura x altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Capim_____	56
Tabela 5.5.4: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Capim_____	57
Tabela 5.5.5: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para a síntese com metacaulim do Rio Jari_____	60
Tabela 5.5.6: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento das amostras MJ-95-3,89-CO ₃ [*] , MJ-95-3,89-CO ₃ , MJ-90-3,89-CO ₃ e MJ-85-3,89-CO ₃ _____	60
Tabela 5.5.7: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da largura a meia altura x altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Jari_____	62

Tabela 5.5.8: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Jari_____	62
Tabela 5.5.9: Quantificação da fase Sodalita nas amostras MC-95-3,89-CO ₃ [*] e MJ-95-3,89-CO ₃ [*] , pelos métodos Rietveld, Largura meia altura x altura e altura do pico (110)_____	63
Tabela 5.5.10: Análise Química dos produtos MC-95-3,89-CO ₃ , MC-90-3,89-CO ₃ e MC-85-3,89-CO ₃ (% em massa)_____	64
Tabela 5.5.11: Análise Química dos produtos MJ-95-3,89-CO ₃ , MJ-90-3,89-CO ₃ e MJ-85-3,89-CO ₃ (% em massa)_____	65
Tabela 5.6.1: Valores de Área Superficial Específica e Volume Total de Poros, através do método BET_____	73

SUMÁRIO

		p.
	DEDICATÓRIA _____	iv
	AGRADECIMENTOS _____	v
	EPÍGRAFE _____	vi
	RESUMO _____	vii
	ABSTRACT _____	viii
	LISTA DE ILUSTRAÇÕES _____	ix
	LISTA DE TABELAS _____	xii
1	INTRODUÇÃO _____	1
2	OBJETIVOS _____	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	4
3.1	CAULIM_____	4
3.1.1	Metacaulim _____	6
3.2	ZEÓLITAS_____	7
3.2.1	Estrutura e Classificação das Zeólitas _____	8
3.3	SODALITA_____	10
3.3.1	Processo de Síntese de Sodalita _____	13
4	MATERIAIS E MÉTODOS _____	17
4.1	MATERIAIS_____	17
4.2	MÉTODOS DE SÍNTESE _____	17
4.2.1	Primeira Etapa: Síntese Hidrotermal Estática _____	18
4.2.2	Segunda Etapa: Síntese Hidrotermal Dinâmica _____	18
4.2.2.1	Grupo 2.1: Influência da presença dos íons OH ⁻ , Cl ⁻ e CO ₃ ²⁻ _____	19
4.2.2.2	Grupo 2.2: Influência do teor de CO ₃ ²⁻ _____	20
4.2.3	Terceira Etapa: Comparação dos Caulins na Síntese _____	20
4.2.4	Nomenclatura Adotada _____	21
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS_____	22
4.3.1	Difração de Raios-X (DRX) _____	22
4.3.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) _____	22

4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
4.3.4	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	23
4.3.5	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)	23
4.3.6	Distribuição de Tamanho de Partículas	23
4.3.7	Área Superficial Específica e Volume de Poro	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CAULINS	24
5.1.1	Difração de Raios-X (DRX)	24
5.1.2	Análise Química (FRX)	27
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
5.1.4	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	30
5.1.5	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)	31
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: SÍNTESE EM SISTEMA HIDROTHERMAL ESTÁTICO	32
5.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	32
5.2.2	Análise Química (FRX)	34
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DOS ÍONS OH ⁻ , CL ⁻ E CO ₃ ²⁻	35
5.3.1	Difração de Raios-X (DRX)	35
5.3.2	Análise Química (FRX)	36
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
5.3.4	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	39
5.3.5	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)	39
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA DO TEOR DE Na ⁺ E CO ₃ ²⁻ NA SOLUÇÃO SÓDICA	42
5.4.1	Difração de Raios-X (DRX)	42
5.4.2	Análise Química (FRX)	43
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.4.4	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	45
5.4.5	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)	47
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA TEMPERATURA DE SÍNTESE	49

5.5.1	Difração de Raios X: Síntese com Metacaulim obtido do caulim do Rio Capim	49
5.5.1.1	Quantificação por Rietveld	53
5.5.2	Difração de Raios X: Síntese com Metacaulim obtido do caulim do Rio Jari	57
5.5.2.1	Quantificação por Rietveld	60
5.5.3	Análise Química (FRX)	64
5.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
5.5.5	Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)	66
5.6	RESULTADOS COMPLEMENTARES	69
5.6.1	Distribuição de Tamanho de Partículas	69
5.6.2	Área superficial Específica e Volume de Poros	72
6	CONCLUSÕES	76
7	SUGESTÕES	78
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina porosa, que é sua principal propriedade, já que seus poros e canais possuem tamanhos definidos e atuam seletivamente na adsorção de íons e/ou moléculas. Outra propriedade muito importante é a possibilidade de troca iônica, que acontece a partir da substituição de alguns Si com Al (ou outros metais), e com cátions (comumente Na, ou outros metais alcalinos ou alcalinos terrosos). Estas propriedades lhes dão grande valor comercial, e fazem com que possuam funções primordiais em processos industriais, atuando como adsorventes, catalisadores, trocadores iônicos, peneiras moleculares, etc. (Braga & Morgon 2007).

Por este motivo vêm sendo realizadas novas rotas de síntese para a obtenção de zeólitas para uso como catalisadores e adsorventes otimizados e específicos aos seus interesses, pois a obtenção destes compostos desperta grande interesse em indústrias químicas e petroquímicas (Braga & Morgon 2007).

O uso de caulim como fonte de Si e Al em estudos de síntese de zeólitas tem sido o caminho mais utilizado com o propósito de obtenção de processos de baixo custo (Breck 1974, Rabo 1976, Barrer 1978, Chandrasekhar & Pramada 1999, Maia *et al.* 2007, Rigo *et al.* 2009, Paz *et al.* 2010, Maia *et al.* 2011, Freitas *et al.* 2011). O Estado do Pará é detentor das maiores reservas de caulim de alta alvura para a indústria de cobertura de papel, correspondendo a mais de 90 % da produção nacional desse bem mineral (DNPM 2010). Duas empresas são responsáveis pela operação de três grandes minas, uma na região do Rio Jari (CADAM) e duas na região do Rio Capim (Imerys). Durante o processamento do caulim é gerado um grande volume de rejeitos, principalmente nas etapas de separação granulométrica e branqueamento, que é disposto em bacias de sedimentação, ocupando grandes áreas (Flores 2000, Martelli 2006, Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2008, Paz *et al.* 2010, Maia *et al.* 2011, Barata *et al.* 2012). Com isso, a utilização de rejeito caulínico como matéria-prima é ainda mais econômica, e tem-se mostrado bastante viável no estabelecimento de rotas ainda mais baratas na síntese de zeólitas. A princípio, não há perda de qualidade quando comparada com as zeólitas obtidas a partir de caulinita in natura/beneficiada (Shams *et al.* 2007, Maia *et al.* 2007, Paz *et al.* 2010, Maia *et al.* 2011) ou via tradicional, no qual se utiliza reagentes industrializados (Rigo *et al.* 2009).

No grupo de Mineralogia Aplicada – IG/UFPA foram feitos vários estudos utilizando o caulim e o rejeito de caulim (Flores 2000, Barata 2002, Martelli 2006), bem como a utilização destes como material de partida para a síntese de zeólitas, pois este é constituído, principalmente, por caulinita, que possui razão Si/Al igual a 1, que é ideal para a síntese de zeólita A (Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2008, Maia *et al.* 2011) e sodalita (Paz *et al.* 2010).

A sodalita sintética pode ser descrita pela fórmula geral $M_m[TO_4]_tX_x.qH_2O$, onde $M=Na^+$, Ca^{2+} , K^+ ...; $X=OH^-$, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ...; $0 < q < 2$ e T átomos que ocupam os sítios tetraédricos (Si, Al, Ge, Ga e B). Sua rede estrutural está baseada na “fusão” de subunidades conhecida como β -cadeia, que formam cadeias e canais interconectados, em que as entradas e saídas são controladas por anéis formados a partir de seis membros tetraédricos, com diâmetro cinético de abertura 2,65 Å (Bibby & Dale 1985). É importante considerar que esta subunidade pode se arranjar de diferentes maneiras para formar estruturas zeolíticas em comum: zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT (Smith 2000, Cejka *et al.* 2007). No entanto, de acordo com a lei de Ostwald a sodalita é termodinamicamente mais estável tornando sua presença na síntese destas outras zeólitas quase inevitável.

Alguns estudos vêm sendo realizados para a utilização da sodalita como: trocador iônico (Henmi 1987); membrana para separação de água de misturas (Khajavi *et al.* 2007, Khajavi *et al.* 2010a), e dessalinização de água do mar (Khajavi *et al.* 2010b); e material fotoluminescente (Sidike *et al.* 2007). Além disso, a NASA (2003) está desenvolvendo um projeto de tanque de combustível para automóveis movidos a hidrogênio, adsorvidos por zeólitas para armazenar e transportar o hidrogênio de forma segura. Logo, a utilização de sodalita para adsorção de moléculas com diâmetro pequeno desperta interesse nos pesquisadores, já que ela é altamente seletiva.

2 OBJETIVOS

GERAL

Desenvolver uma metodologia de síntese hidrotermal, utilizando como fonte de Si e Al caulins da região amazônica com características diferentes, em termos granulométricos e estruturais, visando à produção de sodalita com o menor teor possível de outras fases cristalinas.

ESPECÍFICOS

- Avaliar a produção de sodalita a partir da utilização de caulim e caulim calcinado como matérias de partida da síntese;
- Avaliar a influência dos ânions OH^- , Cl^- e CO_3^{2-} , na síntese da sodalita;
- Determinar a melhor relação estequiométrica de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, na reação de síntese;
- Avaliar os efeitos dos diferentes parâmetros de reações: tempo, temperaturas de reação com a finalidade de serem determinadas as condições ótimas de síntese.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAULIM

O caulim é uma rocha constituída por material argiloso, geralmente se encontra na cor branca, porém alguns minerais podem dar uma coloração rosa, devido ao teor de ferro. Esta rocha é composta principalmente por minerais do grupo caulinita, e outros componentes como quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Al e Ti (Luz & Damasceno 1994, Carneiro 2003, Martelli 2006).

A caulinita, diquita, nacrita e haloisita são argilominerais do grupo do caulim e envolvem quatro variedades politépica polimórfica, cuja composição química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Estes minerais consistem em estruturas de camada do tipo 1:1, combinadas sistematicamente de folhas tetraédricas (SiO_4) e octaédricas (AlO_6) com átomos de oxigênio compartilhando as duas folhas por força de Van der Waals. Esta estrutura é caracterizada por uma predominância de Al^{3+} em sítios octaédricos, porém algumas substituições isomórficas de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e V^{3+} por Al^{3+} possam ocorrer (Luz & Damasceno 1994, Carneiro 2003, Gardolinski *et al.* 2003, Martelli 2006, Brigatti *et al.* 2006).

De acordo com o teor de substituintes isomórficos, a caulinita pode se apresentar com elevada, média e alta ordem estrutural ao longo do eixo b da estrutura triclinica / monoclinica (Carneiro 2003, Martelli 2006). Conforme Toledo *et al.* (2003) a caulinita que apresenta elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição ao longo do eixo b, é chamada impropriamente de “bem cristalizada” ou “mal-cristalizada”, respectivamente.

Quando a caulinita contém um elevado grau de ordem no eixo b ela apresenta um difratograma com suas reflexões agudas e nítidas em 020 (4,45 Å), 110 (4,35 Å), 111 (4,17 Å), 111 (4,12 Å), 021 (3,837 Å) e 021 (3,734 Å) são menos intensas do que as reflexões basais 001 (7,15 Å) e 002 (3,566 Å). No entanto, na caulinita com elevado grau de desordem no eixo b essas reflexões menos intensas se “fundem” na banda difusa de formato triangular 020, 110 (4,45-4,422 Å) que ocorre no intervalo $19,5 < \theta < 24$ na caulinita “mal-cristalizada”. Podemos diferenciá-las também pela boa resolução dos dois “triplets” (“trincas de picos”): (2,553 Å; 2,521 Å; 2,486 Å) e (2,374 Å; 2,331 Å; 2,284 Å) nas caulinitas “bem

cristalizadas”, enquanto que na “mal-cristalizada” têm-se apenas dois “dublets” (pares de picos): (2,55 Å; 2,50 Å) e (2,375 Å; 2,325 Å) (Toledo *et al.* 2003).

O caulim é formado pela alteração de rochas feldspáticas por processos geológicos, ocorrendo em dois tipos de depósito: 1) primários, ou residuais, resultante da alteração de rocha *in situ*, por processo de intemperismo, hidrotermal ou “solfataras”; e 2) secundário formado pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce, classificados como sedimentares, areias caulínicas e argilas plásticas (Luz & Damasceno 1994, Carneiro 2003).

De acordo com Luz & Damasceno (1994) os caulins secundários apresentam baixos teores de micas e quartzo, além de também apresentar uma granulometria mais fina dos argilominerais, contudo apresentam contaminação de óxidos de ferro e titânio. O caulim sedimentar tem alta porcentagem de caulinita (acima de 60 % após o beneficiamento), tornando-se assim um material adequado para a indústria de papel. Este tipo de depósito é comum nas áreas do Rio Jari (AP) e Rio Capim (PA), onde estão localizadas as três maiores indústrias de beneficiamento de caulim do Pará: uma da indústria Caulim da Amazônia S.A (CADAM), e duas da Imerys Rio Capim Caulim S.A (IRCC).

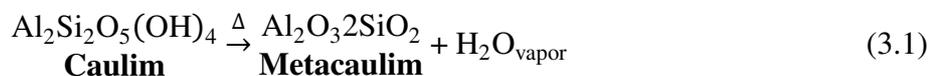
Caulim também é um termo utilizado para designar o produto do beneficiamento do caulim (rocha), que é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, que é o mais importante e abundante de seu grupo. Sua composição química teórica tem pequena variação, com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e teores em óxidos de Al_2O_3 39,5 %; SiO_2 46,5 %; H_2O 14,0 % (Klein 2002, Martelli 2006). Como os teores de Si e Al são bastante elevados o caulim é uma excelente matéria-prima fonte de Si e Al, com razão molar igual a 1.

O caulim pode ser considerado um dos minerais industriais mais importantes, e tem aplicação em diversos segmentos da indústria, um deles e o mais importante é o beneficiamento do caulim para cobertura de papel, a qual é responsável por gerar um grande volume de rejeito. Em uma das primeiras etapas do processo, o desareamento, é gerado um rejeito constituído basicamente por quartzo, e que segundo Maia (2007) é repostado no próprio local da lavra. Nas etapas seguintes, de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtração, geram um volume bem expressivo de rejeito, no qual gera problemas tanto de ordem financeira como ambiental, e sua deposição é feita em grandes lagoas de deposição. Este rejeito é constituído basicamente de caulinita e devido suas características é fonte de

várias pesquisas para seu reaproveitamento, por exemplo, produção de mulita para a fabricação de chamota e tijolo refratário (Martelli 2006) assim como também na produção de zeólitas (Maia *et al.* 2007, Paz *et al.* 2010).

3.1.1 Metacaulim

O caulim, quando submetido a aquecimento em altas temperaturas é transformado primeiramente em uma nova fase, produto amorfo aos raios X, denominado de metacaulim. Esta transformação ocorre, teoricamente, à cerca de 550°C por uma reação endotérmica de desidroxilação (Maia 2007), como segue na Eq. (3.1) abaixo:



No início do aquecimento da caulinita até 200°C, ocorre à eliminação de toda água fisiosorvida da superfície das partículas. No intervalo de 450-600 °C as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor e ocorre um colapso da sua estrutura original convertendo-se em uma forma não cristalina denominada metacaulim (Carneiro 2003, Martelli 2006).

Como o metacaulim é amorfo aos raios X, são necessários métodos alternativos para analisá-lo, como espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV), fluorescência de raios X (FRX), função de distribuição radial (FDR), espectroscopia de RMN, entre outros.

O metacaulim sofre mudanças durante o aquecimento. Espectroscopia de RMN de estado sólido mostrou que, quando a temperatura aumenta, a coordenação do número de átomos de Al é reduzida de 6 para 5 e 4, com Al^V e Al^{IV} desenvolvendo simultaneamente. Em altas temperaturas, quando novas fases começam a se cristalizar o Al^{VI} reaparece, alguns Al^{IV} persistem, mas Al^V desaparecem. A reatividade do metacaulim é máxima quando o teor de Al^{VI} é mínimo, pois a tendência da reatividade do metacaulim é diminuir com o aumento Al hexacoordenado (Heller-Kallai 2006).

As propriedades químicas do metacaulim diferem muito das propriedades do caulim. Visto que a caulinita é bastante estável em relação a ácidos, enquanto que o metacaulim é facilmente atacado. Uma caulinita de alta ordem estrutural é transformada em um metacaulim menos reativo. A diminuição do número de coordenação do Al torna-os propensos à extração

ácida, deixando um material muito poroso. O metacaulim com o maior teor de Al pentacoordenado é também o mais ácido-reativo (Heller-Kallai 2006).

O metacaulim é muito utilizado como matéria-prima para a síntese de zeólita. As zeólitas são formadas quando metacaulim reage, em condições hidrotérmicas, com soluções de NaOH. A síntese ocorre mais facilmente quando o teor de Al^{IV} e Al^V é coordenado no máximo, enquanto o teor de Al^{VI} é mínimo (Heller-Kallai 2006).

3.2 ZEÓLITAS

O termo zeólita vem do grego *zein* (ferver) + *lithos* (pedra), que significa pedra que ferve. A primeira zeólita descoberta, a stilbita, foi reconhecida em 1756, pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronstedt, onde foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido (Luz 1995, Maia 2007). Até 1825, dezoito zeólitas de ocorrência natural tinham sido encontrados. No restante do século XIX mais sete foram reconhecidas, e mais 12 no século XX. Além disso, um número considerável de zeólitas sintéticas tem sido feito recentemente e parece não ter equivalentes naturais (Barrer 1978).

Cristais finos de zeólitas são frequentemente encontrados em cavidades e fendas de rochas basálticas. As cavidades são formadas por bolhas de fluidos no magma, então os cristais de zeólita crescem como resultado da ação química sobre o magma, destes fluidos ou de líquidos que tenham, entretanto, deslocados eles. Zeólitas de origem vulcânica são geralmente dispersas na rocha e, portanto não são adequados para fins industriais (Barrer 1978).

No Brasil, até o momento não se tem conhecimento de depósitos zeolíticos, existem apenas ocorrências. Hamelmann descobriu a primeira ocorrência no país em 1998, na região da divisa dos estados do Maranhão e Tocantins, de origem sedimentar, com potencial econômico. Essas ocorrências somente possuíam valor no campo da pesquisa mineralógica e geológica, (Maia 2007).

Até o início do ano de 1940 as tentativas de sintetizar zeólitas foram, em grande parte, feitas por mineralogistas interessados na estabilidade das zeólitas. As condições de síntese foram aquelas que poderiam vir a ter surgido de forma natural, e muitas vezes envolvendo a

utilização de autoclave, sempre sob condição hidrotermal, em altas pressões e alta temperatura (Barrer 1978).

E em 1862 a primeira síntese de zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita a partir de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C (Breck 1974, Barrer 1978, Maia 2007). Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais e no final desta década já eram conhecidas mais de 10.000 patentes relacionadas com a síntese de zeólitas (Luz 1995).

As principais aplicações industriais das zeólitas são: catalisador; craqueamento; trocador iônico; peneira molecular; hidrocraqueamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica e química inorgânica, entre outros.

3.2.1 Estrutura e Classificação das Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, que consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias (Luz 1995, Braga & Morgon 2007).

Para a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares, que são sólidos com porosidade definida e seletividade de moléculas por suas dimensões e geometria (McCusker *et al.* 2001). Logo, estas propriedades as tornam bastante importantes industrialmente.

Quanto à cela unitária, as zeólitas podem ser representadas pela fórmula geral:

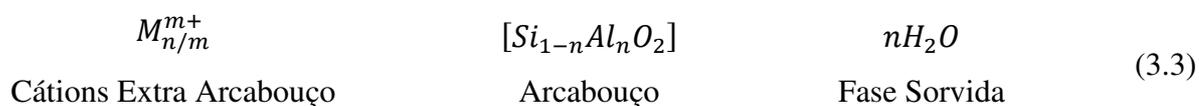
$$M \frac{x}{n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot w \text{H}_2\text{O} \quad (3.2)$$

Onde: n = a valência do cátion M,

w = o número de moléculas de água e

x e y = o número total de tetraedros por cela unitária.

Para Payra & Dutta (2003), a composição das zeólitas pode ser mais bem descrita através de três componentes:



O íon Al pode ser coordenado tetraedricamente, bem como octaedricamente ligados por oxigênio em silicatos. E, isto tem um grande efeito sobre estruturas de aluminossilicatos e sua composição. A substituição de alumínio por silício produz uma deficiência de carga elétrica que deve ser localmente neutralizada pela presença de um íon positivo adicional (geralmente um dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos) dentro dos interstícios da estrutura (Breck 1974).

De acordo com Luz (1995), Maia (2007) e Braga & Morgon (2007) algumas disposições básicas dos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ (unidades primárias TO_4) geralmente são agrupadas em subestruturas que, por simplicidade, são representadas por arestas e vértices, onde os átomos Si, Al e O não são explicitamente mostrados. Esta estrutura de arcabouço (do inglês *framework*) é relativamente aberta e caracterizada pela presença de canais e cavidades. Uma descrição de uma estrutura de zeólita quase sempre começa com uma descrição do tipo de enquadramento em termos do tamanho das aberturas dos poros e a dimensionalidade do sistema de canais (Bekkum *et al.* 2001).

A partir destas unidades primárias são formadas as unidades de construção secundárias (SBU, do inglês *Structural Base Units*), que são unidades teóricas usadas na descrição estrutural, não podendo ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização das zeólitas. As SBU's contêm até 16 átomos, resultando na formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R).

Segundo McCusker *et al.* (2001), o arcabouço zeolítico é formado por moléculas hospedeiras (tetraedros de Si e Al), no qual se ligam entre si formando poros, que proporcionam a entrada de moléculas visitantes (cátions trocáveis e água).

Quando as SBU's se agrupam formando os poliedros, também conhecidos como cadeias e cavidades (do inglês *cage* e *cavity*), à estrutura zeolítica também possui sua classificação, tal como: α -cavidade, β -cadeia ou cadeia sodalita, γ -cavidade ou cavidade

gmelina e a ϵ -cavidade ou cavidade cancrinita. Essas denominações (sodalita, gmelina e cancrinita) referem-se às primeiras zeólitas descobertas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades/cadeias (Maia 2007).

As zeólitas são classificadas em sete grupos diferentes (Tabela 3.1), de acordo com sua estrutura, sendo que cada um deles, tem uma subunidade comum da estrutura (SBU).

A classificação das zeólitas lista as celas unitárias típicas, o tipo de poliedro, o espaço vazio das zeólitas desidratadas com base na quantidade de água contida na zeólita totalmente hidratada, o tipo de sistema de canais, e o tamanho da abertura dos principais canais para cada zeólita (Breck 1974).

Tabela 3.1: Grupos estruturais das zeólitas.

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Philipsita
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, Chabasita
5	Complexa 4-1 T_5O_{10}	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5-1 T_8O_{16}	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4-4-1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Stilbita

Fonte: Luz (1995).

3.3 SODALITA

De acordo com o trabalho de Khajavi *et al.* (2007), Ding *et al.* (2010) e Paz *et al.* (2010) o mineral sodalita com composição química $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$ foi primeiramente descoberto por Thomson em 1811 e depois de alguns anos, em 1930, sua estrutura foi esclarecida por Paulling. A partir desta descoberta, diferentes processos de sínteses foram realizados para produzir sodalitas com as mais variadas composições. A fórmula geral desta estrutura é $M_m[TO_2]_tX_x$, onde T é o átomo da unidade principal (Si, Al, Gr, Ga e B), X é o constituinte da unidade secundária (Cl, Br, OH, H_2O , etc.) e M é um metal alcalino ou um alcalino terroso. Os átomos T são coordenados tetraedricamente com oxigênio e conectados com outro átomo T formando uma conexão alternada nos vértices partilhando TO_4 tetraédricos.

O arranjo deste mineral é completamente formado por poliedros octaédricos uniformes truncados, chamados de cadeia sodalita ou β -cadeia (Khajavi *et al.* 2007, Ding *et al.* 2010). A β -cadeia é formada por 6 anéis simples de 4 tetraedros (S4R) e 8 anéis simples de 6 tetraedros (S6R) e apresenta a seguinte notação $[4^6 6^8]$. Essa notação, segundo a IUPAC, informa o número e os tipos de anéis que formam a cadeia, assim o expoente indica o número de anéis e a base o tipo de anéis (McCusker *et al.* 2001).

A “fusão” destes poliedros forma o arcabouço da sodalita (Figura 3.3.1). E a combinação da β -cadeia com outras SBU's dá origem a várias outras zeólitas (Braga & Morgon 2007), como a zeólita LTA, zeólita LTX/LTY (FAU) e EMT (Figura 3.3.2).

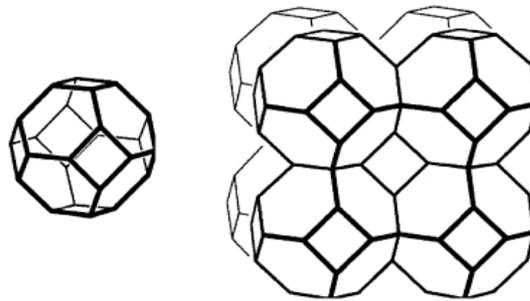


Figura 3.3.1: β -cadeia ou cadeia sodalita (esquerda) e o arcabouço da sodalita (direita).
(Fonte: Khajavi *et al.* 2007).

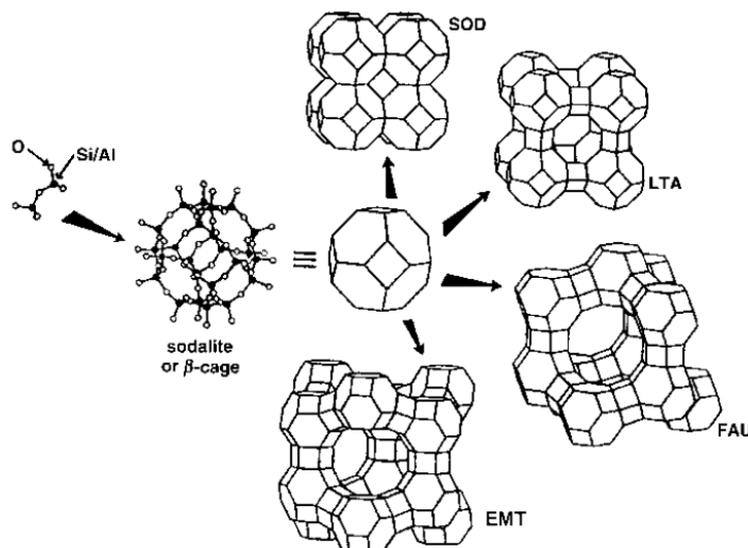


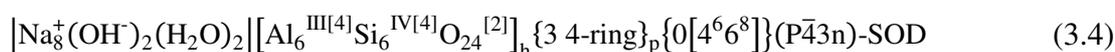
Figura 3.3.2: A construção de quatro diferentes arcabouços zeolíticos com a β -cadeia.
(Fonte: Auerbach *et al.* 2003)

Baseado na interação entre o átomo hóspede e o átomo hospedeiro, sodalitas com características químicas diferentes podem ser obtidas, e podem pertencer à categoria de feldespatóides, clatratos ou zeólitas.

A sodalita natural com composição típica descrita anteriormente é considerada um feldspatóide, porque não contém água no centro das cadeias, ocupadas somente por ânions de cloro (Smith 2000). No entanto, sodalitas sintetizadas sobre condições diferentes daquelas encontradas no ambiente natural apresentam outras composições, como é o caso da família hidroxisodalita (HS), também denominada de sodalita básica (BS) ou sodalita hidratada (ZH). Estas já contêm moléculas de água nas cadeias e canais, o que caracteriza água zeolítica, favorecendo sua classificação no grupo das zeólitas (Paz *et al.* 2010). No entanto, a hidroxisodalita também é classificada no grupo dos clatratos, no qual é formado por matrizes cúbicas de β -cadeia e tem a mesma composição estrutural como a sodalita, em forma de “gaiolas”. Como todos os outros clatratos, este tem uma abertura de oxigênio de seis membros com um diâmetro cinético de 2,65 Å (Khajavi *et al.* 2007).

A estequiometria da sodalita sintética pode ser descrita como: $M_n[AlSiO_4]_tX_x \cdot qH_2O$, onde $M = Na^+, Ca^{2+}, K^+ \dots$; $X = OH^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} \dots$; $0 < q < 2$ e tem um arcabouço formado por TO_4 ($T = Al, Si$). Onde sua estrutura é cúbica com grupo espacial P-43n, resultado do empilhamento de 14-T consistindo de oito anéis com seis membros alternando tetraedros de AlO_4 e SiO_4 e seis anéis com quatro membros. A dimensão livre inscrita da esfera de 14-T (β -cadeia) é 6,6 Å e o acesso à cadeia através da janela do anel de seis membros (canal) é 2,2 Å (Barnes *et al.* 1999b, Armstrong & Dann 2000, Xu *et al.* 2010).

De acordo com a IUPAC (McCusker *et al.* 2001), as propriedades de materiais microporosos e mesoporosos são controladas principalmente pela sua composição química e as suas estruturas, a fórmula química de cristal deve descrever estas características de forma padronizada. Além disso, a fórmula deve ser coerente com as recomendações da União Internacional de Cristalografia para a nomenclatura dos tipos de estrutura inorgânicos, com as regras IUPAC e com o uso comum, sendo flexível o suficiente para permitir que o pesquisador de enfatizar apenas aqueles pontos que são relevantes para o seu trabalho. Com isso, a fórmula química do cristal da Sodalita Básica é representada por:



Na célula unitária, existem 8 íons Na^+ , 2 íons OH^- e 2 moléculas de H_2O nos poros como átomos hóspedes, com 6 Al (estado de oxidação III), 6 Si (estado de oxidação IV), e 24 O no arcabouço hospedeiro, os átomos de silício e alumínio estão todos em coordenação tetraédrica, o arcabouço é conectado por dois átomos de oxigênios, a célula unitária observada é do mesmo tamanho que a topológica, o sistema de canais é tri-dimensional e pode ser construído através da ligação de 4 anéis. A descrição dos poros indica que existem somente cadeias sodalita, $[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24}]^{8-}$, e são 0-dimensionais (isto é, apresentam apenas pequenas janelas). A Sodalita básica possui grupo espacial P-43n, e o código do tipo de arcabouço zeolítico é SOD (McCusker *et al.* 2001).

3.3.1 Processo de Síntese de Sodalita

A síntese de sodalita pode ser realizada de várias maneiras: por reações de condensação a baixas temperaturas em solução básica; altas temperaturas; sinterização no estado sólido; e transformação de estrutura. A rota sintética adequada é usualmente determinada pela estabilidade do ânion presente na cavidade em relação à temperatura e a matéria-prima. Por isso, é normalmente sintetizada com sódio, como cátion extra-arcabouço, mas o íon trocável permite muitas substituições (como exemplo Li, Ag, K) a ser realizadas (Ding *et al.* 2010).

A partir desta idéia, Henmi (1987) em seu trabalho sintetiza hidroxisodalita com alta capacidade de troca catiônica a partir de cinza leve e solução de NaOH (3,5 mol/L) em Erlenmeyer, a 85-90 °C por 3-24 horas. Neste processo a hidroxisodalita atua como trocador iônico inorgânico ou um agente adsorvente iônico capaz de remover cátions como NH_4^+ e íons de metais pesados tóxicos de águas industriais e esgotos visando a melhoria de solos e tratamento de água.

A princípio, somente moléculas muito pequenas como Hélio (2,6 Å), Amônia (2,5 Å) e Água (2,66 Å) podem acessar e entrar nas cavidades da sodalita. Com isso, Khajavi *et al.* (2007) mostra em seu trabalho que a separação de água de misturas como: álcool e água podem ser possíveis. Esse autor sintetizou a membrana de hidroxisodalita sem defeito para o uso em diferentes aplicações de separação. A membrana hidroxisodalita foi sintetizada partindo de soluções de aluminato de sódio e silicato de sódio (segundo o método tradicional, via gel) em autoclaves rotativas, a 140 °C por 3,5 horas com discos de α -alumina para suportar a membrana.

Khajavi *et al.* (2010b) também utilizou esta membrana hidroxisodalita para remover seletivamente a água durante a reação de esterificação de ácido acético com etanol e com 1-butanol para aumentar a formação do produto, alterando as condições de equilíbrio no sentido de formação dos produtos. No sistema de reação, a membrana foi capaz de remover a água, além de aumentar a conversão dos produtos em 30%. Apesar da natureza hidrofílica da hidroxisodalita, a membrana mostrou uma boa estabilidade nas condições da reação.

Sodalitas sintéticas são produzidas em escala industrial para utilizações específicas ou preparada em laboratório na tentativa de explorar a química do cristal e suas propriedades. Estas Sodalitas podem ser modificadas para produzir uma variedade de materiais com propriedades específicas e atraentes industrialmente (Gualtieri & Aprea 2006).

Gualtieri & Aprea (2006) preparam hidroxisodalita-Na via síntese hidrotermal utilizando uma solução de NaOH (16M) com silicato de alumínio hidratado como sólido reagente. A síntese foi realizada num reator de Teflon e agitada durante 3 dias a 140 °C. Após as primeiras 24 h, o reator foi aberto e a fase líquida substituída por uma nova solução de NaOH. O produto da síntese foi então lavado com água destilada e seco a 80 °C. O NaOH foi extraído da hidroxisodalita-Na usando água destilada com uma pequena quantidade de H₂SO₄ em um aparelho de *Soxhlet* durante 3 dias, obtendo-se hidrosodalita-Na. O produto foi seco a 80 °C, e então realizada a troca catiônica com K⁺ a partir de uma solução de 1N K⁺, sob agitação contínua durante 24 h, para obter a hidrosodalita-K.

Khouchaf *et al.* (1998) sintetizaram sodalita-Na a partir de reação com gel seguindo a composição molar: 3,4 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 33 Na₂O : 70 H₂O. A cristalização da sodalita-Na foi atingida pelo aquecimento a 110 °C por 3 dias. Este produto de síntese foi lavado duas vezes com uma solução ZnCl₂, e então submetida a calcinação a 600 °C durante 5 horas, resultando em uma Sodalita-Zn.

Zheng *et al.* (2009) sintetizou Sodalitas com arcabouços ultramicroporosos, apresentando baixa, e alta razão de Si/Al e sílica pura, para a separação de hidrogênio a elevadas temperaturas. A síntese da Sodalita com baixa sílica foi realizada na ausência de agentes direcionadores de estruturas orgânicas (do inglês *structure-directing agents* - SDAs), enquanto que sodalitas com alta sílica e sílica pura foram obtidas na presença de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e etileno glicol (EG), respectivamente, atuando como SDAs. Estas três estruturas de sodalita exibiram características diferentes na acessibilidade de

hidrogênio devido as diferenças de razão Si/Al nos seus arcabouços e a estabilidade térmica. O hidrogênio adsorvido foi liberado das cadeias sodalita a 380, 550 e 480 °C para sodalitas de baixa-sílica, de alta-sílica e sílica pura, respectivamente, indicando que é possível sua aplicação na separação de hidrogênio.

De acordo com Heller-Kallai & Lapidés (2007) as sínteses partindo de caulinita, como fonte de Si e Al, com solução de NaOH foram estudadas por muitos pesquisadores desde 1892 e estão sendo reexaminados em detalhe até os dias atuais.

O processo de síntese da maioria das zeólitas partindo-se de caulinita passa por duas etapas. Primeiramente, a caulinita é tratada, ou por meio térmico ou por meio mecânico, para se obter na metacaulinita. Em seguida, a metacaulinita é reagida com uma fonte do cátion e, se necessário, com outra fonte de Si, para a formação de zeólitas com razão Si/Al maior que 1, nas condições de síntese (temperatura, tempo e relação cátion/Al) apropriadas para a zeólita pretendida (Breck 1974, Barrer 1978, Maia *et al.* 2007, Maia 2011).

Na literatura encontra-se vários pesquisadores utilizando a caulinita como material de partida para a síntese de sodalita (Breck 1974, Barrer 1978, Buhl *et al.* 1997, Smith *et al.* 2008) apesar de a metacaulinita ser mais reativa na síntese de zeólitas. Isso ocorre porque ao comparar a caulinita e metacaulinita como material de partida constatou-se que a sodalita é mais facilmente formada através da caulinita e zeólita A cristaliza-se com mais facilidade a partir de metacaulinita (Benharrats *et al.* 2003, Heller-Kallai & Lapidés 2007).

É importante considerar ainda a inevitável formação da sodalita na síntese de outras zeólitas, uma vez que, a cadeia sodalita, pode se arranjar de diferentes maneiras para formar estruturas zeolíticas em comum: zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT (Smith 2000, Cejka *et al.* 2007). No entanto, a hidroxisodalita mostra-se mais estável que a LTA, especialmente em aplicações de altas temperaturas (Khajavi *et al.* 2010c), pois do ponto de vista termodinâmico a zeólita LTA é uma fase metaestável e tende a transformar em hidroxisodalita (Maia 2007).

Outra observação que deve ser levada em consideração é que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim, como foi verificado no trabalho de Kallai & Lapidés (2007) que utilizaram 8 tipos de caulins de diferentes localidades na síntese de zeólitas, e em todos os produtos foi verificada somente a síntese da hidroxisodalita. Assim, ao reagir a caulinita com uma solução de NaOH de suficiente concentração, o produto obtido

foi hidroxisodalita, sem nenhuma diferença significativa entre as amostras, independente do tipo de caulinita utilizada. Entretanto, o mesmo não ocorreu quando essas mesmas amostras de caulinitas passaram pelo processo de calcinação, antes da síntese, pois foram obtidos diferentes produtos (Kallai & Lapidés 2007).

A sodalita também é muito conhecida por ser o principal produto formado, além de outras zeólitas (ou *DSP – desilication products*), de forma involuntária, no beneficiamento de alumina pelo Processo Bayer. (Barnes *et al.* 1999b, Armstrong & Dann 2000, Smith *et al.* 2008). E vale destacar que, no estado do Pará, com grande tradição na exploração de depósitos de bauxita e de usinas de transformação de alumina e alumínio, cada vez mais as novas áreas de pesquisa, como as da região de Paragominas, são de bauxitas com alta sílica reativa (i.e., alta caulinita). Muitas vezes, a Sodalita é descartada juntamente com o rejeito (lama vermelha), resultando assim, em aspectos positivos e negativos. Esse tipo de estrutura é indesejável, pois aumenta sensivelmente os custos de produção (maior consumo de NaOH), bem como, da formação das zeólitas, que incorporam na sua estrutura o alumínio do licor rico (Smith 2009). Porém, na sua estrutura são inseridas impurezas, contidas no licor, que são prejudiciais para o processo (Smith *et al.* 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de síntese foram desenvolvidos no LAMP (Laboratório de Adsorção e Materiais Porosos), pertencente à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, assim como no Laboratório de Análises Químicas, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

As análises para caracterização mineralógicas, da matéria-prima e dos produtos de sínteses, foram realizadas no LCM (Laboratório de Caracterização Mineral), do Instituto de Geociências. As análises de caracterização morfológica foram realizadas no LabMEV (Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura), do Instituto de Geociências. As análises de espectrometria de absorção no infravermelho, área superficial e porosidade foram realizadas no LCO (Laboratório de Catálise e Oleoquímica) do Instituto de Química. Todos os laboratórios estão situados na Universidade Federal do Pará.

4.1. MATERIAIS

Os materiais de partida utilizados constituíram-se do rejeito proveniente do processo de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, fornecido pela indústria localizada na região do Rio Jari (CADAM S.A.) e um subproduto deste beneficiamento, fornecido pela indústria localizada na região do Rio Capim (Imerys RCC). Estes materiais foram previamente secos a 105 °C, peneirados para serem utilizados nas sínteses.

Como fonte de sódio foi utilizado hidróxido de sódio, cloreto de sódio e carbonato de sódio produzido pela Vetec Química Fina Ltda.

4.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

Os ensaios do desenvolvimento do método de síntese para produção da zeólita sodalita como fase essencialmente predominante foi planejado em três etapas de metodologia de síntese hidrotermal descritos a seguir.

4.2.1. Primeira Etapa: Síntese Hidrotermal Estática

Nesta etapa utilizou-se o caulim da região do Rio Jari diretamente com a solução de hidróxido de sódio, sem o prévio tratamento térmico, o que seria uma vantagem econômica sobre outros métodos que utilizam metacaulim como fonte de sílica e alumina na síntese de sodalita.

As sínteses de sodalita foram realizadas em reatores de aço inox revestidos de teflon (PTFE), com capacidade máxima de 50 mL, sob condição hidrotermal em estufa as temperaturas de 80, 100, 120 e 150 °C, sob pressão autógena e tempo de reação final de 24 horas.

As quantidades de matérias primas (caulim e hidróxido de sódio) foram determinadas a partir de cálculos estequiométricos, que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: $1,26 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$.

Assim, misturou-se 1,719 g de caulim com 3,4 ml de solução de hidróxido de sódio a 5 mol/L e 20 mL de água destilada. Em seguida os reatores foram colocados na estufa com a respectiva temperatura, por um período de 24 h. Após esse intervalo os reatores foram retirados da estufa, resfriados em água corrente até temperatura ambiente, e então abertos.

As misturas reacionais foram separadas por filtração, sendo a fase sólida (zeólita) de interesse, lavada com água destilada até que apresentasse pH ~ 7. Em seguida os materiais foram secos a 105 °C por 6 h.

4.2.2. Segunda Etapa: Síntese Hidrotermal Dinâmica

Nos ensaios anteriores, com autoclaves sem agitação, apesar de oferecerem uma metodologia na qual não foi necessária a etapa de calcinação do caulim como vantagem de processo, apresentam desvantagens referente à dificuldade de homogeneização, bem como a necessidade de reatores mais resistentes, pois trabalham sob pressão. Com isso, esta segunda etapa de ensaios foi desenvolvida na qual a pressão de trabalho é a pressão atmosférica, com temperaturas igual ou inferior a 100 °C, utilizando como fonte de silício e alumínio o metacaulim.

A produção de metacaulim seguiu a metodologia desenvolvida por Maia *et al.* (2007), que consiste em submeter o caulim a calcinação em mufla a 700 °C, por um período de 2 h,

tempo suficiente para que a estrutura da caulinita fosse quebrada e transformada em metacaulinita, material amorfo ao DRX.

No processo hidrotermal dinâmico todas as sínteses de sodalita foram realizadas em balão de vidro de três vias, com volume máximo de 1000 mL, sob agitação e refluxo, e aquecimento em manta térmica controlada por termopar interno (Flores 2000, Santos 2011), com temperatura máxima utilizada de $95\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

Nesta etapa as sínteses foram realizadas somente com o caulim do Rio Capim, visto que a quantidade de caulim do Rio Jari não era suficiente para que as sínteses fossem replicadas.

A segunda etapa foi desenvolvida para avaliar a influência da presença dos íons OH^- , Cl^- e CO_3^{2-} na solução aquosa, e a influência da concentração de sódio e do íon CO_3^{2-} na síntese de sodalita. Esta etapa foi dividida em dois grupos de ensaios:

4.2.2.1. Grupo 2.1: Influência da Presença dos Íons OH^- , Cl^- e CO_3^{2-}

Primeiramente, foram realizados ensaios utilizando o metacaulim do Rio Capim como precursor do processo de síntese de acordo as relações molares descritas abaixo, na temperatura de 95 °C e tempo fixo de 4 h, com a finalidade de avaliar a influência da solução sódica com a presença dos íons OH^- , Cl^- e CO_3^{2-} na síntese de sodalita. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

A primeira síntese foi realizada misturando-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução de hidróxido de sódio a 5 mol/L (5 mol/L NaOH), que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: $2,78\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$.

A segunda síntese foi realizada misturando-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução sódica com hidróxido de sódio a 5 mol/L mais cloreto de sódio a 1 mol/L (5 mol/L NaOH + 1 mol/L NaCl), que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: $3,88\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$.

A terceira síntese foi realizada misturando-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução sódica com hidróxido de sódio a 5 mol/L mais carbonato de sódio a 1 mol/L (5 mol/L NaOH + 1 mol/L Na_2CO_3), que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: $3,89\text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$.

4.2.2.2. Grupo 2.2: Influência do Teor de CO_3^{2-}

A partir desses ensaios verificou-se que a sodalita foi sintetizada com as três composições molares, sendo que a presença de Na_2CO_3 proporcionou a formação de sodalita como única fase zeolítica. Com isso, decidiu-se fazer novos experimentos, diminuindo-se a relação molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (descritas abaixo), conseqüentemente diminuiu-se a concentração de NaOH e Na_2CO_3 nas soluções sódicas, para verificar a influência do teor de sódio e carbonato na síntese de sodalita. Manteve-se o metacaulim do Rio Capim como precursor, temperatura de $95\text{ }^\circ\text{C}$ e tempo final de 2 horas.

A síntese foi realizada misturando-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução sódica com hidróxido de sódio a 3 mol/L mais carbonato de sódio a 0,6 mol/L (3 mol/L NaOH + 0,6 mol/L Na_2CO_3), que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: 2,33 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$.

Em seguida, uma nova síntese foi realizada misturando-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução sódica com hidróxido de sódio a 1 mol/L mais carbonato de sódio a 0,2 mol/L (1 mol/L NaOH + 0,2 mol/L Na_2CO_3), que resultou em uma mistura reacional com relação molar de: 0,78 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$. Todos os produtos foram filtrados, lavados com água destilada até pH ~ 7. Em seguida os materiais foram secos a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

4.2.3. Terceira Etapa: Comparação dos Caulins na Síntese

Com a realização dos ensaios preliminares foi possível estabelecer a melhor condição de síntese de processo para obtenção de sodalita. Dessa maneira, esta etapa foi programada para possibilitar um estudo comparativo do processo de síntese de sodalita a partir de metacaulim com a utilização de dois caulins oriundos das regiões do Rio Capim e da região do Rio Jari, os quais apresentam características bem diferentes entre si. Além deste comparativo, procurou-se avaliar também a influência das temperaturas dos ensaios, variando-as em 95, 90 e $85\text{ }^\circ\text{C}$.

- Material de partida: Metacaulim do Rio Capim; Relação molar: 3,89 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$, com solução de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$; Temperaturas: 95, 90 e $85\text{ }^\circ\text{C}$.
- Material de partida: Metacaulim do Rio Jari; Relação molar: 3,89 $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$, com solução de $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$; Temperaturas: 95, 90 e $85\text{ }^\circ\text{C}$.

Para cada condição de síntese relatada acima, misturou-se 100 g de metacaulim com 500 ml de solução sódica com hidróxido de sódio a 5 mol/L mais carbonato de sódio a 1 mol/L (5 mol/L NaOH + 1 mol/L Na₂CO₃). Para o acompanhamento da reação foram retiradas alíquotas de cada batelada. Em seguida, as alíquotas foram filtradas e lavadas com água destilada até pH ~ 7, em seguida, seco a 105 °C por 6 h.

4.2.4. Nomenclatura Adotada

Na Tabela 4.1 estão apresentadas as nomenclaturas dos produtos de síntese de acordo com suas condições experimentais. As nomenclaturas foram organizadas identificando-se primeiramente a matéria prima, utilizada como fonte de Si e Al através das letras: MC para o metacaulim do Rio Capim; CJ para o caulim e MJ para o metacaulim do Rio Jari; em seguida a temperatura, a relação Na₂O/Al₂O₃ na mistura reacional, e finalmente a solução sódica utilizada: OH para a solução contendo somente NaOH, Cl para a solução contendo NaOH + NaCl, e CO₃ para a solução contendo NaOH + Na₂CO₃.

Tabela 4.1: Nomenclatura dos produtos de síntese

Amostra	Material de Partida	Temperatura (°C)	Na ₂ O /Al ₂ O ₃	Solução sódica
CJ-80-1,26-OH	CRJ	80	1,26	NaOH
CJ-100-1,26-OH	CRJ	100	1,26	NaOH
CJ-120-1,26-OH	CRJ	120	1,26	NaOH
CJ-150-1,26-OH	CRJ	150	1,26	NaOH
MC-95-2,78-OH	MRC	95	2,78	NaOH
MC-95-3,88-Cl	MRC	95	3,88	NaOH + NaCl
MC-95-3,89-CO ₃	MRC	95	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-95-2,33-CO ₃	MRC	95	2,33	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-95-0,78-CO ₃	MRC	95	0,78	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-90-3,89-CO ₃	MRC	90	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-85-3,89-CO ₃	MRC	85	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MJ-95-3,89-CO ₃	MRJ	95	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MJ-90-3,89-CO ₃	MRJ	90	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MJ-85-3,89-CO ₃	MRJ	85	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-95-3,89-CO ₃ -2h	MRJ	95	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃
MC-95-3,89-CO ₃ *	MRJ	95	3,89	NaOH + Na ₂ CO ₃

-2h: com duas horas de síntese; *: com 40 min de síntese.

4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1. Difração de Raios-X (DRX):

As análises pelo método do pó foram realizadas em Difratorômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (θ/θ) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,54060 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo (2200 W-60 kv). Foi utilizado filtro $K\beta$ de Ni e as seguintes condições instrumentais:

- a) Materiais de partida e produtos de síntese:

Varredura de 5° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 30 s, fenda fixa divergente de $1/4^\circ$ e anti-espalhamento de $1/2^\circ$, Máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s.

- b) Refinamento (quantificação de fases cristalinas):

Varredura de 10° a $75^\circ 2\theta$, voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA, tamanho do passo: $0,02^\circ 2\theta$ e tempo/passo: 30 s, fenda automática, Máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s.

A identificação de fases cristalinas foi realizada no software X Pert High Score Plus da PANalytical. As fichas Cif utilizadas no refinamento foram adquiridas pela Bases de Dados de Estruturas Cristalinas (ICSD).

O software usado no refinamento das amostras foi o FULLPROF desenvolvido por Juan Rodríguez Carvajal, com interface desenvolvida por Thomas Sheller chamada de FULL.

4.3.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX):

Foi utilizado disco de vidro (1g amostra + 6g $\text{Li}_2(\text{BO}_4)_7$) para análise dos elementos maiores e traço, utilizando o espectrômetro sequencial Axios Minerals, tubo de raios X cerâmico anodo de Rh de 2,4kW, PANalytical, utilizando o programa IQ+.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As análises foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV

modelo LEO-1430. As amostras foram metalizadas com platina/ouro e o tempo de recobrimento foi de 2,0 minutos. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μA , voltagem de aceleração constante = 10 kv. Distância de trabalho = 15 mm.

4.3.4. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG):

As medidas foram feitas em um equipamento modelo PL Thermal Science com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV):

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Electron Corporation, modelo IR 100, com transformada Fourier, na região espectral de 4000-400 cm^{-1} , utilizando 64 scans de varredura, com resolução de 4 cm^{-1} . A preparação da amostra foi realizada com KBr, em pastilhas prensadas, na proporção de 1 mg de amostra para 200 mg de KBr.

4.3.6. Distribuição de Tamanho de Partículas:

As análises de tamanho de partícula foram realizadas no equipamento Laser Particle Sizer ANALYSETTE 22 da Fritsch GmbH, e para a aquisição dos dados e das curvas de distribuição granulométrica utilizou-se o software MaScontrol da Fritsch GmbH. Para melhor dispersão das amostras, em meio aquoso, adicionou-se como defloculante o pirofosfato de sódio.

4.3.7. Área Específica (AE) e Volume Total de Poros (VTP):

As análises de área específica e o volume total de poros foram obtidos usando o analisador QUANTACHROME/Nova – 1200. As medidas foram realizadas na temperatura de N_2 líquido, a 77 K. Antes das análises, as amostras passaram por tratamento térmico de 300 °C por 3 h, a vácuo. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção-desorção, a partir das quais foram calculados os valores de AE pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller) e VTP pelo método BJH (Barrett – Joyner – Halenda).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CAULINS

5.1.1. Difração de Raios X (DRX)

A composição mineralógica do caulim da região do Rio Capim (CRC) e do Caulim do Rio Jari (CRJ) utilizados neste trabalho podem ser observados através dos difratogramas de Raios X apresentado na Figura 5.1.1. Observa-se a presença de dois picos principais com distancias de 7,17 e 3,57 Å, característico do argilomineral caulinita, o que corresponde às reflexões basais (001) e (002), respectivamente. Também apresentou um pico, de pequena intensidade, em 3,52 Å, característico do mineral anatásio considerado como mineral acessório da rocha (Montes *et al.* 2002, Carneiro *et al.* 2003, Sousa *et al.* 2006). Com isso, os materiais do presente estudo são constituídos, essencialmente, pelo argilomineral caulinita com presença de anatásio, em baixa concentração.

A partir do difratograma do CRC observa-se que, a caulinita apresenta alta ordem estrutural ao longo do eixo b, no qual ocorre a resolução (reflexões agudas e nítidas) do “*triplet*”, que compreende o intervalo de 19,5 a 23,5 °2θ, e dos “*triplets*” d = 2,56; 2,53; 2,49 Å e d=2,38; 2,34 e 2,29 Å. O CRJ apresenta uma caulinita com desordem estrutural, pois os picos do “*triplet*” em 19,5 a 23,5 °2θ se “fundem” em uma banda de formato triangular, enquanto que os outros “*triplets*” (2,56 a 2,48 Å e 2,38 a 2,29 Å) mostram uma forte tendência a transformarem-se em “*dublets*” (Kotschoubey *et al.* 1999, Toledo *et al.* 2003).

O resultado da análise quantitativa de fases dos caulins CRC e CRJ utilizando o Método de Rietveld podem ser observados na Figura 5.1.2 e 5.1.3, respectivamente. A função utilizada para o ajuste do perfil foi TCH (*Thompson-Cox-Hastings*). Os cálculos foram realizados mediante ajuste do perfil calculado (em preto) ao observado (em vermelho) a partir do método dos mínimos quadrados, o qual foi acompanhado pelos indicadores estatísticos R-Bragg e GoF (*goodness of fit*).

A região de 19,5 a 20 °2θ foi excluída do refinamento para minimizar os efeitos do *background*. Durante o refinamento foi ajustado o *background* do difratograma (com pontos ajustáveis), parâmetros do perfil, simetria dos picos, orientação preferencial e parâmetros da cela unitária.

Os indicadores estatístico GoF, R-Bragg, Rwp e Rexp estão apresentados na Tabela 5.1.1, para as amostras de caulim utilizadas. Estes valores mostram um bom refinamento. Através do método, verificou-se que a amostra CRC era constituída de 99,73 % de caulinita e 0,27 % de anatásio. E a amostra CRJ constituída de 98,38 % de caulinita e 1,62 % de anatásio.

Tabela 5.1.1: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento dos caulins do Rio Capim e Rio Jari.

Amostras	GoF	Rwp	Rexp	Fases	R-Bragg
CRC	1,7	19,1	11,0	Caulinita	0,94
				Anatásio	1,67
CRJ	1,3	18,1	13,6	Caulinita	0,62
				Anatásio	3,72

A Figura 5.1.4 apresenta os difratogramas dos caulins tratados termicamente a 700 °C por 2 h. Observa-se que os materiais não apresentam as reflexões (001) e (002) da caulinita, indicando a desidroxilação dos mesmos, tornando-os amorfos a difração de raios X. Com a quebra da estrutura da caulinita percebe-se somente o pico em 3,52 Å, referente ao anatásio, nas duas amostras, pois este não sofre alteração nesta faixa de temperatura. Os materiais calcinados foram denominados de metacaulim da região do Rio Capim (MRC) e metacaulim da região do Rio Jari (MRJ).

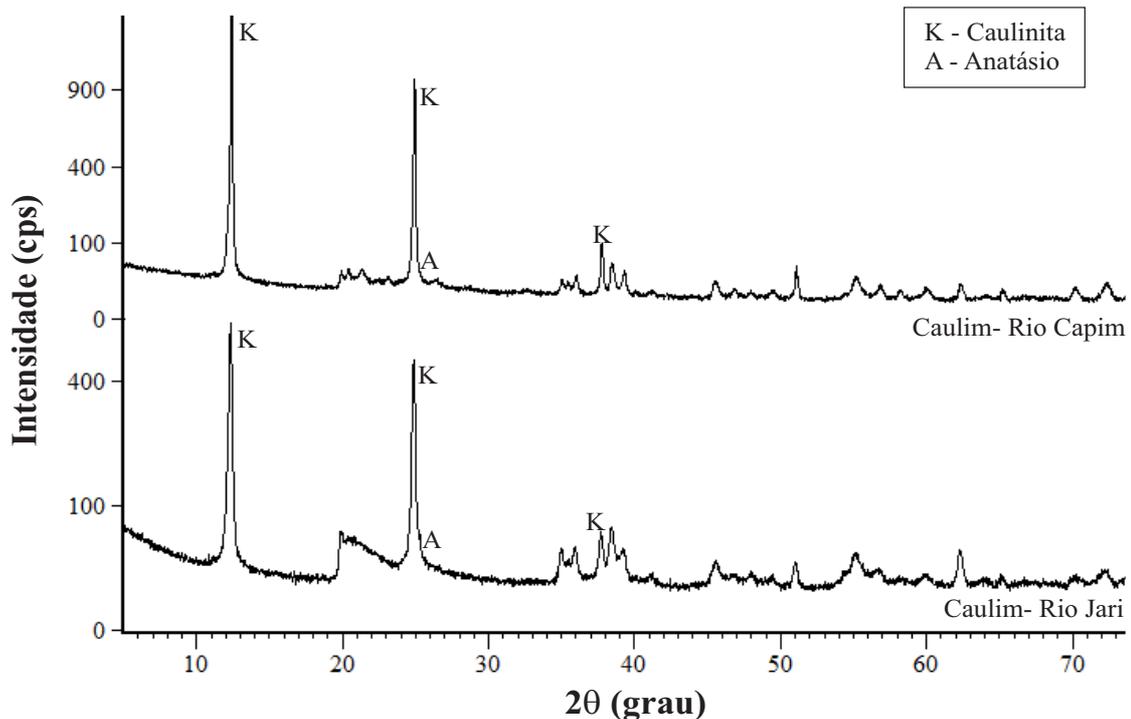


Figura 5.1.1: Difratogramas dos Caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari.

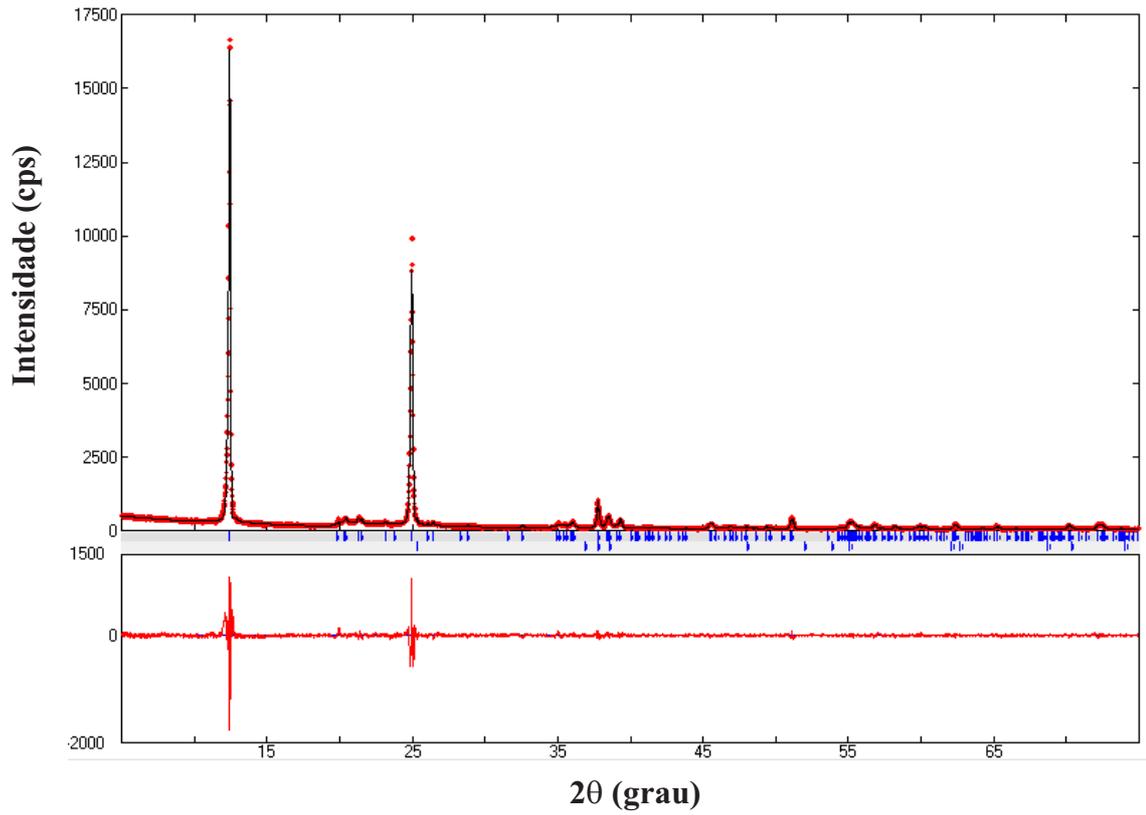


Figura 5.1.2: Refinamento do Caulim da Região do Rio Capim.

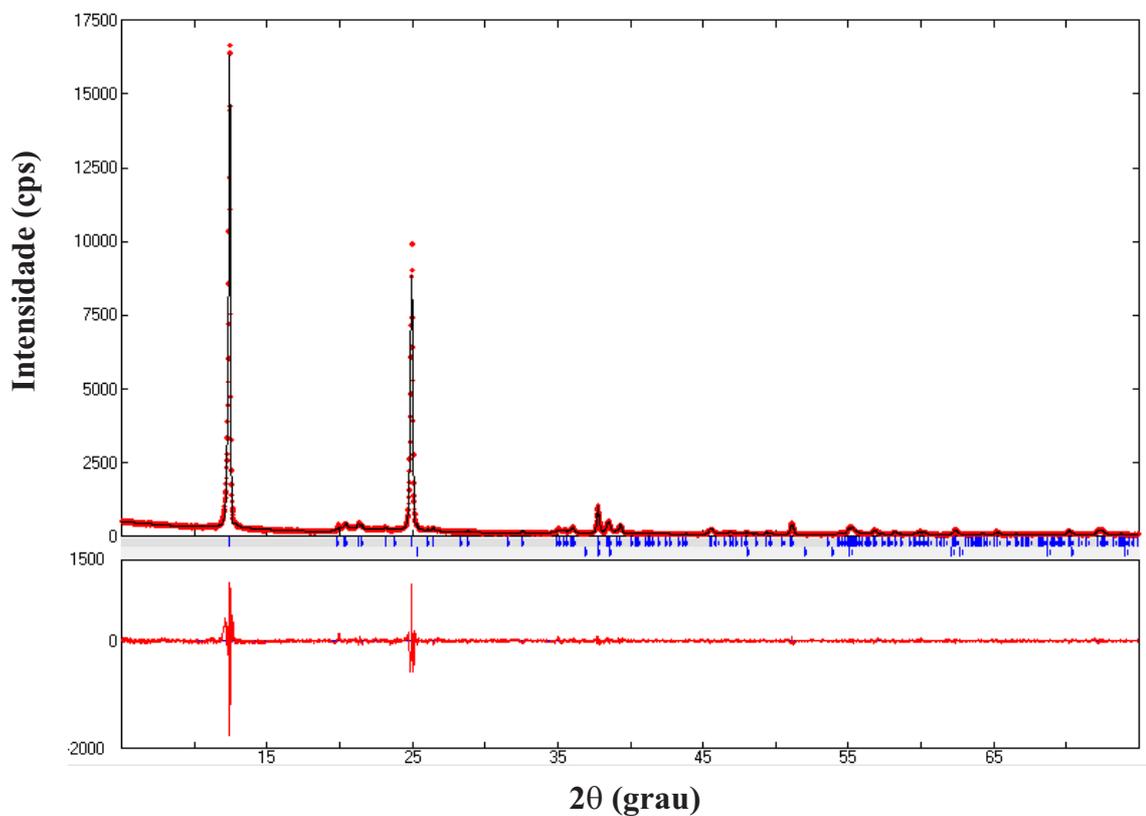


Figura 5.1.3: Refinamento do Caulim da Região do Rio Jari.

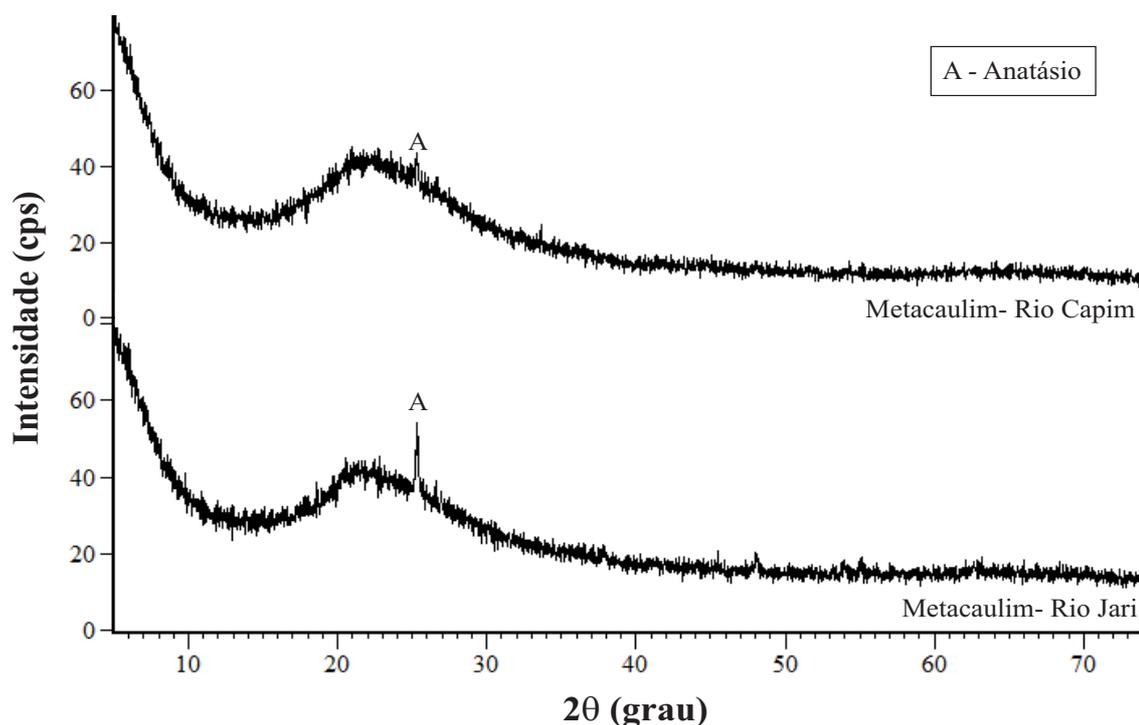


Figura 5.1.4: Difratogramas dos Caulins calcinados das regiões do Rio Capim e do Rio Jari.

5.1.2. Análise Química (FRX)

Na Tabela 5.1.2 são apresentados os resultados da análise química de CRC, CRJ, MRC e MRJ. Nesta, observa-se que os teores obtidos de sílica, alumina e da perda ao fogo, para CRC e CRJ estão bem próximos dos valores teóricos do mineral caulinita.

Observa-se que o CRJ possui teores relativamente elevados de TiO_2 (1,01 %) e Fe_2O_3 (1,87 %), enquanto que CRC possui baixos teores de TiO_2 (0,27 %) e Fe_2O_3 (0,53 %). O TiO_2 está relacionado ao anatásio, identificado anteriormente pela difração de raios X, e os teores encontrados na quantificação de fases está coerente com os teores encontrados pela análise química. O Fe_2O_3 encontrado pode estar associado a pequenas quantidades de goethita, cujo pico principal, se presente, está omitido pela “banda” que compreende o intervalo de 19,5 a 23,5 °2θ. É possível também a presença de óxidos e/ou hidróxidos de Fe amorfos, comuns nos depósitos de caulim ou mesmo em perfis lateríticos na região amazônica (Costa *et al.* 2009) ou ainda para CRJ, esta quantidade elevada indicaria substituições isomórficas do Fe por Al na folha octaédrica deste argilomineral, possivelmente causando a desordem estrutural (Coura *et al.* 1986, Carneiro *et al.* 2003).

A perda ao fogo dos metacaulins apresentaram valores mais baixos que dos caulins, o que também confirma a desidroxilação dos mesmos após o tratamento térmico. Este valor de perda ao fogo refere-se somente a perda de água adsorvida. Observa-se ainda que, com a perda das hidroxilas há uma concentração dos outros constituintes.

Tabela 5.1.2: Análise Química dos Caulins e Metacaulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari (% em massa)

Constituintes	Caulim Rio Capim	Caulim Rio Jari	Metacaulim Rio Capim	Metacaulim Rio Jari	Caulinita Teórica
SiO ₂	46,71	45,58	52,73	51,59	46,54
Al ₂ O ₃	37,99	36,54	44,70	42,93	39,5
Fe ₂ O ₃	0,53	1,87	0,64	2,02	
Na ₂ O	0,23	0,35	-	0,21	
TiO ₂	0,27	1,01	0,33	1,20	
Outros	0,29	0,34	<0,1	0,22	
P.F.	13,98	14,31	1,53	1,83	13,96

P.F.: Perda ao Fogo; -: abaixo do limite de detecção para o FRX.

5.1.3. Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos caulins (CRC, CRJ) e metacaulins (MRC, MRJ) estão apresentadas nas Figuras 5.1.5 e 5.1.6, respectivamente. Observa-se que os caulins constituem-se, principalmente, de cristais aglomerados com morfologia de placas pseudo-hexagonais, estas placas formam “*booklets*”, característico do empilhamento dos cristais de caulinita, como pode ser visto pela Figura 5.1.5-a.

Os metacaulins também apresentaram partículas aglomeradas, e a permanência da morfologia pseudo-hexagonal. Também é possível observar a diferença de granulometria dos materiais, no qual o CRC/MRC apresenta uma granulometria maior que o CRJ/MRJ.

De acordo com Bergaya *et al.* (2006), a redução da ordem estrutural em minerais do caulim é causada por um aumento de falhas ou defeitos no plano *ab* e ao longo do eixo *c*. Segundo Murray (1986), os caulins que apresentam menor quantidade de defeitos geralmente ocorrem na forma de cristais hexagonais ou pseudo-hexagonais, com desenvolvimento dos cristais ao longo do eixo *c*, ou seja, os caulins com alta ordem estrutural apresentam cristais maiores (com formação de “*booklets*”) e mais definidos.

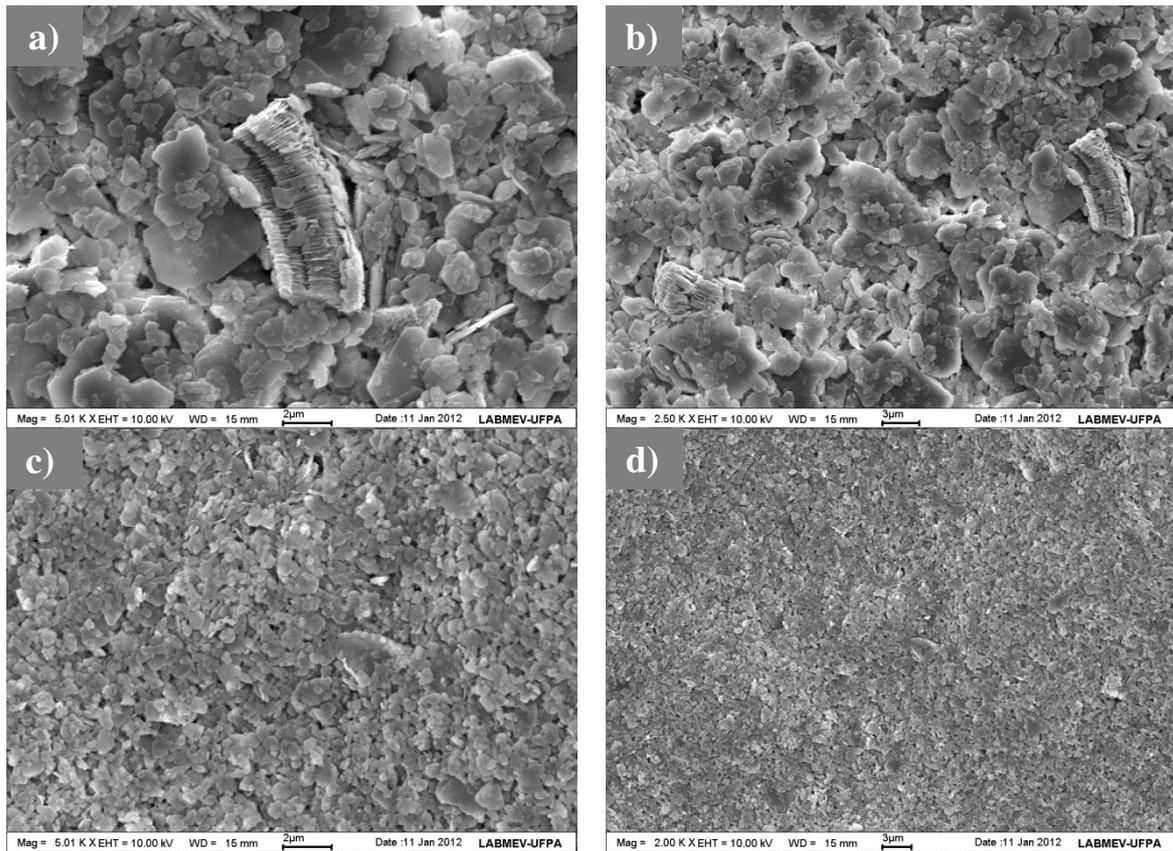


Figura 5.1.5: Imagens de MEV: a) e b)Caulim do Rio Capim; c) e d) Caulim do Rio Jari.

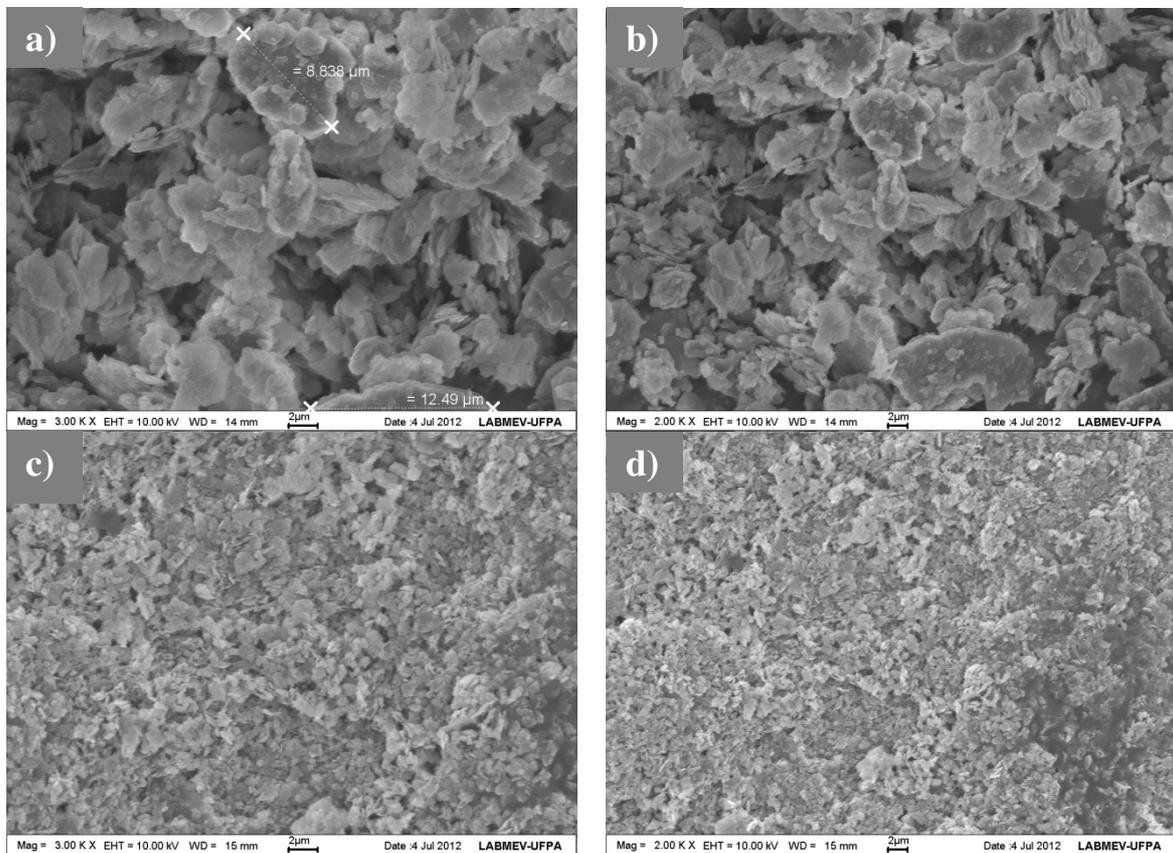


Figura 5.1.6: Imagens de MEV: a) e b) Metacaulim do Rio Capim; c) e d) Metacaulim do Rio Jari.

5.1.4. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

O resultado das análises termodiferencial (ATD) e termogravimétricas (TG) dos caulins CRC e CRJ está apresentado na Figura 5.1.7. Na análise termodiferencial, as amostras CRC e CRJ apresentam picos endotérmicos a 524 e 513 °C, referentes à desidroxilação da caulinita, formação da metacaulinita (Carneiro *et al.* 2003, Maia *et al.* 2011) e picos exotérmicos a 1000 e 981 °C, são devido a decomposição da metacaulinita para a cristalização de espínélio e mulita (Carneiro *et al.* 2003, Maia *et al.* 2011). Para as caulinitas com elevada ordem estrutural, a cristalização de mulita ocorre acima de 1000 °C (Schneider *et al.* 1994, Maia *et al.* 2011).

Observa-se também que o CRC apresentou maior grau de ordenamento, precisando de temperaturas mais elevadas e maior quantidade de energia para que ocorra à mudança de fases. Já o CRJ precisa de temperaturas mais baixas e menor quantidade de energia, pois apresenta baixo grau de ordem estrutural. Isto mostra que, o grau de ordenamento tem influencia na temperatura de desidroxilação e formação de mulita (Chandrasekhar 1996).

Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa, referente à desidroxilação, em torno de 14,31 e 13,64 %, para as amostras CRC e CRJ.

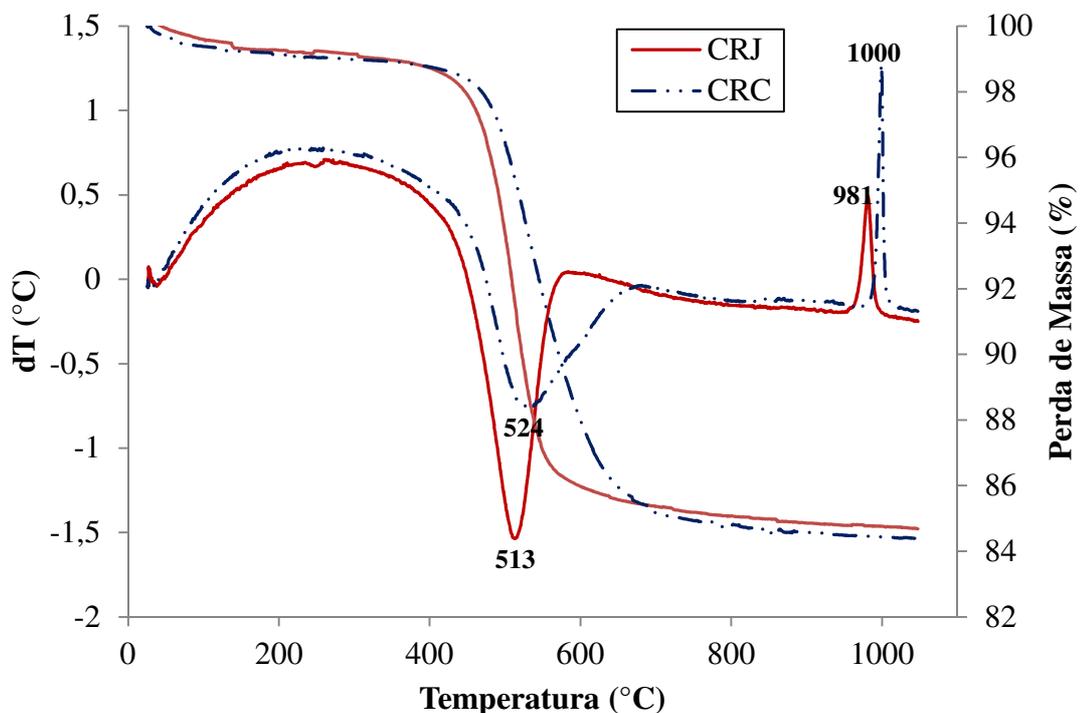


Figura 5.1.7: Análise Termodiferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) dos caulins do Rio Capim (CRC) e do Rio Jari (CRJ).

5.1.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos caulins CRC e CRJ está apresentado na Figura 5.1.8. As amostras apresentam típicas bandas de caulinitas. As bandas identificadas em 3700, 3670, 3652 e 3620 cm^{-1} correspondentes ao estiramento OH. Podemos perceber uma diferença de intensidade na banda a 3670 cm^{-1} entre as duas amostras, no qual CRC é mais intenso que CRJ. De acordo com Brindley *et al.* (1986) uma baixa intensidade em 3670 cm^{-1} indica certo grau de desordem estrutural. Logo, concordando com os dados de DRX, o caulim CRJ apresenta um maior grau de desordem estrutural. O CRJ também apresentou uma banda em 3444 cm^{-1} , que é atribuído à presença de Fe na estrutura cristalina da caulinita (van Ophen & Fripiat, 1979, Maia 2011).

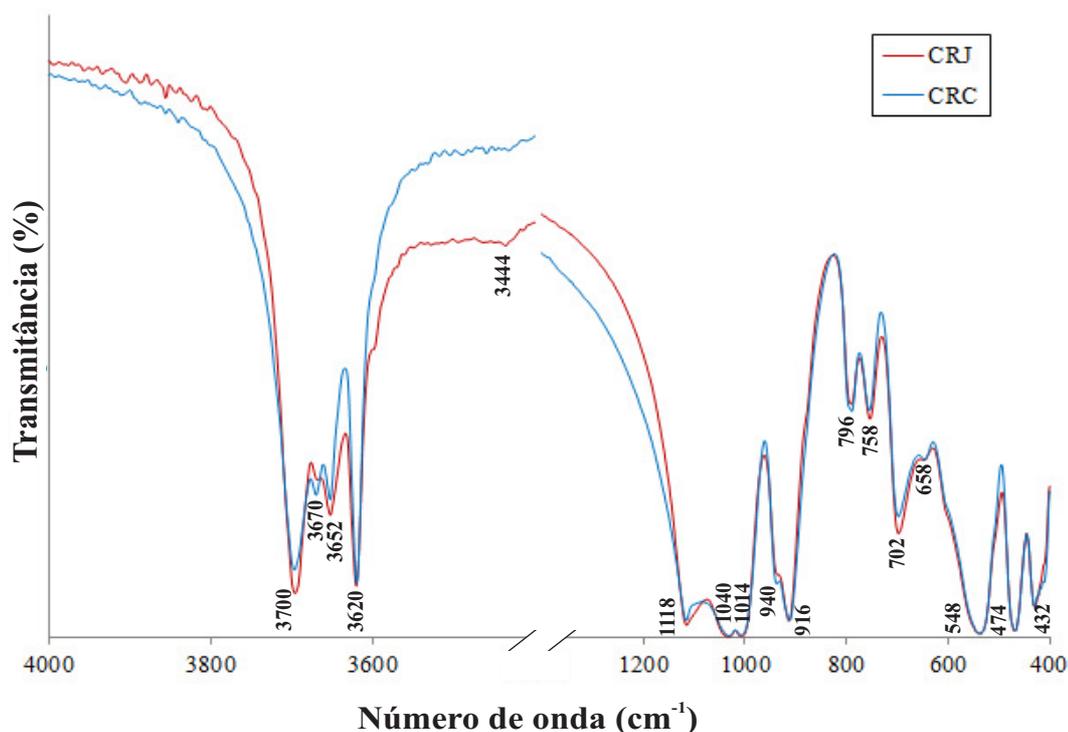


Figura 5.1.8: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos caulins do Rio Capim (CRC) e do Rio Jari (CRJ).

As bandas 1118, 1040 e 1014 cm^{-1} correspondem ao estiramento de Si-O; as bandas 940 e 916 cm^{-1} , a deformação Al-OH; a banda 795 cm^{-1} é atribuída à presença de sílica livre e/ou de quartzo (Belver *et al.* 2002), o qual não foi identificado pela difração de raios-X. Em 758 e 548 cm^{-1} a deformação Si-O-Al (em que o Al é da folha octaédrica), e em 702, 474 e 432 cm^{-1} são caracterizados pela deformação vibracional de Si-O (Belver *et al.* 2002, Carneiro *et al.* 2003, Paz *et al.* 2010, Maia 2011).

Todas as análises realizadas estão em concordância com as amostras de caulim relatadas por Flores (2000), Barata (2002), Carneiro *et al.* (2003), Martelli (2006), Maia *et al.* (2007), Maia *et al.* (2008), Paz *et al.* (2010) e Maia (2011), que são dos mesmos locais de mineração na região Capim e região do Jari.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: SÍNTESE EM SISTEMA HIDROTERMAL ESTÁTICO

Nesta etapa do trabalho as sínteses foram realizadas para verificar a influência do material de partida, utilizando o caulim sem prévio tratamento térmico, visando à redução de uma etapa de processo, a calcinação, como vantagem econômica sobre outros métodos que utilizam metacaulim como fonte de sílica e alumina na síntese de sodalita. No processo de formação da sodalita, manteve-se o tempo constante de 24 horas, retirando-se alíquotas a cada 2 horas, para as razões molares: 1,26 Na₂O/Al₂O₃.

5.2.1. Difração De Raios X (DRX)

Na Figura 5.2.1 são apresentados os difratogramas dos materiais sintetizados a 80, 100, 120 e 150 °C, por 24 horas. Todos os produtos de síntese apresentam picos característicos do mineral anatásio, o qual é proveniente do material de partida identificado anteriormente.

Com os resultado da difração de raios-X, verificou-se que a síntese realizada a 80 °C, para a metodologia de síntese aplicada, não houve a formação de novas fases cristalinas, apenas a permanência da caulinita, mostrando que essa temperatura não dispõe de energia suficiente para ativar a reação, no intervalo de tempo estudado. O difratograma do produto CJ-80-1,26-OH permaneceu inalterado ao difratograma do material de partida.

No produto de síntese CJ-100-1,26-OH foi identificado à formação de quatro fases cristalinas: como fases zeolíticas encontrou-se a sodalita (ficha PDF: 89-9099), com menores intensidades a Cancrinita (ficha PDF: 89-5423) e a Zeólita A (ficha PDF: 89-5423). Nesta temperatura o tempo de 24 horas não foi suficiente para consumir totalmente caulinita.

A síntese realizada a 120 °C, o produto CJ-120-1,26-OH apresentou as mesmas fases descritas anteriormente para a temperatura de 100 °C. Porém com um consumo maior da caulinita e picos mais intensos de sodalita.

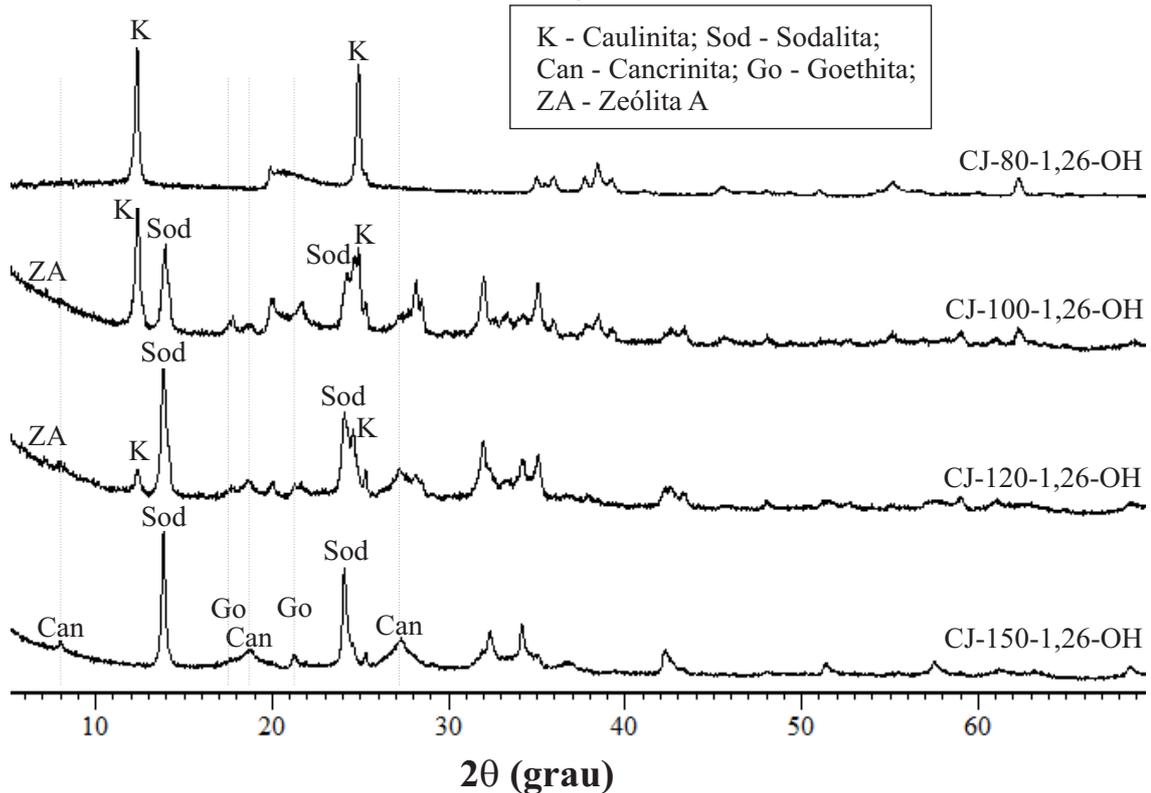


Figura 5.2.1: Difratogramas dos produtos CJ-80-1,26-OH , CJ-100-1,26-OH , CJ-120-1,26-OH e CJ-150-1,26-OH.

A 120 °C também foi obtido, o mineral de ferro, Goethita (ficha PDF: 89-9099). De acordo com Pansu & Gautheyrou (2006) a caulinita é bastante reativa em solução básica de NaOH, em ebulição, e o ferro, quando presente, é transformado em hematita (Fe_2O_3) ou goethita (FeOOH) pela formação de precipitados insolúveis.

Para a síntese a 150 °C, o produto CJ-150-1,26-OH, apresentou a formação da sodalita como fase principal, associada a picos de baixa intensidade de cancrinita, que também é uma fase zeolítica e a cristalização de goethita.

Diversos trabalhos mostram a formação de cancrinita, em geral, associada ao aumento da temperatura e um longo período de tempo de síntese (Khajavi *et al.* 2007). Adicionalmente, experimentos partindo de matérias primas naturais, que contenham impurezas, podem causar perturbações na síntese de zeólitas, e frequentemente, apresentar mais de uma fase (Rigo *et al.* 2009).

5.2.2. Análise Química (FRX)

Os resultados da análise química dos produtos sintetizados com 24 horas de reação para as temperaturas de 100, 120 e 150 °C são mostrados na Tabela 5.2.1. Observa-se que a razão Si/Al obtida, próxima de 1, condiz com as fases identificadas por DRX, no qual as fases zeolíticas formadas pertencem à classe das zeólitas com baixo teor de silício e apresentam a mesma razão Si/Al do argilomineral caulinita. Observa-se ainda que, os produtos mostram um aumento no teor de sódio conforme a cristalização de sodalita, associado ao consumo de caulinita.

Tabela 5.2.1: Análise química dos produtos de síntese CJ-100-1,26-OH, CJ-120-1,26-OH e CJ-150-1,26-OH (% em massa).

Constituintes	Caulim Rio Jari	CJ-100-1,26-OH	CJ-120-1,26-OH	CJ-150-1,26-OH
SiO ₂	45,58	37,67	36,01	36,06
Al ₂ O ₃	36,54	29,83	27,94	28,11
Fe ₂ O ₃	1,87	1,42	1,46	1,45
Na ₂ O	0,35	14,91	19,28	19,89
TiO ₂	1,01	0,95	0,87	0,87
Outros	0,35	< 0,1	0,16	0,18
P.F.	14,31	15,12	14,38	13,28

P.F.:Perda ao Fogo.

Para esta metodologia, a síntese hidrotermal estática partindo-se de caulim como fonte de silício e alumínio, foram necessárias temperaturas ≥ 100 °C (resultando em uma pressão maior que a pressão atmosférica, pressão autógena) para a cristalização de fases zeolíticas e consequentemente o consumo da caulinita. A caulinita foi totalmente consumida, em um período de 24 horas. Somente a 150°C houve a formação de mistura de zeólitas (sodalita e cancrinita).

Com isso, decidiu-se utilizar caulim calcinado como material de partida, e então diminuir a temperatura de síntese, de modo que os ensaios fossem realizados a pressão atmosférica, já que se sabe que o metacaulim é mais reativo.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DOS ÍONS OH⁻, CL⁻ E CO₃²⁻

Nesta etapa do trabalho as sínteses foram realizadas para verificar a influência da solução sódica (presença dos íons OH⁻, Cl⁻ e CO₃²⁻) no processo de formação da sodalita, mantendo-se o tempo constante de 4 horas, retirando-se alíquotas a cada 20 minutos, para as razões molares: 2,78 Na₂O/Al₂O₃, somente NaOH; 3,88 Na₂O/Al₂O₃, com NaOH + NaCl; e 3,89 Na₂O/Al₂O₃, com NaOH + Na₂CO₃.

5.3.1. Difração de Raios X (DRX)

O difratograma dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃, obtidos a partir de soluções de NaOH com introdução de íons Cl⁻ e CO₃²⁻ podem ser observados através da Figura 5.3.1.

Observa-se que em MC-95-2,78-OH houve a formação de duas fases zeolíticas: a sodalita (ficha PDF: 89-9098) e a zeólita A (ficha PDF: 89-5423). Além destas, foram encontrado picos, de baixa intensidade, de outro silicato de sódio hidratado (ficha PDF: 27-1405). O produto MC-95-3,88-Cl também apresentou a formação de sodalita (ficha PDF: 73-1733) e zeólita A (ficha PDF: 89-5423), sendo que a zeólita A apresentou baixa intensidade.

O produto MC-95-3,89-CO₃ também mostrou formação da fase sodalita (conforme a ficha PDF: 89-9099), pela presença de seus picos principais em 13,93 e 24,33 Å, de boa intensidade e cristalinidade. A sodalita apresentou-se como única fase zeolítica neste produto, tornando-se um resultado bastante satisfatório para as metodologias aplicadas.

Dessa maneira, utilizando as soluções de NaOH e NaOH + NaCl, para a temperatura de 95 °C e 4 horas de reação, os produtos formados constituíram-se de misturas de materiais cristalinos. Partindo-se de uma solução de NaOH o produto constituiu-se, principalmente, de Zeólita A e Sodalita, e com a solução de NaOH + NaCl o produto também apresentou as fases Sodalita e Zeólita A, porém com a sodalita apresentando picos de maior intensidade e a Zeólita A com picos de baixa intensidade.

Partindo-se de metacaulinita e solução de NaOH + Na₂CO₃ o produto de síntese foi composto de somente uma fase zeolítica formada, Sodalita. E a partir dos difratogramas das

alíquotas retiradas durante a síntese percebe-se que a formação de sodalita se estabiliza com apenas 2 horas de reação, como pode ser visto pela Figura 5.3.2.

De acordo com Bosnar *et al.* (2004) o meio de cristalização com elevada alcalinidade favorece a formação de estruturas mais estáveis, os íons OH^- atuam como agente mineralizante de forma limitada e adicionando-se pequenas quantidades de ânions “promotores”, como exemplo o CO_3^{2-} , melhora significativamente o processo de cristalização das zeólitas, aumentando a nucleação e a taxa de cristalização, confirmando os resultados obtidos no trabalho.

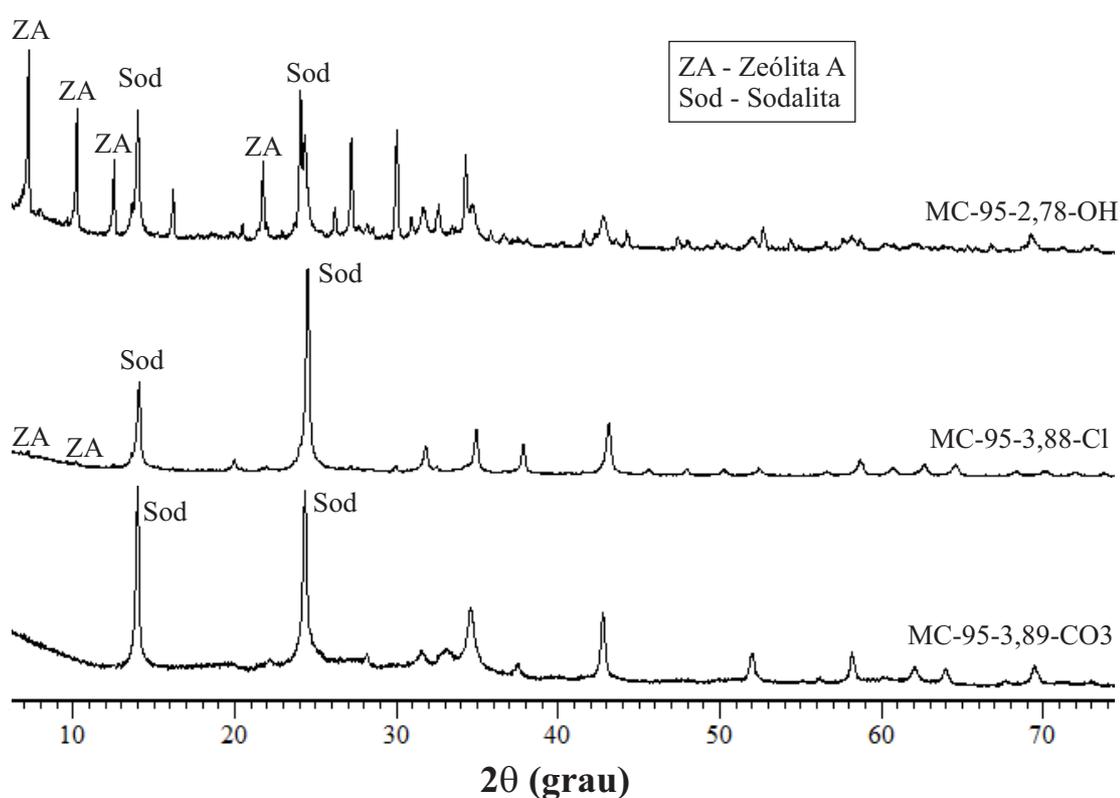


Figura 5.3.1: Difratogramas dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO3.

5.3.2. Análise Química (FRX)

Os resultados da análise química dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO3 estão apresentados na Tabela 5.3.1. Observa-se que os teores obtidos de sílica, alumina correspondem a razão Si/Al igual a 1, que está relacionada a zeólitas com baixo teor de silício, concordando com as zeólitas encontradas pela difração de raios X (Sodalita e Zeólita A). E o produto da síntese realizada contendo cloreto apresentou a incorporação do respectivo ânion, Cl^- , na sua estrutura com teor de 0,52 % em massa.

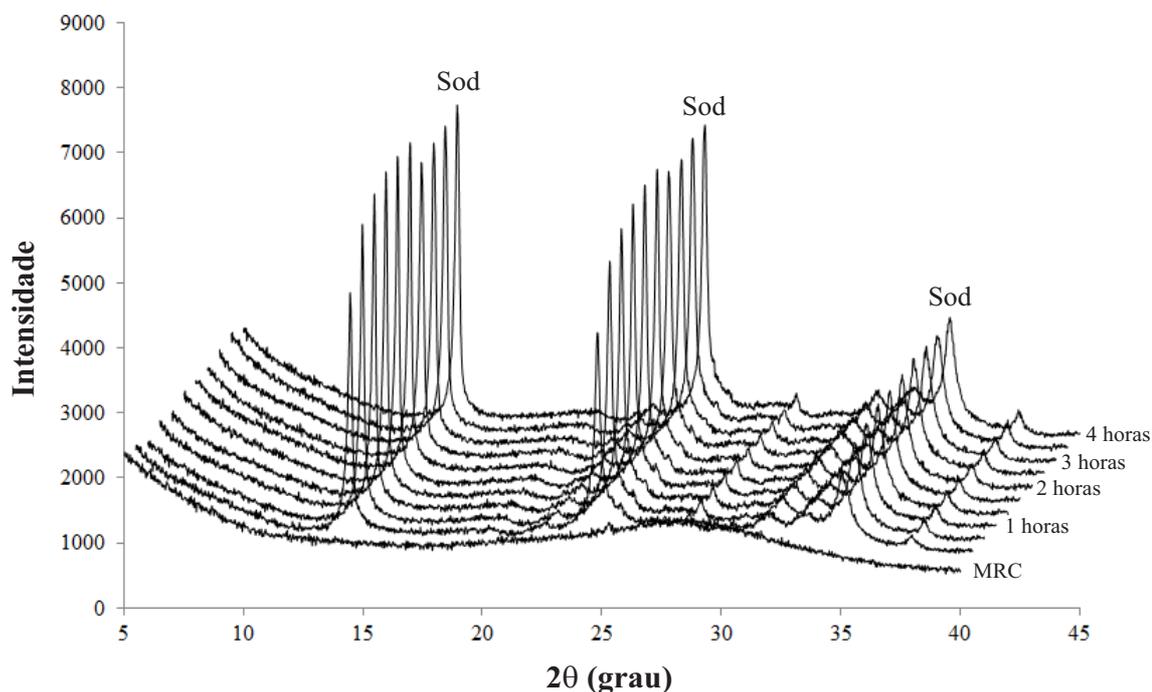


Figura 5.3.2: Série de Difractogramas das alíquotas retiradas com o tempo na síntese com NaOH + Na₂CO₃, a 95°C por 4 horas.

Tabela 5.3.1: Análise Química dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃ (% em massa).

Constituintes	MRC	MC-95-2,78-OH	MC-95-3,88-Cl	MC-95-3,89-CO ₃
SiO ₂	52,73	34,36	33,50	33,94
Al ₂ O ₃	44,70	28,86	29,01	28,46
Fe ₂ O ₃	0,64	0,32	0,42	0,34
Na ₂ O	-	20,53	23,88	23,87
Cl	-	-	0,52	-
TiO ₂	0,33	0,21	0,24	0,23
Outros	<0,1	<0,1	<0,1	-
P.F.	1,53	15,70	12,42	13,16

P.F.: Perda ao Fogo; -: abaixo do limite de detecção para o FRX.

5.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃ estão apresentadas na Fig. 5.3.3. Elas também permitiram visualizar que ocorreu a transformação do material de partida (metacaulim) em zeólitas a partir das mudanças morfológicas.

Observa-se que o produto MC-95-2,78-OH apresenta cristais de forma cúbica, com arestas vivas, correspondente a Zeólita A, é possível visualizar o intercrescimento destes, como encontrado por Maia *et al.* 2007. Também apresenta cristais esféricos aglomerados correspondem a Sodalita, igual ao sintetizado por Paz *et al.* 2010. No produto MC-95-3,88-Cl verifica-se cristais aglomerados, de formas arredondadas de Sodalita, e cristais de forma irregular caracterizando a presença de material amorfo. Em MC-95-3,89-CO₃ observa-se cristais esféricos bem definidos, aglomerados, com granulometria diferenciadas. Logo, as imagens também mostraram que a Sodalita foi o único material formado neste último produto.

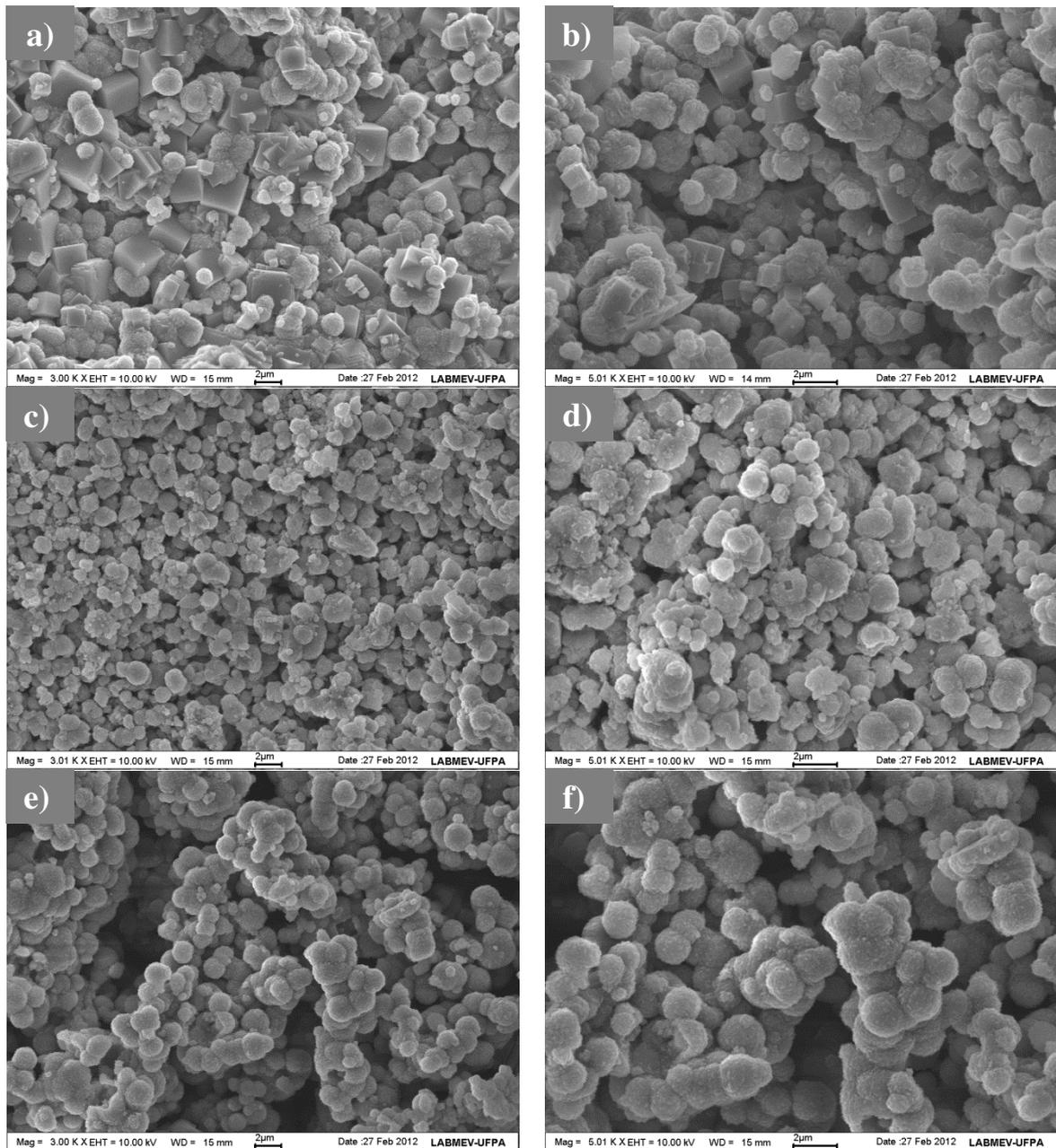


Figura 5.3.3: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-2,78-OH; c) e d) MC-95-3,88-Cl; e) e f) MC-95-3,89-CO₃.

5.3.4. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas termodiferencial e termogravimétrica dos produtos, de 4 horas, de síntese com NaOH, NaOH + NaCl e NaOH + Na₂CO₃ estão apresentadas nas Figuras 5.3.4 e 5.3.5, respectivamente. As curvas de DTA dos produtos analisados apresentaram comportamento térmico semelhante. São verificados dois picos endotérmicos nas amostras MC-95-2,78-OH e MC-95-3,89-CO₃, um próximo a 100 °C relacionado à eliminação da água adsorvida na superfície, e outro a 250 °C correspondente à desidratação do material (Ding *et al.* 2010). E para a amostra MC-95-3,88-Cl nota-se a presença de somente um pico endotérmico em 55°C referente à perda de água adsorvida.

Os picos exotérmicos a cerca de 850 °C, nas amostras MC-95-2,78-OH e MC-95-3,89-CO₃, correspondem ao colapso da estrutura da zeólita para uma fase amorfa (Rabo 1976, Ding *et al.* 2010). De acordo com Khajavi *et al.* (2010a) este colapso corresponde a decomposição de sodalita em α -carnegieita, que depois se transforma em seu polimorfo nephelina (NaAlSiO₄). E o segundo pico exotérmico em 900 °C é frequentemente observado como um resultado da recristalização para uma nova fase, a nephelina (Fechtelkord 1999).

Na curva de TG, a perda de massa total no aquecimento a 1000 °C causada pelo aumento gradual atinge cerca de 13,46, 16,32 e 19,34 % da massa para as amostras MC-95-3,88-Cl, MC-95-3,89-CO₃ e MC-95-2,78-OH, respectivamente. A amostra MC-95-3,88-Cl apresentou menor porcentagem de perda de massa, pois na curva DTA mostrou somente um pico estreito pela pouca quantidade de água adsorvida, pois suas cadeias apresentam, na sua maioria, íons de cloro e não água zeolítica (Smith 2000). E nas amostras MC-95-3,89-CO₃ e MC-95-2,78-OH a perda de massa é devido à perda de água que residem nas cadeias sodalita. Este valor é consistente com outros valores relatados na literatura (Khajavi *et al.* 2007, Maia *et al.* 2007).

5.3.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)

O espectro de infravermelho por transformada de Fourier dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃ estão apresentados na Figura 5.3.6. As bandas identificadas nos produtos apresentam grandes semelhanças, já que, de acordo com a difração de raios X, apresentam fases cristalinas com estruturas próximas, com isso as vibrações dos grupos funcionais são comuns nos materiais analisados.

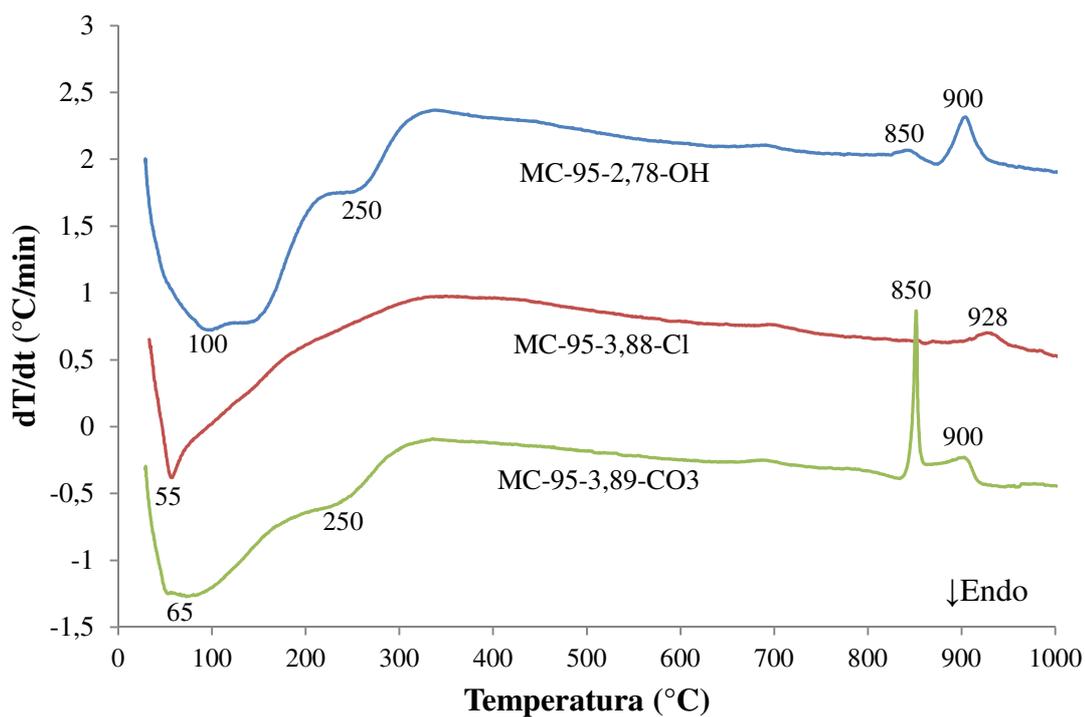


Figura 5.3.4: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO3.

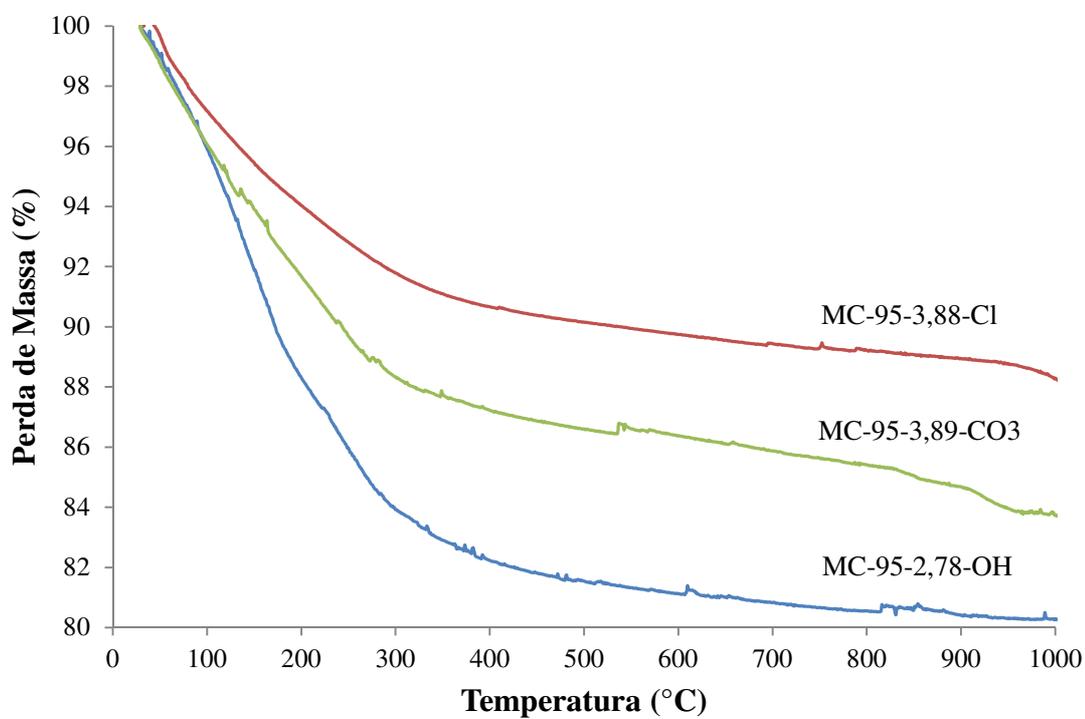


Figura 5.3.5: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO3.

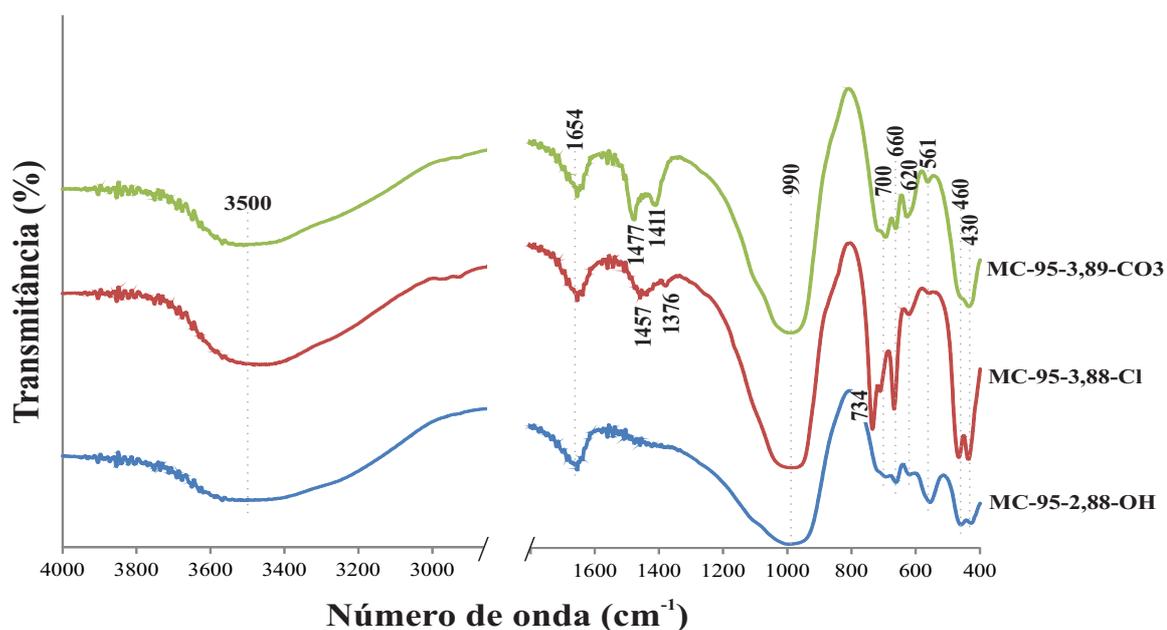


Figura 5.3.6: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos produtos MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃.

As amostras MC-95-2,78-OH, MC-95-3,88-Cl e MC-95-3,89-CO₃ apresentam bandas do grupo funcional hidroxila, identificadas em 3529, 3448, 3511 cm^{-1} , respectivamente, e 1654 cm^{-1} caracterizando a presença de água livre ou adsorvida, também conhecida como água zeolítica (Rabo 1976). A presença da banda intensa situada próxima a 1000 cm^{-1} corresponde tanto à ligação Si-O-Si quanto Si-O-Al devido à fusão de resultados de grupos próximos tendo um efeito de uma banda média ao invés de duas bandas discretas (Rabo 1976).

O produto MC-95-2,78-OH apresenta bandas em 661, 555 e 458 cm^{-1} características da zeólita A, também se encontra bandas de menor intensidade em 719, 692, 661 e 426 cm^{-1} referentes à sodalita. A banda próxima a 557 cm^{-1} corresponde à vibração do anel duplo de quatro tetraedros, que é a unidade de construção secundária da estrutura da zeólita A (Rabo 1976).

De acordo com Armstrong & Dann (2000) e Ocanto *et al.* (2005) as bandas características de sodalita com íon Cl hospedado em suas cadeias (também denominado de Clorosodalita) situa-se em 980, 735, 710 e 665 cm^{-1} , que estão presentes no produto MC-95-3,88-Cl, e a banda 665 cm^{-1} mostra-se mais intensa em relação as outras amostra pela presença de cloro inserida na estrutura da sodalita (Maia 2011). Assim como no produto anteriormente descrito, encontram-se bandas características de zeólita A: 667, 557 e 435 cm^{-1} .

E finalmente, para a amostra MC-95-3,89-CO3 as bandas 715, 694, 661, 460 e 433 cm^{-1} são correspondentes à fase zeolítica de interesse, a sodalita. As bandas 715, 694 cm^{-1} é devido as vibrações da ligação Al-O e 460 cm^{-1} a vibração de deformação de Si-O no tetraedro SiO_4 (Rabo 1976). A banda em 433 cm^{-1} , de acordo com Naskar *et al.* (2011), se refere a vibração T-O-T com T = Si,Al.

A presença de CO_3^{2-} no interior da estrutura cristalina da sodalita foi identificada pela presença das bandas 1477 cm^{-1} , descrita por Buhl *et al.* 1997, e a banda de absorção em 1410 cm^{-1} , descrita por Fechtelkord 1999.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA DO TEOR DE Na^+ E CO_3^{2-} NA SOLUÇÃO SÓDICA

No segundo grupo de síntese verificou-se a influência da concentração de sódio e carbonato na solução sódica durante o processo de formação da sodalita, com o tempo de 2 horas de reação, retirando-se alíquotas a cada 20 minutos, para as razões molares: 3,89 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com solução de 5 mol/L NaOH + 1 mol/L Na_2CO_3 ; 2,33 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com solução de 3 mol/L NaOH + 0,6 mol/L Na_2CO_3 ; 0,78 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com solução de 1 mol/L NaOH + 0,2 mol/L Na_2CO_3 .

5.4.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.4.1 apresenta os difratogramas dos produtos MC-95-3,89-CO3, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-0,78-CO3-2h, obtidos a 95 °C com 2 horas de reação. Para todos os produtos de síntese, os difratogramas apresentam picos característicos do mineral anatásio, o qual é proveniente do material de partida identificado no tópico 5.1.

O produto MC-95-3,89-CO3-2h, com 2 h de reação, apresentou a mesma composição mineralógica que o produto MC-95-3,89-CO3, com 4 h de reação, descrito no tópico anterior, apresentando somente a formação de sodalita, como única fase. No entanto, observa-se que quando a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi diminuída de 3,89 para 2,33, o produto MC-95-2,33-CO3 apresentou somente a formação de zeólita A, também como fase “pura” (identificada pela ficha PDF: 89-5423). O produto MC-95-0,78-CO3 também apresentou formação de zeólita A (ficha PDF: 89-5423), no qual a zeólita A apresentou baixa intensidade e uma grande

quantidade de material amorfo, metacaulinita, observado pela elevação do *background* do difratograma.

Diante dos resultados obtidos nota-se que o teor de sódio e carbonato no meio reacional é um dos parâmetros importantes para a formação da zeólita sodalita, valores mais altos da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorecem a formação de zeólitas mais estáveis, como a sodalita e quando se diminui esta razão temos a formação de zeólitas metaestáveis como a zeólita A.

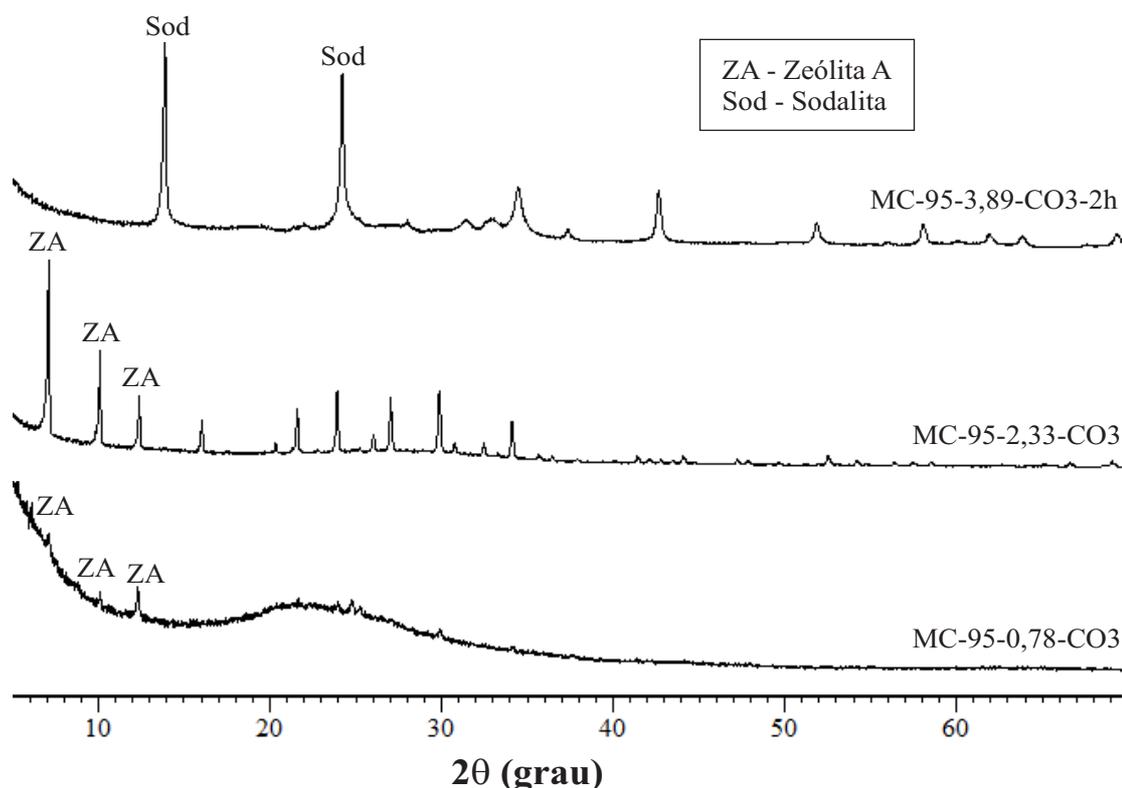


Figura 5.4.1: Difratogramas dos produtos MC-95-3,89-CO3-2h, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-0,78-CO3.

5.4.2. Análise Química (FRX)

Os resultados da análise química dos produtos MC-95-3,89-CO3-2h, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-0,78-CO3 estão apresentados na Tabela 5.4.1. Observa-se que as amostras apresentaram a razão Si/Al igual a 1, correspondente as zeólitas identificadas pela difração de raios X (Sodalita e Zeólita A), que possuem baixo teor de Silício.

O produto MC-95-3,89-CO3-2h apresentou maior teor de sódio, e o produto MC-95-0,78-CO3 menor perda ao fogo, próxima do MRC, mostrando que, nestas condições, houve menor transformação do material amorfo.

Tabela 5.4.1: Análise Química dos produtos MC-95-3,89-CO3, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-0,78-CO3 (% em massa).

Constituintes	MRC	MC-95-3,89-CO3-2h	MC-95-2,33-CO3	MC-95-0,78-CO3
SiO ₂	52,73	34,28	37,79	50,97
Al ₂ O ₃	44,70	28,62	30,94	43,05
Fe ₂ O ₃	0,64	0,35	0,43	0,55
Na ₂ O	-	24,03	16,90	2,31
TiO ₂	0,33	0,17	0,21	0,26
Outros	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1
P.F.	1,53	12,55	13,68	2,81

P.F.: Perda ao Fogo; -: abaixo do limite de detecção para o FRX.

5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos produtos MC-95-3,89-CO3-2h, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-0,78-CO3, estão apresentadas na Fig. 5.4.2.

Observa-se que o produto da síntese com razão de Na₂O/Al₂O₃ igual a 3,89, com apenas 2 horas de reação, apresenta cristais esféricos aglomerados, bem definidos, com granulometria diferenciada, característico de sodalita.

O produto MC-95-2,33-CO3 apresentou cristais com morfologia cúbica, alguns intercrescidos, com arestas truncadas e granulometria próxima a 2 µm, caracterizando a formação de Zeólita A. Visualizam-se também cristais arredondados de granulometria fina, possivelmente de sodalita, o que não foi identificada pela difração de raios X, e ainda certa quantidade de material amorfo.

Em MC-95-0,78-CO3 é encontrado somente cristais em forma de placas, oriunda do metacaulim que não reagiu.

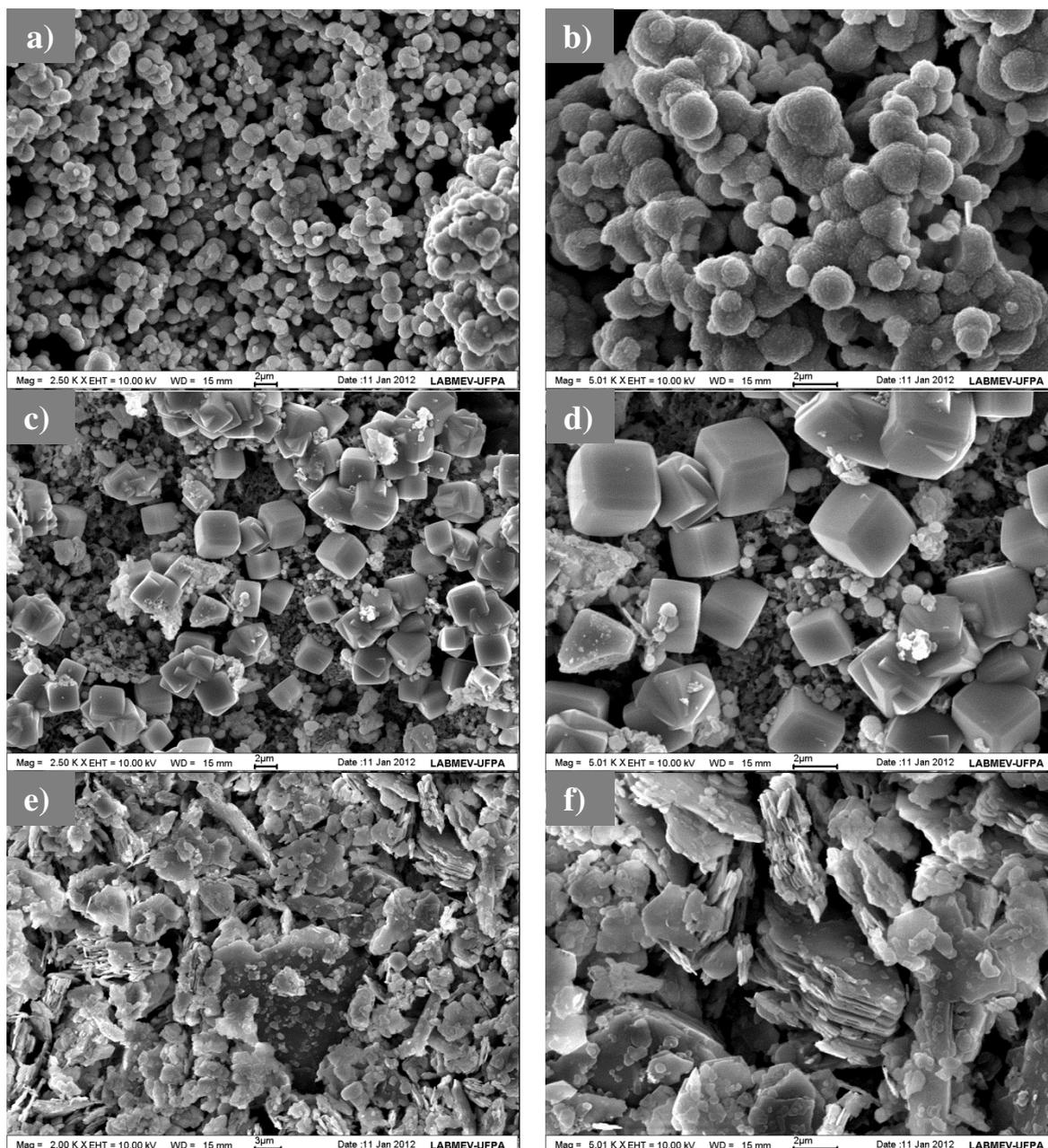


Figura 5.4.2: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-3,89-CO3-2h; c) e d) MC-95-2,33-CO3; e) e f) MC-95-0,78-CO3.

5.4.4. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas termodiferencial e termogravimétrica dos produtos, de 2 horas, de síntese com $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,89; 2,78$ e $0,78$) estão apresentadas nas Figuras 5.4.3 e 5.4.4, respectivamente.

O produto MC-95-0,78-CO3 apresenta um pico endotérmico e um exotérmico na curva DTA, o primeiro em 40°C corresponde à eliminação de água superficial, relativo à humidade da amostra, e o outro em 985°C resultado da recristalização do material em uma

nova fase, provavelmente a cristalização em mulita, por conter alto teor de metacaulim não reagido.

As amostras MC-95-2,33-CO3 e MC-95-3,89-CO3-2h apresentaram dois picos endotérmicos em 90 e 150 °C, 50 e 250 °C, respectivamente, relacionado à eliminação da água adsorvida na superfície e à desidratação do material. Os picos exotérmicos em 870 °C correspondem ao colapso da estrutura da zeólita para uma fase amorfa. E os picos exotérmicos observados próximos a 900 °C é a da recristalização do material.

Na curva de TG, a perda de massa total no aquecimento a 1000 °C causada pelo aumento gradual atinge cerca de 5,03, 15,34 e 15,97 % da massa para as amostras MC-95-0,78-CO3, MC-95-3,89-CO3-2h e MC-95-2,33-CO3, respectivamente. A amostra MC-95-0,78-CO3 apresenta perda de massa de 5 %, pois é constituído principalmente de material amorfo.

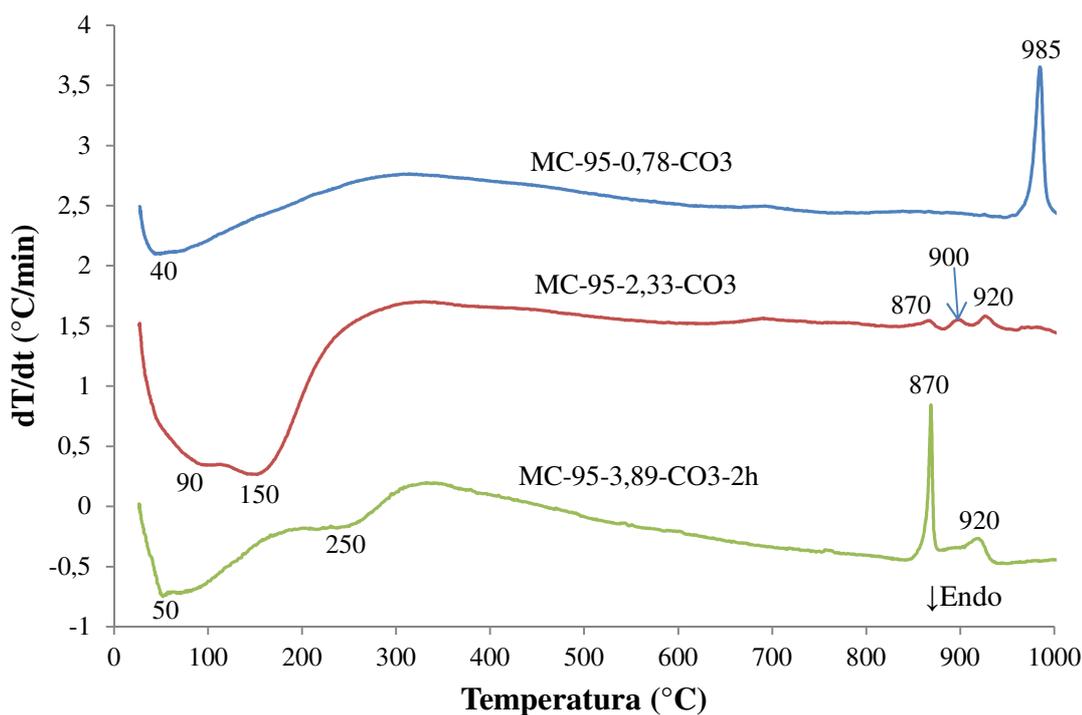


Figura 5.4.3: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-0,78-CO3, MC-95-2,33-CO3 e MC-95-3,89-CO3-2h.

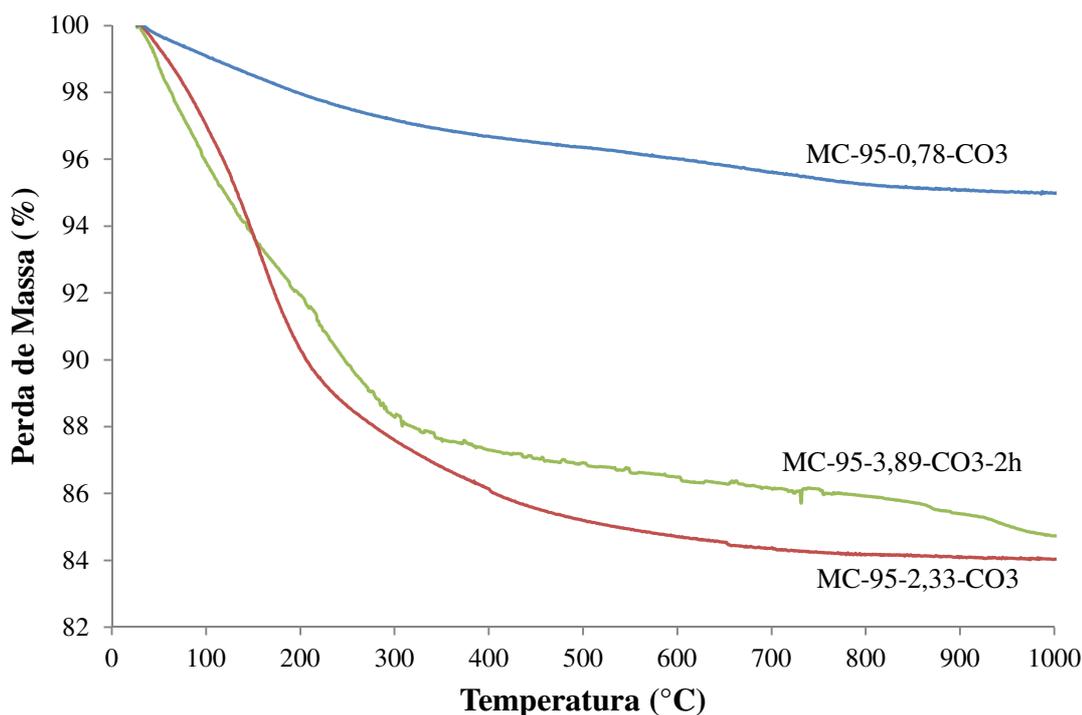


Figura 5.4.4: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-0,78-CO₃, MC-95-2,33-CO₃ e MC-95-3,89-CO₃-2h.

5.4.5. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (EIV)

O espectro de absorção de infravermelho dos produtos MC-95-3,89-CO₃-2h, MC-95-2,33-CO₃ e MC-95-0,78-CO₃ estão apresentados na Figura 5.4.5. Todos os produtos apresentaram bandas do grupo funcional hidroxila, identificadas próximo a 3440 cm⁻¹, e 1654 cm⁻¹ indicando a presença de grupos OH estrutural e/ou H₂O adsorvida.

O produto MC-95-3,89-OH-2h, como descrito anteriormente, também apresenta espectro típico de sodalita com íons de carbonato na estrutura zeolítica com a banda em 1477 cm⁻¹. O produto MC-95-2,33-CO₃ apresenta bandas em 661, 553 e 458 cm⁻¹ características da zeólita A.

Observa-se que o espectro do produto MC-95-0,78-CO₃ apresenta uma banda em 800 cm⁻¹ pela vibração de Si-OH e uma banda larga, intensa e assimétrica em torno de 1074 cm⁻¹ proveniente da metacaulinita que não reagiu. De acordo com Rabo (1976), a faixa compreendida entre 980-1100 cm⁻¹ representa a variação de Si/Al nos sítios tetraédricos, e quando há um aumento de átomos de Al nos sítios tetraédricos a banda é deslocada para uma frequência menor. As amostras MC-95-3,89-CO₃-2h e MC-95-2,33-CO₃ apresentaram esta banda em 991 e 998 cm⁻¹, respectivamente, mostrando que contém maior quantidade de

alumínios nos tetraedros (T-O), o que é afirmado pela difração e MEV que mostra formação de produtos zeolíticos.

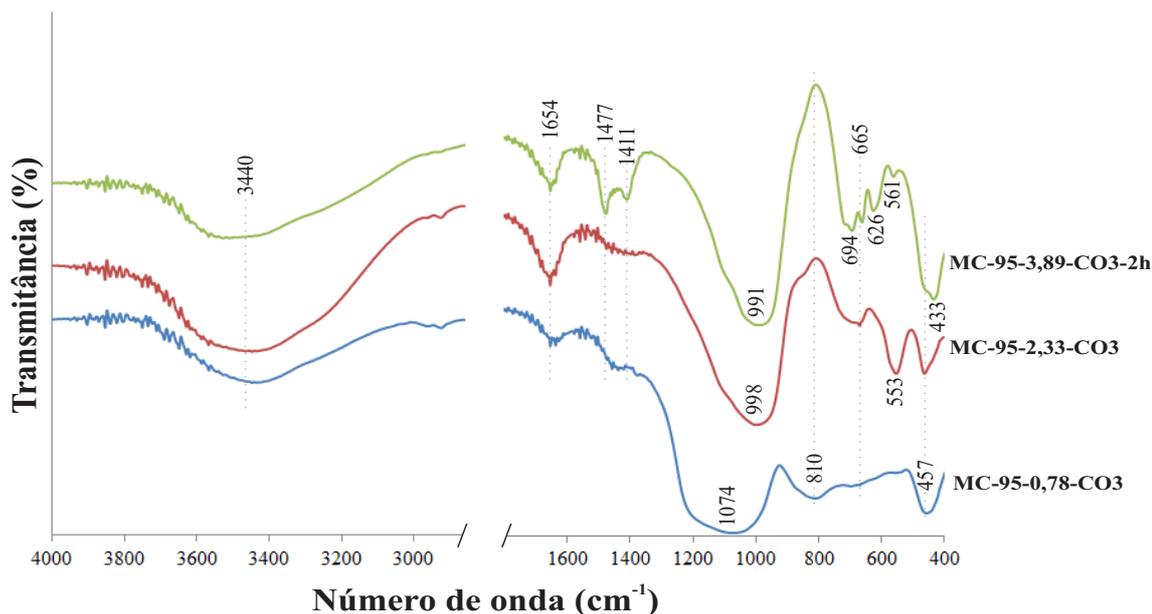


Figura 5.4.5: Espectro de absorção na região do Infravermelho (EIV) dos produtos MC-95-0,78-CO₃, MC-95-2,33-CO₃ e MC-95-3,89-CO₃-2h.

A partir dos resultados obtidos, para os processos desenvolvidos na primeira e segunda etapa, é possível perceber que a zeólita sodalita somente foi sintetizada como única fase zeolítica partindo-se de metacaulinita e solução básica de 5 mol/L NaOH + 1 mol/L Na₂CO₃, com razão Na₂O/Al₂O₃ de 3,89 a 95 °C. E, de acordo com a difração de raios X, seus picos principais apresentaram estabilidade com apenas duas horas de reação.

Paz *et al.* (2010) também descreve a síntese de sodalita, como única fase cristalina, utilizando metacaulinita com solução aquosa de NaOH + Na₂CO₃, porém com a utilização de em reator estático a temperatura de 150 °C por 24 h. Tal sodalita foi sintetizada neste trabalho com apenas 2-4 horas de reação, a 95 °C.

Partindo-se desta metodologia de síntese o próximo tópico procura estudar a influência da temperatura, bem como a influência do material de partida utilizando dois caulins que apresentam diferentes características.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS: INFLUÊNCIA TEMPERATURA DE SÍNTESE

5.5.1. Difração de Raios X: Síntese com Metacaulim obtido do caulim do Rio Capim

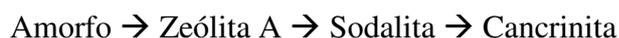
As Figuras 5.5.1, 5.5.2 e 5.5.3 mostram as séries de padrões difratométricos obtidas através dos dados adquiridos, por análises de difração de raios X *ex situ*, das alíquotas retiradas em 20 min, 1, 2, 3 e 4 horas, durante a síntese a 95, 90 e 85 °C, respectivamente, partindo-se de metacaulim do Rio Capim.

A partir da série de 95 °C é possível observar que a taxa de conversão de metacaulim em sodalita (amorfo → zeólita), a partir do aumento da intensidade dos picos principais da sodalita, é mais rápida que a conversão de sodalita nas outras temperaturas.

Observa-se na Figura 5.5.1 que a sodalita formou-se com apenas 20 minutos de síntese e a estabilidade da intensidade de picos, nesta temperatura, foi percebida em 120 minutos, tornando-os constantes até as 4 horas de reação. Se a síntese, nestas condições, for mantida por um intervalo maior de tempo, após a cristalização de sodalita, a cancrinita iniciará sua formação (Barnes *et al.* 1999a,b, Armstrong & Dann 2000).

Segundo Breck (1974) e Barnes *et al.* (1999a) a síntese de zeólitas é seguida de sucessivas reações pela lei de Ostwald, no qual as fases metaestáveis de aluminossilicato de sódio são cineticamente formadas primeiro e posteriormente são sucessivamente transformadas para as fases mais estáveis ao longo do tempo. No entanto, esta observação não exclui a formação concomitante de fases cineticamente menos favorecidas.

Barnes *et al.* (1999a) relatou em seu trabalho que a transformação de zeólitas acontece seguindo o esquema abaixo:



1. A dissolução do amorfo inicial, pois é mais solúvel e sofre transformações para fases mais estáveis e menos solúveis;
2. A supersaturação relativa e nucleação de Zeólita A, e o crescimento simultâneo de núcleos de cristais de Zeólita A, como o resultado da dissolução da fase amorfa;
3. Em seguida, a dissolução da Zeólita A, que é uma fase metaestável;

4. A nucleação de sodalita e o crescimento simultâneo de núcleos de cristais de sodalita, como o resultado da dissolução da Zeólita A;
5. Finalmente, a dissolução da sodalita;
6. A sodalita dissolve lentamente e reprecipita como cancrinita. E o crescimento dos cristais de cancrinita ocorre subsequentemente.

No entanto, um aumento na temperatura de síntese resulta numa velocidade de transformação de fases muito mais rápida, podendo ocorrer a exclusão, ou não detecção, de alguma dessas etapas, ou então a ocorrência concomitante das fases (Barnes *et al.* 1999a).

Na Figura 5.5.2, observa-se que a formação de sodalita a 90 °C apresenta uma taxa e conversão similar à síntese realizada a 95 °C, pois a sodalita é formada com apenas 20 minutos de síntese, entretanto o seu limite máximo não foi atingido, pois mostra uma leve tendência ao aumento de intensidade até às 4 horas de reação.

Na síntese a 85 °C, apresentada na Figura 5.5.3, a sodalita começa a cristalizar após 40 minutos, com baixíssima intensidade, simultaneamente com a zeólita A. Mas, a partir de 3 horas de reação a zeólita A (zeólita metaestável) é totalmente dissolvida e transformada em sodalita (zeólita estável). O processo de cristalização de sodalita também mostra um aumento relativo da intensidade dos picos, indicando que em 4 horas de síntese a sodalita não apresentou seu limite máximo de conversão.

Para Cundy & Cox (2005), cada sistema de síntese de zeólita apresenta um valor máximo para a taxa de crescimento linear a uma dada temperatura. Este valor máximo representa um limite estabelecido pela etapa de formação do cristal, a todas as outras resistências possível sendo um mínimo (por exemplo, as limitações de velocidade de dissolução de nutrientes ou de transferência de massa).

Para efeito comparativo, a Figura 5.5.4 mostra o efeito da temperatura na conversão de sodalita. As taxas de conversão de sodalita foram calculadas semelhantemente ao cálculo de Caputo *et al.* (2000), porém utilizando-se somente a intensidade do pico (110) da sodalita, a partir dos dados de DRX, após o ajuste dos picos pelo *fit profile* do *software X Pert High Score Plus*. A reflexão (110) máxima de cada temperatura foi considerada 100 % de conversão, e os picos (110) obtidos nos tempos intermediários, para cada temperatura, convertidos nas respectivas porcentagens, de acordo a Eq. (5.1) abaixo:

$$X = (I_{\text{máx},i} \times 100) / I_{t,i} \quad (5.1)$$

Onde: X = taxa de conversão de sodalita (%);

$I_{\text{máx},i}$ = Intensidade máxima na temperatura $i = 95, 90$ ou 85 °C;

$I_{t,i}$ = Intensidade no tempo t de 0 a 4 horas, na temperatura $i = 95, 90$ ou 85 °C.

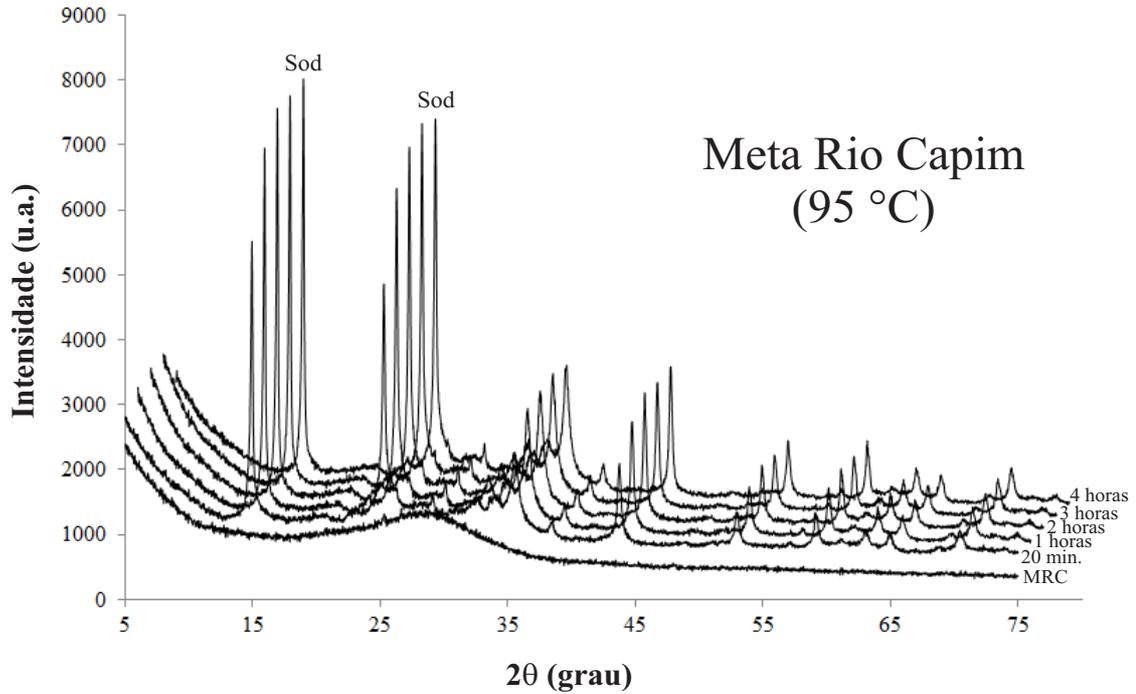


Figura 5.5.1: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 95 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim.

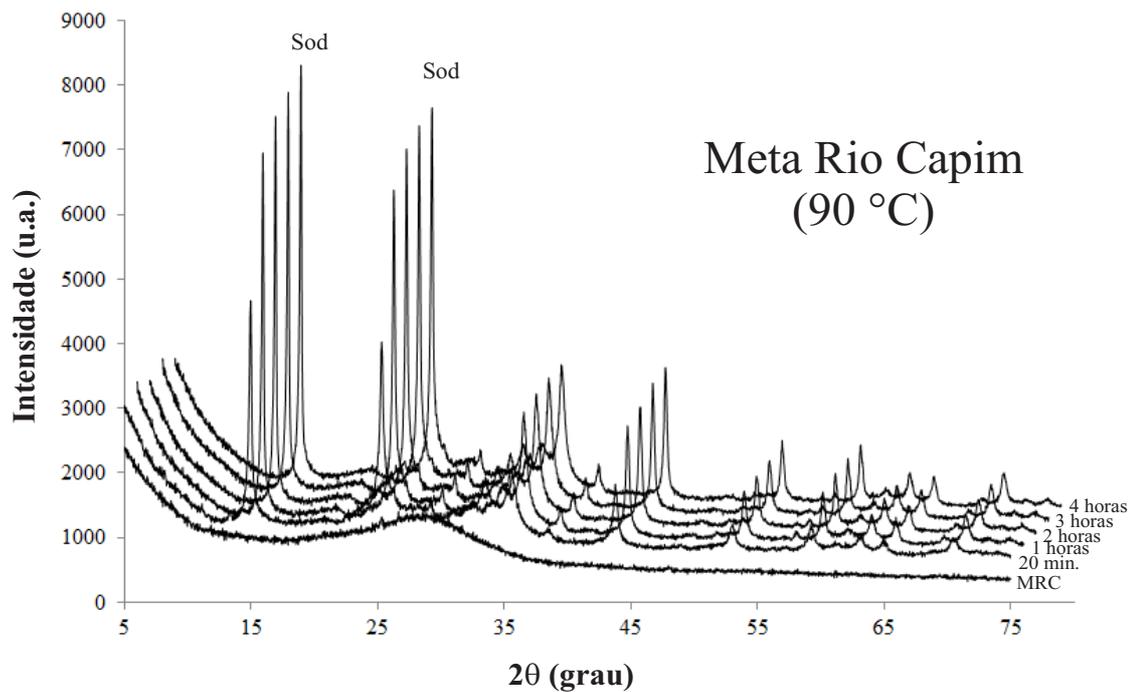


Figura 5.5.2: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 90 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim.

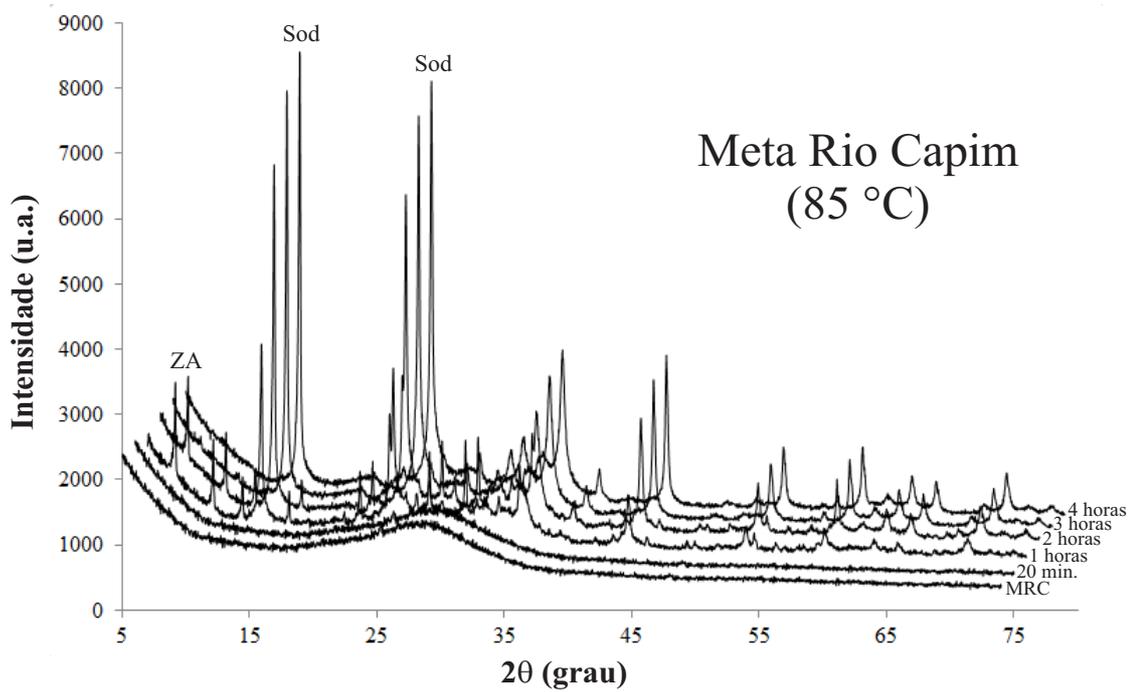


Figura 5.5.3: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 85 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Capim.

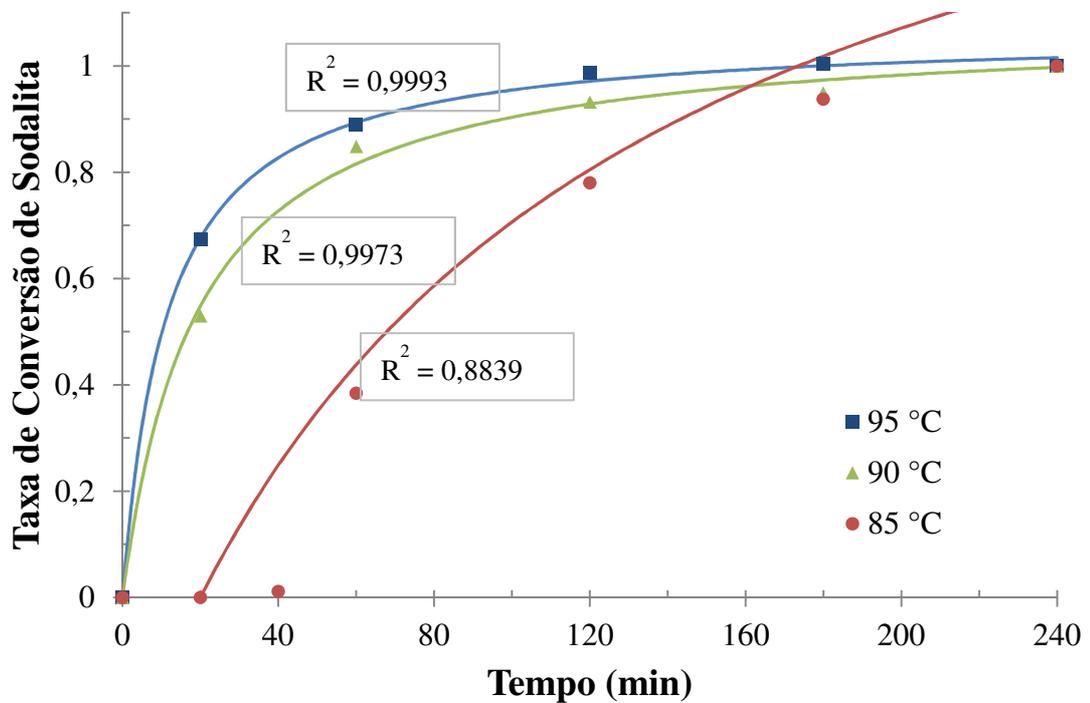


Figura 5.5.4: Efeito da temperatura sobre a conversão de sodalita, a partir das intensidades dos picos (110), partindo de metacaulim do Rio Capim.

Os dados de conversão de sodalita (X), a partir das intensidades de DRX, foram ajustados através de regressão não linear pelo uso da função regida pela equação (5.2), que consiste na derivada da função logarítmica, a partir do programa Microsoft Excel, com a função Solver. Além do SolvStat para determinação do coeficiente de correlação (mostrados no gráfico).

$$X = (a * t_i) / (b + t_i) \quad (5.2)$$

Onde: t_i = tempo t de 0 a 4 horas, na temperatura $i = 95, 90$ ou 85 °C;

As medidas de conversão de sodalita apresentaram uma concordância satisfatória com o previsto para as temperaturas estudadas, indicando que a conversão é, principalmente, função da temperatura. O desvio médio absoluto, desvio padrão e o erro padrão (%) entre os valores calculados e os valores medidos para cada temperatura, estão presentes na Tabela 5.5.1. Os valores obtidos mostram um bom ajuste para o modelo aplicado. A síntese a 85 °C resultou em um erro de 5,3%, conseqüente da formação paralela de Zeólita A e Sodalita.

Tabela 5.5.1: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para conversão de sodalita, a partir da intensidade dos picos, da síntese com metacaulim do Rio Capim.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R^2)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9993	0,0068	0,0095	0,3877
90	0,9973	0,0137	0,0184	0,7516
85	0,8839	0,1009	0,1318	5,3812

No entanto, a taxa de conversão de sodalita (acima) foi analisada somente pelo aumento de intensidade dos picos, o que não indica a quantidade em massa de sodalita formada.

5.5.1.1 Quantificação por Rietveld

Realizou-se a quantificação da fase cristalina sodalita e do amorfo presente nas amostras MC-95-3,89-CO3* (40 minutos), MC-95-3,89-CO3, MC-90-3,89-CO3 e MC-85-3,89-CO3, pelo método adição de padrão interno com uma quantidade conhecida de Fluorita (Jenkins & Snyder 1996).

Para modelar a forma do perfil das amostras MC-95-3,89-CO3*, MC-95-3,89-CO3, MC-90-3,89-CO3 e MC-85-3,89-CO3 utilizou-se a função TCH (*Thompson-Cox-Hastings*),

pelo método Rietveld. O refinamento foi realizado ajustando os seguintes parâmetros: fator de escala, o *background* do difratograma (com pontos ajustáveis), parâmetros do perfil, simetria dos picos, parâmetros da cela unitária e deslocamento da amostra.

Após o refinamento dos parâmetros estruturais das amostras o método Rietveld foi alterado para o método *Profile Matching*, para análise quantitativa das fases. Depois, a quantidade de Fluorita, presente na mistura analisada, foi indicada para então ser calculada a quantificação das fases.

Os indicadores estatístico GoF, R-Bragg, Rwp e Rexp estão apresentados na Tabela 5.5.2, para as amostras utilizadas. Através do método, verificou-se que a amostra MC-95-3,89-CO₃^{*}, com apenas 40 minutos de reação já havia formado 57,1 % de sodalita e com 240 minutos apresentou 86,5 % de sodalita. As sínteses realizadas a 90 e 85 °C, por 240 minutos, produziram uma quantidade aproximada de sodalita formada, de 52,7 e 52,2 %, respectivamente.

Tabela 5.5.2: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento das amostras MC-95-3,89-CO₃^{*}, MC-95-3,89-CO₃, MC-90-3,89-CO₃ e MC-85-3,89-CO₃.

Amostras	GoF	Rwp	Rexp	Fases	R-Bragg	Quantificação (%)
MC-95-3,89-CO ₃ [*] (40 min)	3,6	24,9	6,9	Amorfo	-	42,6
				Sodalita	0,758	57,1
				Anatásio	2,07	0,3
MC-95-3,89-CO ₃ (240 min)	3,1	20,9	6,6	Amorfo	-	13,1
				Sodalita	0,752	86,5
				Anatásio	2,25	0,4
MC-90-3,89-CO ₃ (240 min)	3,0	17,6	5,8	Amorfo	-	47,1
				Sodalita	0,607	52,7
				Anatásio	2,46	0,2
MC-85-3,89-CO ₃ (240 min)	3,2	20,3	6,4	Amorfo	-	47,6
				Sodalita	0,793	52,2
				Anatásio	2,22	0,2

*: amostra com 40 minutos de reação.

Observa-se que, a diminuição da temperatura leva a uma relativa diminuição na quantidade de massa de sodalita formada. Pois, a solubilidade do metacaulim é proporcional à temperatura da solução, logo a liberação de íons na solução é mais lenta em temperaturas

mais baixas, ocorrendo à formação de uma quantidade maior de núcleos e cristais de granulometria fina.

O avanço em massa da formação de sodalita para todas as amostras analisadas com T= 85, 90 ou 95 °C e tempos de 0 a 4 horas encontram-se na Figura 5.5.5. Este avanço foi calculado de acordo com Lindner & Lechert (1996), que utilizaram a altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110) da sodalita. As amostras MC-95-3,89-CO₃, MC-90-3,89-CO₃ e MC-85-3,89-CO₃ foram refinadas e quantificadas anteriormente para serem utilizadas como referências para avaliar a formação de Sodalita nas demais amostras. E as massas formadas nos diferentes tempos de síntese foram calculadas em relação ao valor da altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110) da sodalita destas amostras de referência

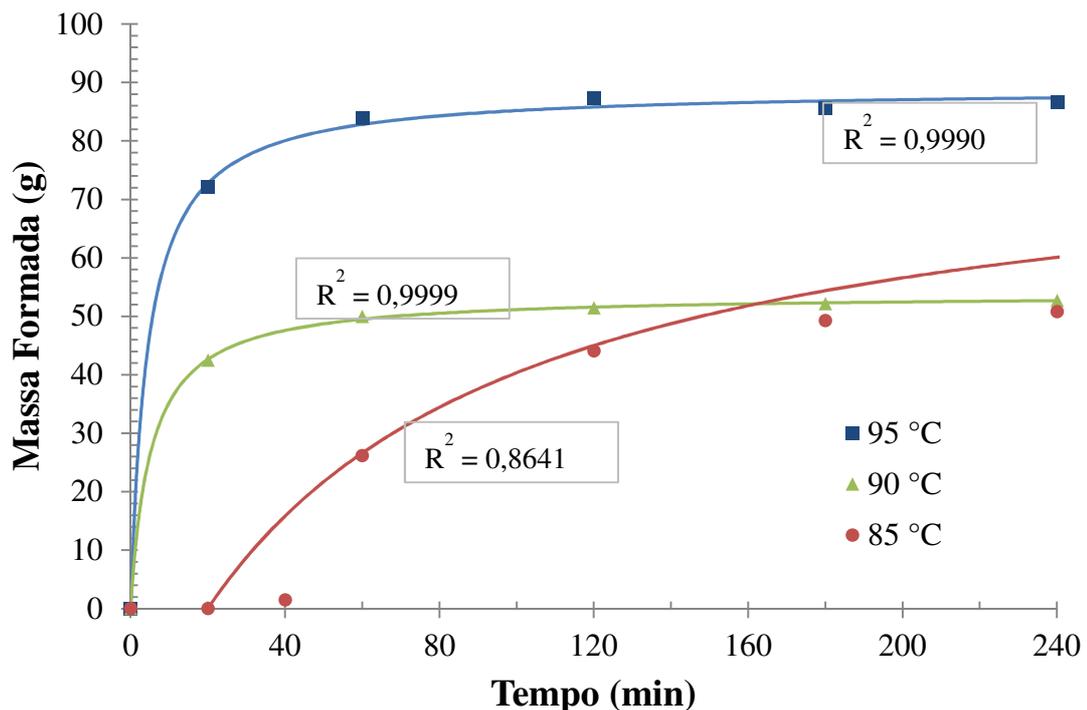


Figura 5.5.5: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Capim.

O desvio médio absoluto, desvio padrão e o erro padrão (%) entre os valores ajustados e os valores calculados de conversão mássica pela largura a meia altura para cada temperatura, estão presentes na Tabela 5.5.3. Os valores obtidos mostram bons valores de coeficiente de correlação, porém com valores de erro elevados, apresentando até 274,64 % para a síntese a

85 °C. Com isso, conclui-se que o método adotado para o cálculo de conversão mássica não se mostrou adequado.

Tabela 5.5.3: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da largura a meia altura x altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Capim.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R^2)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9990	0,8598	0,9917	40,4870
90	0,9999	0,1581	0,2187	8,9270
85	0,8641	4,6894	6,7273	274,6411

A partir dos resultados acima, decidiu-se realizar outro método para o cálculo de conversão mássica. Logo, a evolução da formação de sodalita com o tempo, também foi calculada partindo somente das intensidades dos picos (110) da mesma, mostrado na Figura 5.5.6. As porcentagens relativas de massa de sodalita formada para as amostras MC-95-3,89-CO3, MC-90-3,89-CO3 e MC-85-3,89-CO3 foram obtidas a partir da análise quantitativa de fases, pelo método de Rietveld, e depois calculado por regressão a massa para as amostras nos tempos intermediários.

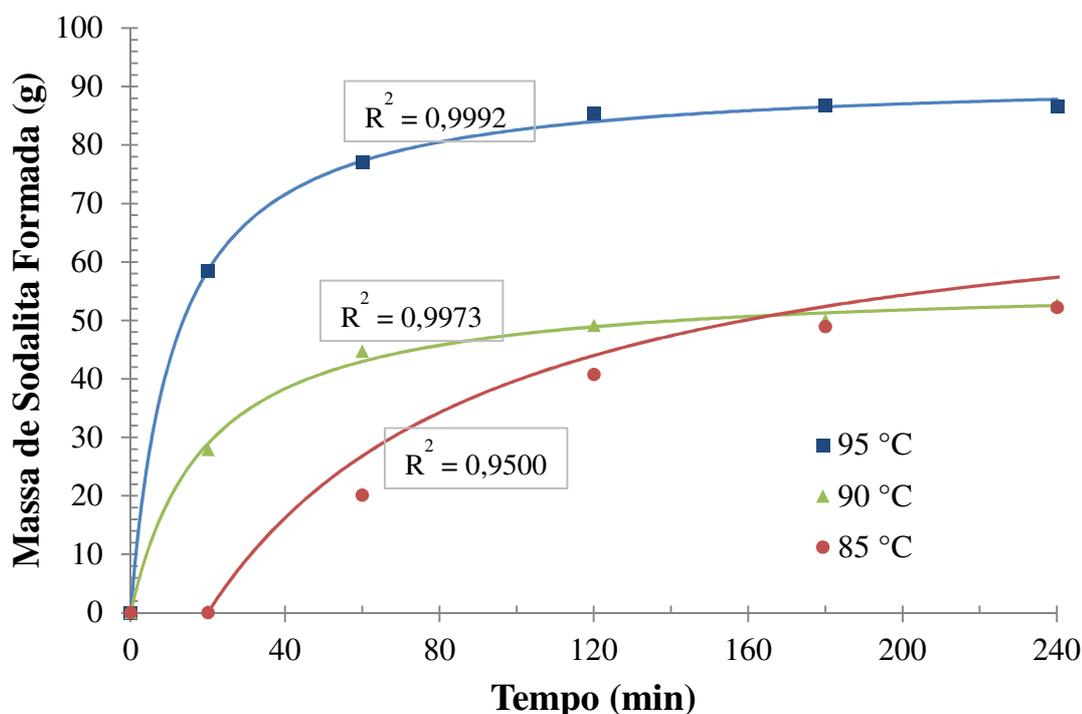


Figura 5.5.6: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Capim.

O desvio médio absoluto, desvio padrão e o erro padrão (%) entre os valores ajustados e os valores calculados de conversão mássica partindo somente da altura dos picos, para cada temperatura, estão presentes na Tabela 5.5.4. O ajuste também não se mostrou satisfatório para este método adotado, pois apresentou valores de erro em 150 % para a síntese a 85 °C.

Tabela 5.5.4: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Capim.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R ²)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9992	0,5886	0,8214	33,5342
90	0,9973	0,7203	0,9703	39,6107
85	0,9500	2,5666	3,6125	147,4792

5.5.2. Difração de Raios X: Síntese com Metacaulim obtido do caulim do Rio Jari

As condições de sínteses foram replicadas para o metacaulim do Rio Jari, utilizando solução de 5 mol/L de NaOH mais 1 mol/L de Na₂CO₃, por 4 horas, nas temperaturas de 95, 90 e 85 °C. As Figuras 5.5.7, 5.5.8 e 5.5.9 mostram as séries de padrões difratométricos obtidas por análises de difração de raios X *ex situ* das alíquotas retiradas em 20 min, 1, 2, 3 e 4 horas, durante as sínteses a 95, 90 e 85 °C, respectivamente, partindo-se de metacaulim do Rio Jari.

Foi possível observar que a taxa de conversão de metacaulim em sodalita, a 95 °C, partindo-se de metacaulim do Rio Jari é semelhante à taxa de conversão partindo-se do metacaulim do Rio Capim. A Sodalita formou-se com apenas 20 minutos de síntese e atingiu estabilidade da intensidade de picos com 2 horas, tornando-os constantes até 4 horas de reação.

Observa-se que, a 90 e 85 °C, a sodalita foi formada com apenas 20 minutos de síntese apresentando-se com baixa intensidade, e mostra uma tendência de aumento de intensidade até às 4 horas de reação. Tal fato indica que as sínteses não alcançaram seu limite máximo de conversão.

As taxas de conversão de sodalita partindo-se do metacaulim Rio Jari, também foram calculadas do mesmo modo que foi descrito anteriormente para o metacaulim Rio Capim (Figura 5.5.10). Os dados também foram modelados pela função logarítmica.

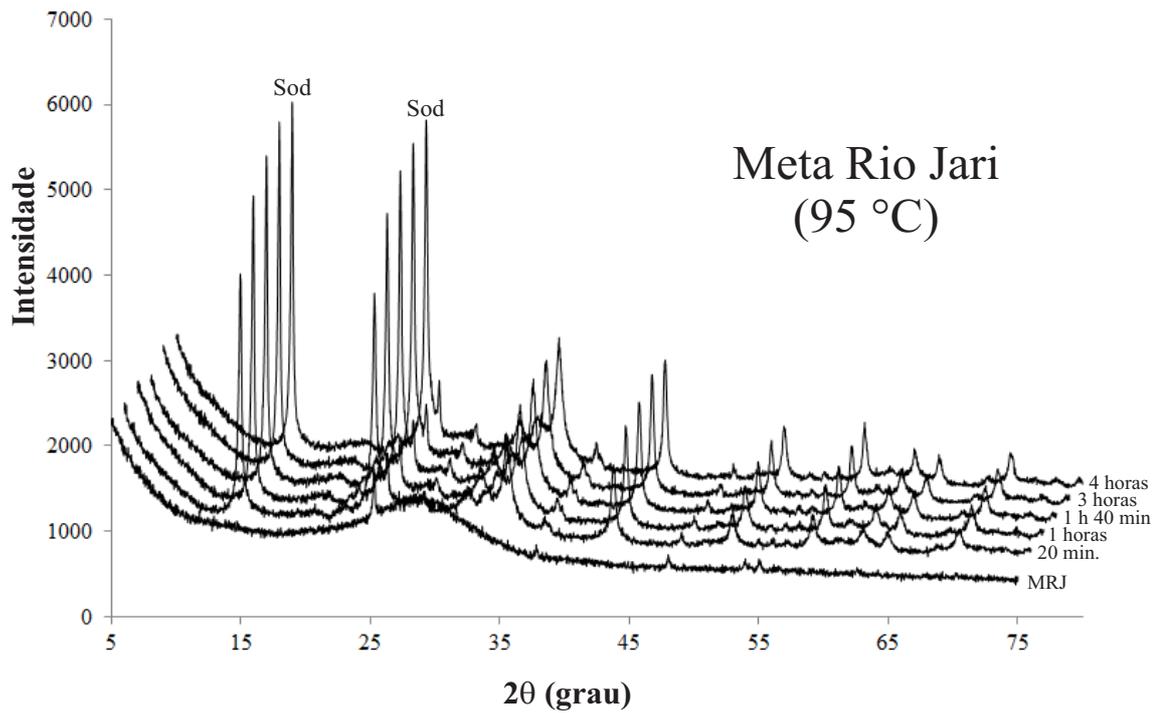


Figura 5.5.7: Série de Difratomogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 95 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari.

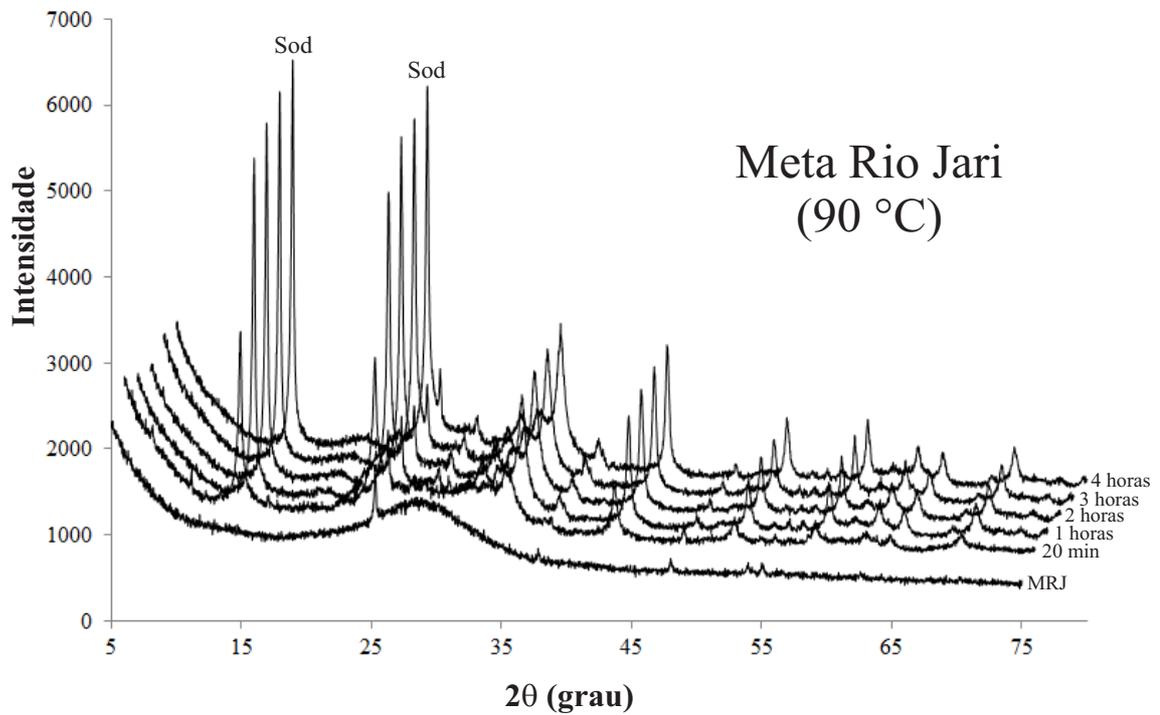


Figura 5.5.8: Série de Difratomogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 90 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari.

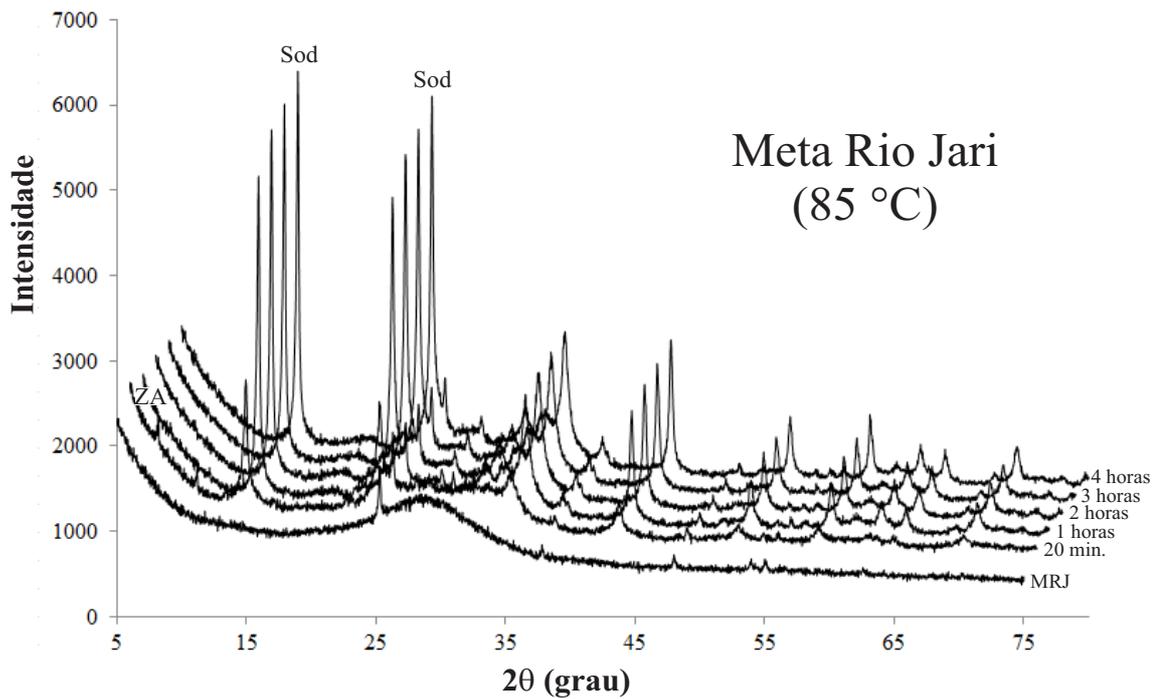


Figura 5.5.9: Série de difratogramas das alíquotas retiradas com o tempo, a 85 °C por 4 horas, partindo-se de metacaulim do Rio Jari.

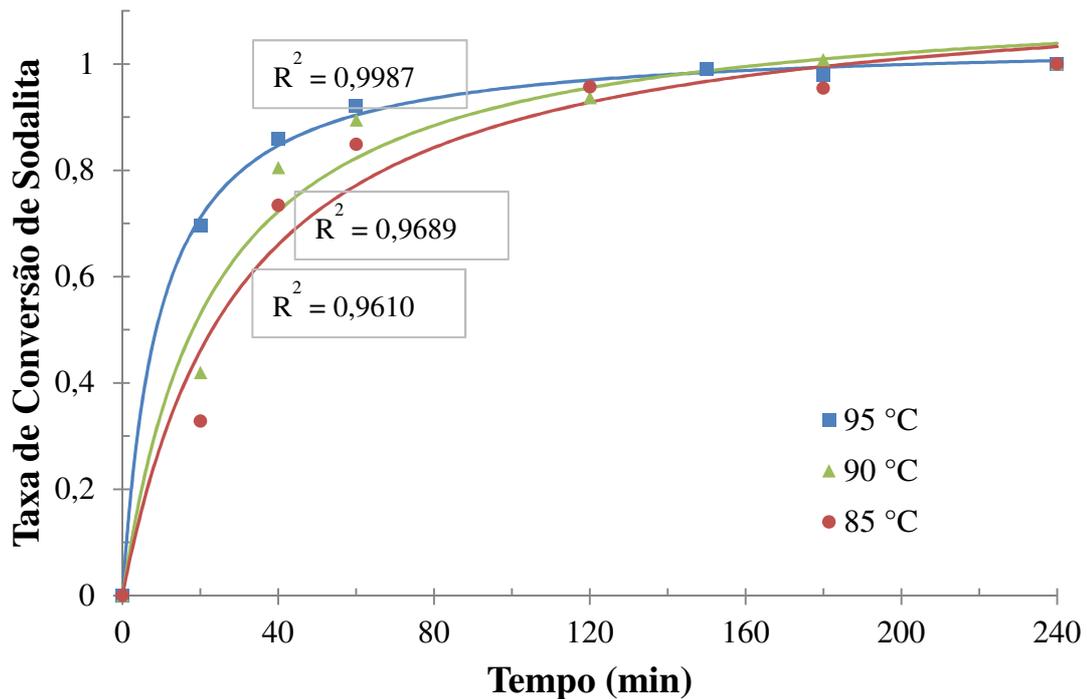


Figura 5.5.10: Efeito da temperatura sobre a conversão de sodalita, a partir das intensidades dos picos (110), partindo de metacaulim do Rio Jari.

O desvio médio absoluto, o desvio padrão e o erro padrão (%) entre os valores calculados e os valores medidos para cada temperatura de síntese partindo de metacaulim do Rio Jari, estão presentes na Tabela 5.5.5. Os valores obtidos também mostram um bom ajuste

para o modelo aplicado. O valor do coeficiente de correlação para a síntese a 85 °C para o MJ-85-3,89-CO3 foi melhor que o MC-85-3,89-CO3, assim como o erro obtido, pois a zeólita A formou-se concomitantemente com a sodalita aos 20 minutos de reação, e logo depois a zeólita A foi dissolvida e convertida em sodalita, enquanto que partindo de MRC houve a formação de zeólita A e a sodalita foi formada somente com 40 minutos de reação.

Tabela 5.5.5: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para a síntese com metacaulim do Rio Jari.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R ²)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9987	0,0103	0,0118	0,4474
90	0,9689	0,0460	0,0607	2,2963
85	0,9610	0,0551	0,0682	2,7840

5.5.2.1 Quantificação por Rietveld

As quantificações de fases cristalinas e de amorfo também foram realizadas, para as amostras MJ-95-3,89-CO3* (40 minutos), MJ-95-3,89-CO3, MJ-90-3,89-CO3 e MJ-85-3,89-CO3, pelo método do padrão interno. E os indicadores GoF, Rwp, Rexp e R-Bragg estão apresentados na Tabela 5.5.6, para as amostras analisadas.

Tabela 5.5.6: Resultados dos indicadores estatísticos obtidos no refinamento das amostras MJ-95-3,89-CO3*, MJ-95-3,89-CO3, MJ-90-3,89-CO3 e MJ-85-3,89-CO3.

Amostras	GoF	Rwp	Rexp	Fases	R-Bragg	Quantificação (%)
MJ-95-3,89-CO3* (40 min)	3,0	21,0	6,9	Amorfo	-	69,7
				Sodalita	0,758	29,9
				Anatásio	2,07	0,4
MJ-95-3,89-CO3 (240 min)	2,3	15,9	6,9	Amorfo	-	24,9
				Sodalita	0,752	73,6
				Anatásio	2,25	1,4
MJ-90-3,89-CO3 (240 min)	2,8	15,9	5,7	Amorfo	-	57,4
				Sodalita	0,382	42,0
				Anatásio	1,61	0,6
MJ-85-3,89-CO3 (240 min)	3,5	17,0	4,8	Amorfo	-	58,7
				Sodalita	0,773	40,7
				Anatásio	3,67	0,6

*: amostra com 40 minutos de reação.

Através do método verificou-se que, a amostra MJ-95-3,89-CO3 com 4 horas de reação formou somente 73,6 % de sodalita, enquanto que MC-95-3,89-CO3 formou 86,5 %. E que as sínteses a 90 e 85 °C obtiveram uma quantidade aproximada de sodalita formada, de 42 e 40,7 %, respectivamente, e também se mostraram mais elevados do que partindo de Metacaulim do Rio Capim.

O avanço da formação de sodalita, em massa, pelo método de Lindner & Lechert (1996) assim como pela intensidade dos picos (110) da sodalita realizado para os produtos de síntese com MRC, também foram calculados para os produtos de MRJ, e estão apresentados nas Figuras 5.5.11 e 5.5.12, respectivamente.

O desvio médio absoluto, desvio padrão e o erro padrão (%) entre os valores ajustados e os valores calculados de conversão mássica pelo método de Lindner & Lechert (1996) assim como pela intensidade dos picos (110) da sodalita, estão presentes na Tabela 5.5.7 e 5.5.8, respectivamente.

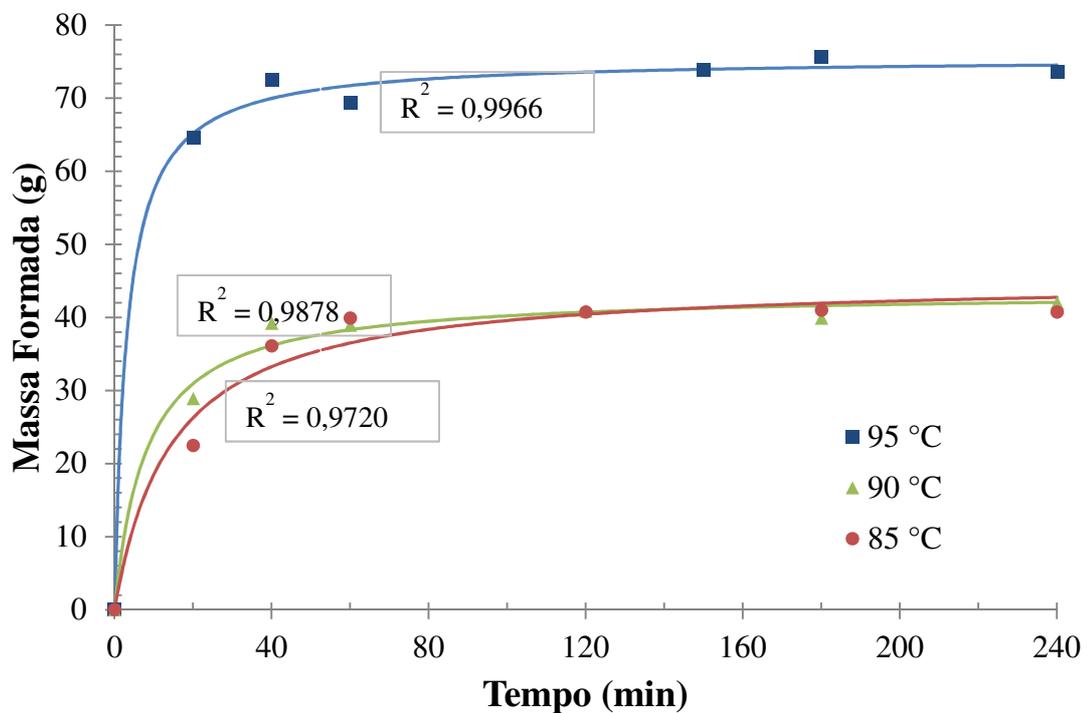


Figura 5.5.11: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura multiplicada pela largura à meia altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Jari.

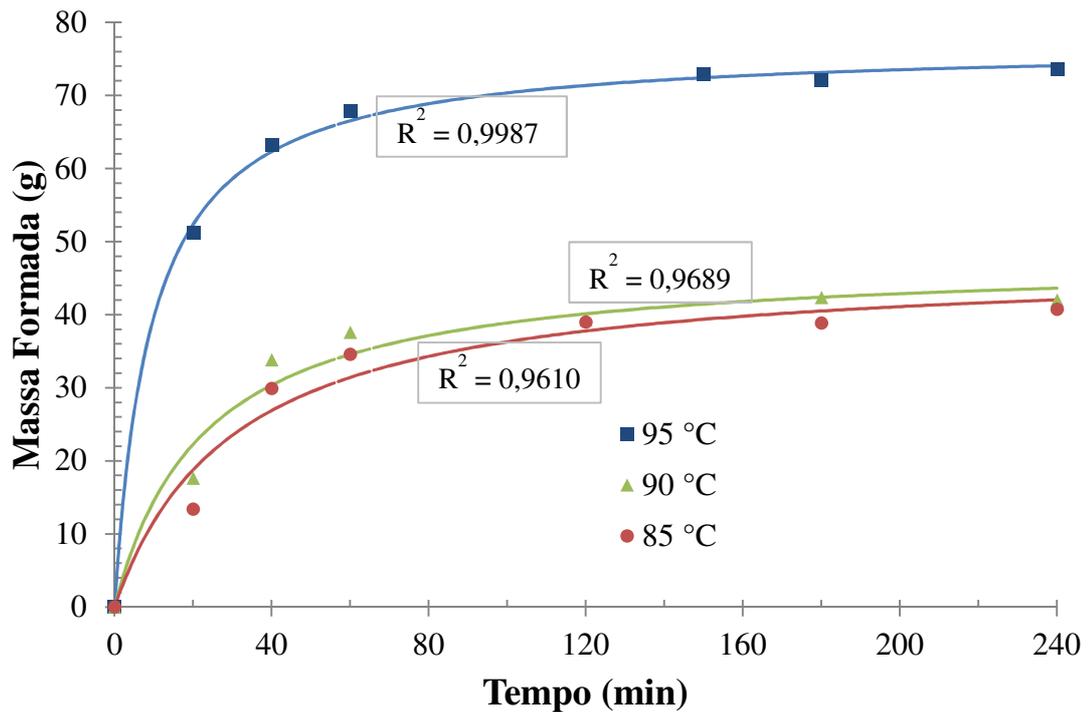


Figura 5.5.12: Efeito da temperatura sobre a conversão mássica de sodalita, calculadas a partir da altura do pico na reflexão (110), para a síntese com o metacaulim do Rio Jari.

Tabela 5.5.7: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da largura a meia altura x altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Jari.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R^2)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9966	1,1289	1,4799	55,9332
90	0,9878	1,0815	1,5432	58,3261
85	0,9720	1,9039	2,3686	96,6993

Tabela 5.5.8: Parâmetros estatísticos do ajuste usando a função logarítmica, para o cálculo de conversão mássica, partindo da altura do pico, da síntese com metacaulim do Rio Jari.

Temperatura (°C)	Coefficiente de correlação (R^2)	Desvio médio absoluto	Desvio padrão	Erro padrão (%)
95	0,9987	0,7578	0,9410	38,4167
90	0,9689	1,9334	2,7561	112,5179
85	0,9610	2,2430	2,9979	122,3878

Os valores estatísticos obtidos, para a síntese com metacaulim do Rio Jari, mostram valores mais baixos de erros comparados aos valores obtidos com a síntese utilizando MRC, porém ainda encontram-se bastante elevados para considerar os resultados satisfatórios. Com isso, conclui-se que os métodos adotados para o cálculo de conversão mássica não são considerados satisfatórios, em nenhuma das sínteses realizadas, e apresentaram elevada tendência ao erro, com erros de até 274%, apesar de se obter bons resultados de coeficiente de correlação.

Observou-se que os valores quantificados da fase sodalita, pelo método de Rietveld e os calculados pelos dois métodos descritos acima, nas amostras de 40 minutos (Tabela 5.5.9), apresentaram elevada discordância, o que indica a necessidade de maior quantidade de amostras nos tempos iniciais, motivo pelo qual encontramos os erros elevados.

Tabela 5.5.9: Quantificação da fase Sodalita nas amostras MC-95-3,89-CO₃* e MJ-95-3,89-CO₃*, pelos métodos Rietveld, Largura meia altura x altura e altura do pico (110).

Amostra	Método Rietveld	Largura a meia altura x Altura do pico (110)	Altura do pico (110)
MC-95-3,89-CO ₃ *	57,1	80,1	71,5
MJ-95-3,89-CO ₃ *	29,9	72,4	63,2

(% em massa)

Com isso, percebe-se que para uma avaliação cinética de formação de sodalita, ou até mesmo o consumo de metacaulim, a partir dos resultados de difração de raios X seria necessário uma coleta de amostras durante os intervalos iniciais de reação, entre 0 a 20 minutos, assim como o refinamento e quantificação de todas as amostras pelo método de Rietveld, que se mostrou mais confiável, pois avalia vários parâmetros envolvidos na análise do difratograma e não somente a altura dos picos (Esteve 2006).

Neste trabalho, os intervalos iniciais de síntese não foram analisados, pois se percebeu esta necessidade somente a partir da realização dos cálculos de conversão mássica, e o tempo ficou limitado para realização de outras sínteses, além da caracterização destas amostras.

Maia (2011) em seu trabalho também realizou a comparação de síntese de sodalita partindo de caulim da região do Rio Capim e Jari, porém em síntese estática partindo do caulim sem tratamento térmico. Maia (2011), obteve produtos com maiores intensidades do pico principal da sodalita para aquelas sintetizadas a partir do caulim da região do Rio Capim.

Neste trabalho também foi identificado a mesma tendência. Logo, partindo-se de uma caulinita, que apresenta um alto grau de ordem estrutural, é possível produzir mais Sodalita que uma caulinita com um grau de ordem estrutural mais baixo.

5.5.3 Análise Química (FRX)

Os resultados da análise química dos produtos de síntese partindo de MRC e MRJ, a 95, 90 e 85 °C estão apresentados nas Tabelas 5.5.10 e 5.5.11, respectivamente.

De acordo com as análises químicas não foram encontradas diferenças notáveis com relação à mudança de temperatura, bem como na mudança de material de partida. Observa-se que as amostras apresentaram a razão Si/Al igual a 1, correspondente a Sodalita, que possui baixo teor de Silício e ao material amorfo não reagido, que também apresenta esta relação.

Observa-se que os materiais apresentaram teor de sódio bem próximos entre si, cerca de 22,72 a 23,96 % em massa. Percebe-se também que os produtos partindo de Metacaulim do Rio Capim exibem maiores quantidades. Os teores de sódio obtidos, neste trabalho, encontram-se relativamente próximos aos encontrados por Paz *et al.* (2010), que sintetizou sodalita como única fase zeolítica, a partir de metacaulim em síntese hidrotermal estática, a 150 °C por 24 horas.

Tabela 5.5.10: Análise Química dos produtos MC-95-3,89-CO3, MC-90-3,89-CO3 e MC-85-3,89-CO3 (% em massa).

Constituintes	MRC	MC-95-3,89-CO3	MC-90-3,89-CO3	MC-85-3,89-CO3
SiO ₂	52,73	33,94	34,24	34,19
Al ₂ O ₃	44,70	28,46	28,69	29,11
Fe ₂ O ₃	0,64	0,34	0,28	0,33
Na ₂ O	-	23,87	23,96	22,89
TiO ₂	0,33	0,23	0,19	0,20
Outros	<0,1	-	<0,1	-
P.F.	1,53	13,16	12,63	13,28

P.F.: Perda ao Fogo; -: abaixo do limite de detecção para o FRX.

Tabela 5.5.11: Análise Química dos produtos MJ-95-3,89-CO3, MJ-90-3,89-CO3 e MJ-85-3,89-CO3 (% em massa).

Constituintes	MRJ	MJ-95-3,89-CO3	MJ-90-3,89-CO3	MJ-85-3,89-CO3
SiO ₂	51,59	33,52	33,86	34,03
Al ₂ O ₃	42,93	27,58	28,79	27,97
Fe ₂ O ₃	2,02	1,41	1,29	1,39
Na ₂ O	0,21	22,72	22,76	23,32
TiO ₂	1,20	0,81	0,82	0,84
Outros	0,22	<0,1	-	-
P.F.	1,83	13,91	12,48	12,45

P.F.: Perda ao Fogo; -: abaixo do limite de detecção para o FRX.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas dos produtos MC-95-3,89-CO3 e MC-85-3,89-CO3, MJ-95-3,89-CO3 e MJ-85-3,89-CO3, estão apresentadas nas Figuras 5.5.13, 5.5.14 e 5.5.15, respectivamente.

Observam-se muitos cristais esféricos aglomerados, caracterizando a formação de sodalita. Para a síntese a 95 °C os cristais apresentam cristais bem definidos, com granulometria aproximadamente 2 µm e grandes aglomerados. A 85 °C, os cristais apresentam granulometria fina (~1 µm) e a maioria das esferas isoladas.

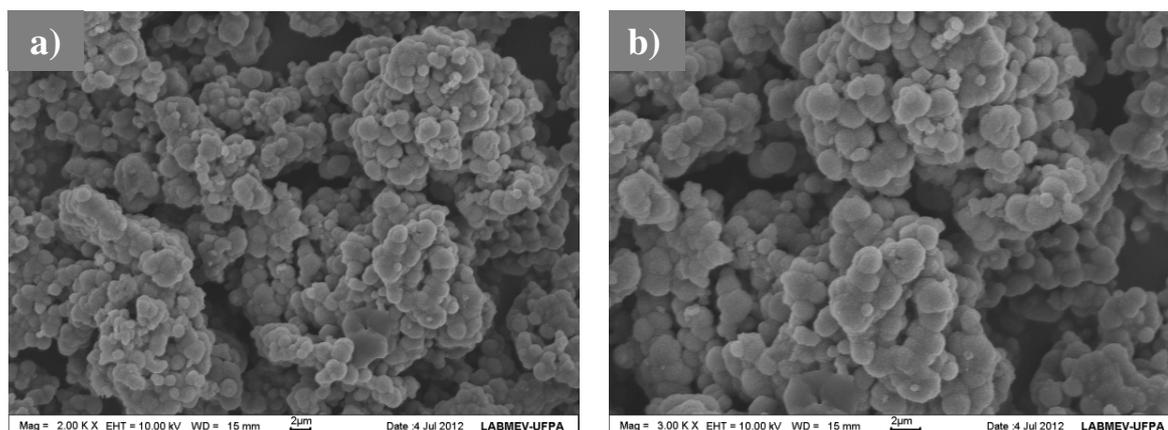


Figura 5.5.13: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) e b) MC-95-3,89-CO3.

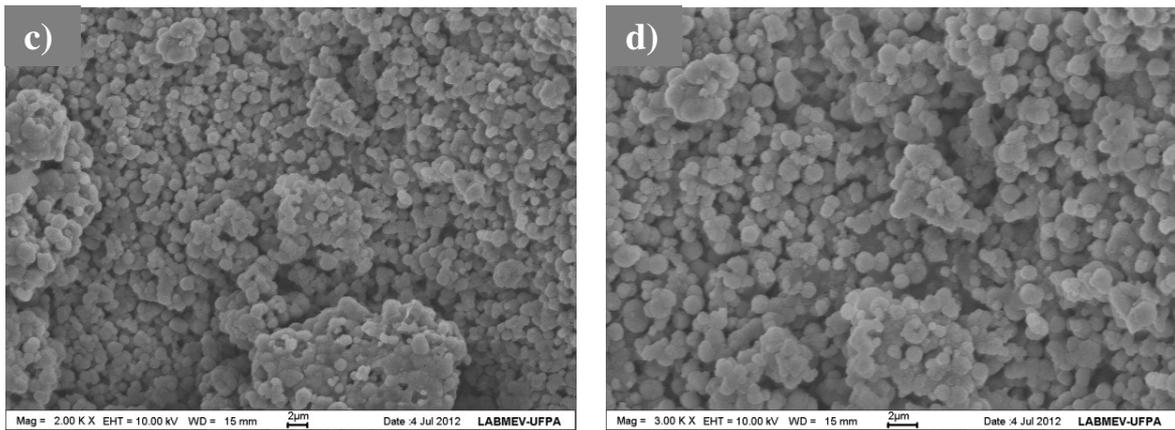


Figura 5.5.14: Microscopia Eletrônica de Varredura: c) e d) MC-85-3,89-CO₃.

Para as sínteses com o MCJ, observa-se cristais esféricos com granulometria fina. A síntese a 95 °C também formou grandes aglomerados, e a 85 °C os cristais apresentaram-se de maneira isolada.

Os cristais de sodalita na síntese, a 95 °C, com metacaulim do Rio Capim apresentaram maior granulometria e melhor definição comparados aos produtos de síntese utilizando o do Rio Jari.

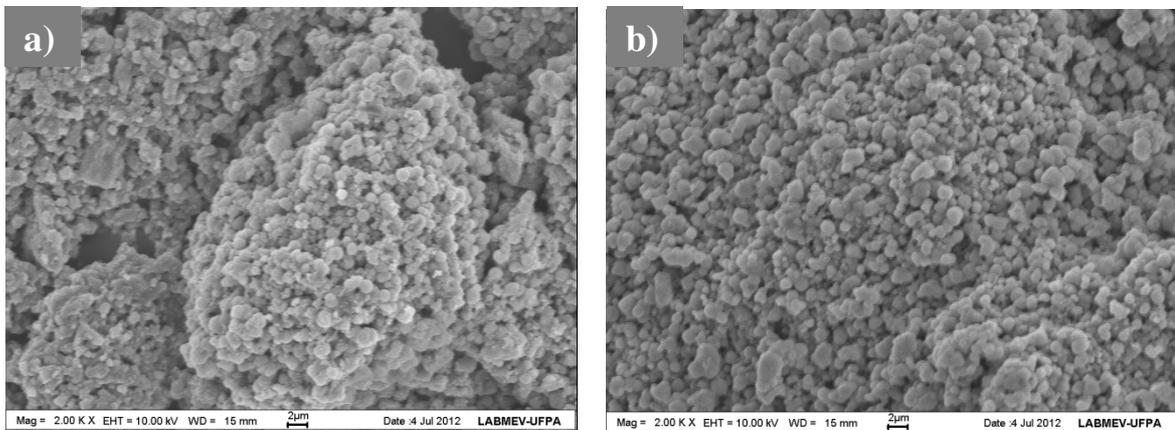


Figura 5.5.15: Microscopia Eletrônica de Varredura: a) MJ-95-3,89-CO₃ e b) MJ-85-3,89-CO₃.

5.5.5 Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas termodiferencial e termogravimétrica dos produtos, de 4 horas, de síntese partindo de Metacaulim Rio Capim e Rio Jari, nas temperaturas estudadas, estão apresentadas nas Figuras 5.5.16, 5.5.17, 5.5.18 e 5.5.19, respectivamente.

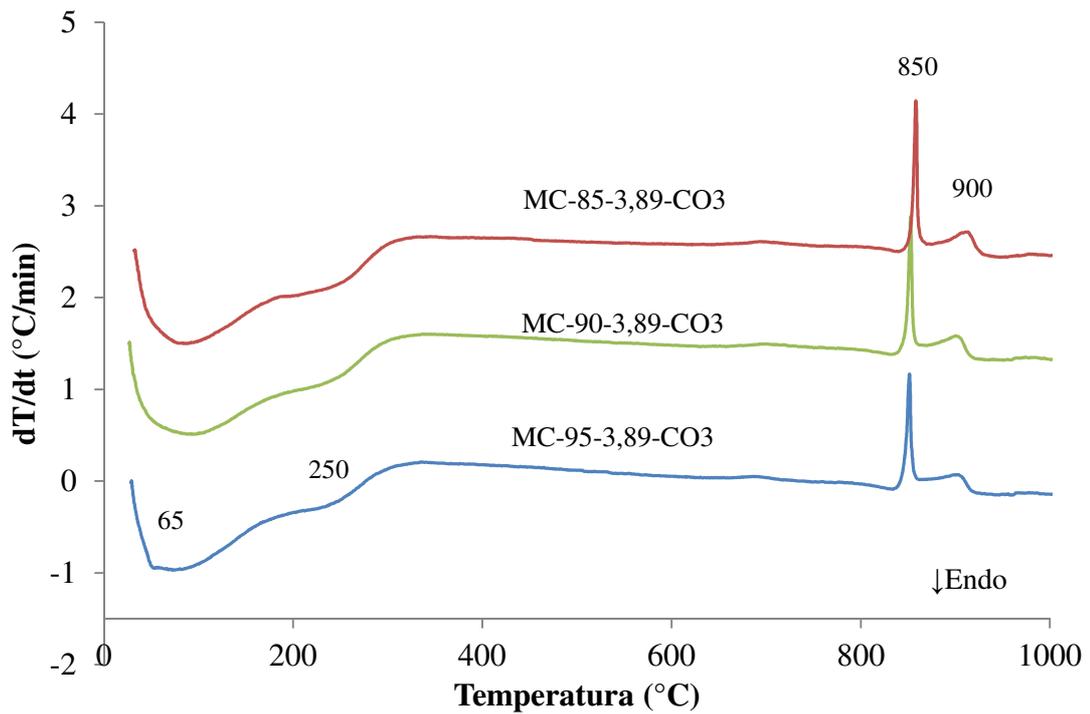


Figura 5.5.16: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MC-95-3,89-CO₃, MC-90-3,89-CO₃ e MC-85-3,89-CO₃.

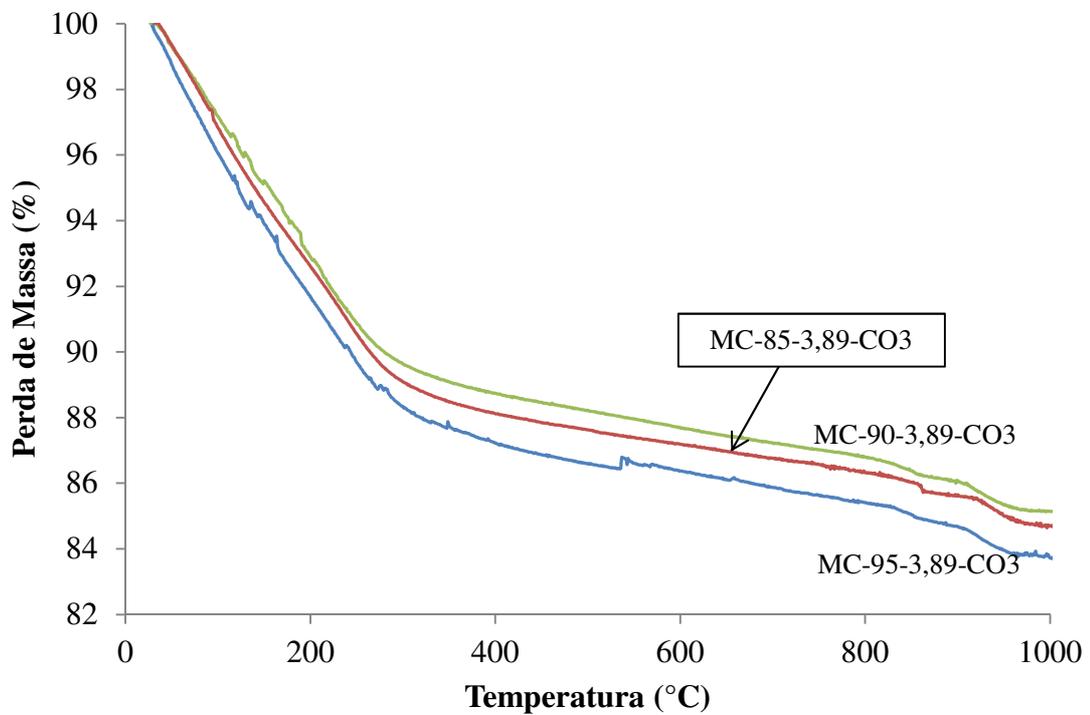


Figura 5.5.17: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MC-95-3,89-CO₃, MC-90-3,89-CO₃ e MC-85-3,89-CO₃.

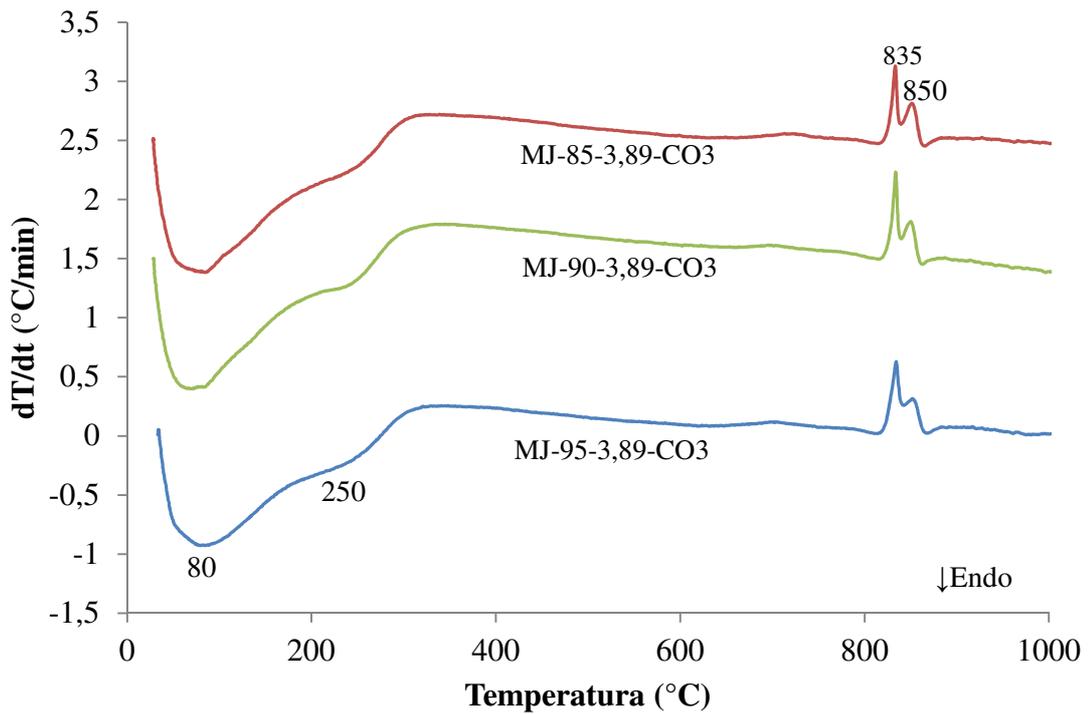


Figura 5.5.18: Análise Termodiferencial dos produtos sintetizados: MJ-95-3,89-CO₃, MJ-90-3,89-CO₃ e MJ-85-3,89-CO₃.

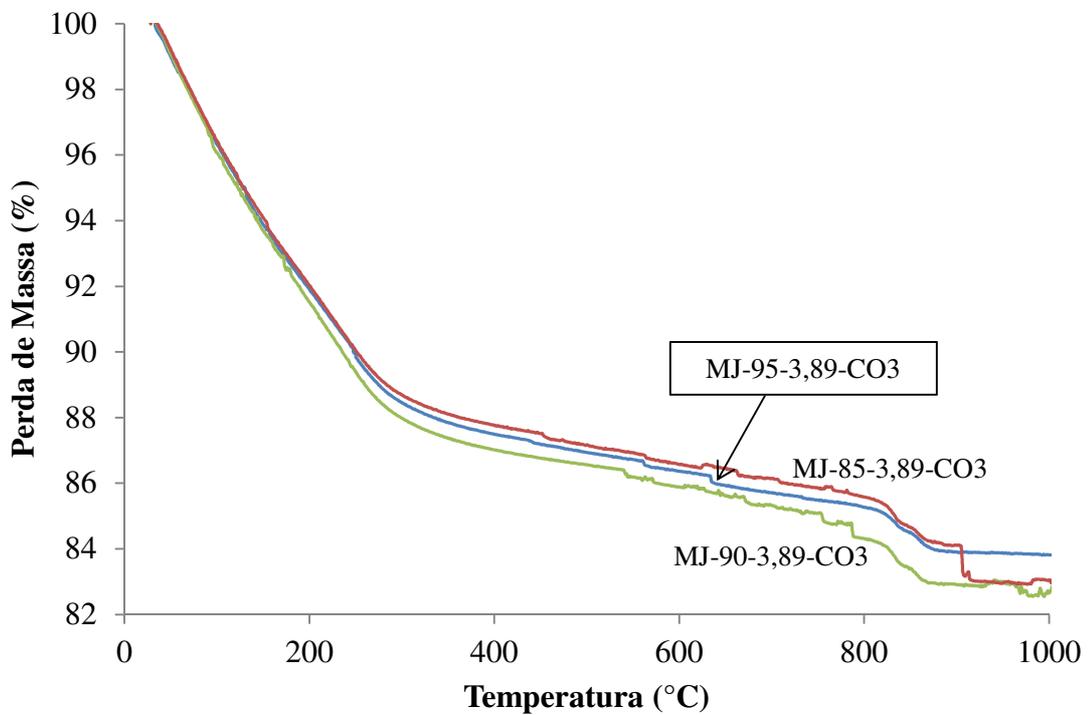


Figura 5.5.19: Análise Termogravimétrica dos produtos sintetizados: MJ-95-3,89-CO₃, MJ-90-3,89-CO₃ e MJ-85-3,89-CO₃.

As curvas de ATD dos produtos analisados apresentaram perfis gráficos semelhantes para os produtos de diferentes temperaturas. Mas, pode-se dizer que os produtos de síntese com MRC apresentam maiores energias de ligação do os produtos de partindo de MRJ, já que, apresentam temperatura de decomposição mais alta (850 °C).

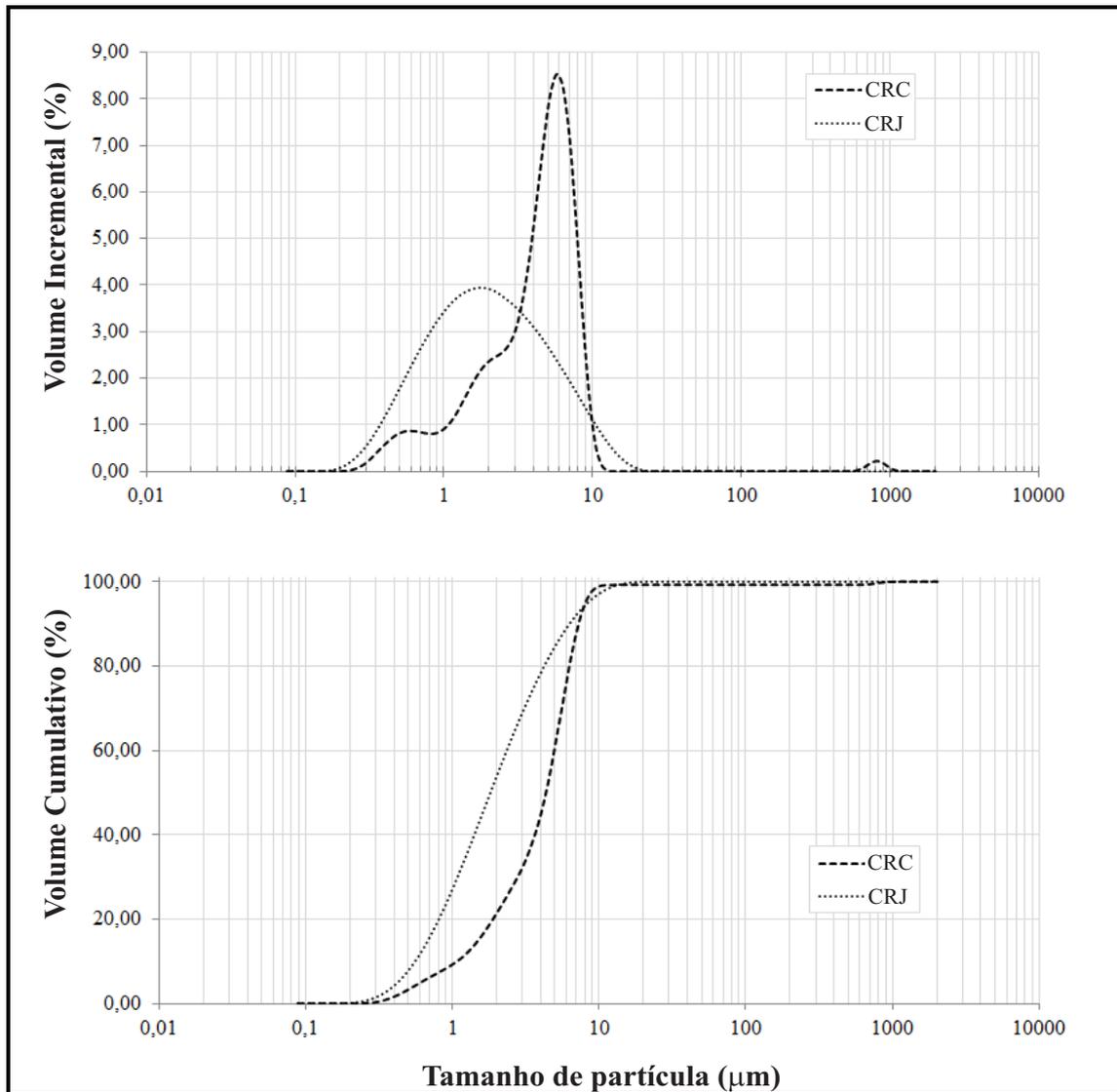
Para todas as amostras, são verificados dois picos endotérmicos, um próximo a 65 °C relacionado à eliminação da água adsorvida na superfície, e outro a 250 °C correspondente à desidratação do material (Ding *et al.* 2010). Os picos exotérmicos a cerca de 850 °C correspondem ao colapso da estrutura da zeólita para uma fase amorfa (Rabo 1976, Ding *et al.* 2010). E o segundo pico exotérmico em 900 °C é frequentemente observado como um resultado da recristalização para uma nova fase, nephelina (Fechtelkord 1999).

Na curva de TG, para os produtos de síntese com Metacaulim Rio Capim, a perda de massa total atinge cerca de 16,32, 14,88 e 15,34 % da massa para as amostras MC-95-3,89-CO₃, MC-90-3,89-CO₃ e MC-85-3,89-CO₃, respectivamente. E para os produtos de síntese partindo de metacaulim do Rio Jari a perda de massa atinge 16,23, 17,32 e 17,10 % da massa para as amostras MJ-95-3,89-CO₃, MJ-90-3,89-CO₃ e MJ-85-3,89-CO₃, respectivamente. De acordo com Fechtelkord (1999) a perda de massa está envolvida com o resultado da liberação de carbonato, de dióxido de carbono e água.

5.6. RESULTADOS COMPLEMENTARES

5.6.1. Distribuição de Tamanho de Partículas

Os resultados das análises de distribuição granulométrica dos materiais de partida utilizados estão representados na Figura 5.6.1. O diâmetro médio (D_{50}) das partículas é de 1,8 μ m para o CRJ e 4,1 μ m para o CRC, estando em concordância com as análises de microscopia eletrônica de varredura, que mostra em CRC cristais maiores e o empilhamento destes. Os valores encontrados para os caulins foram satisfatórios e concordam com a definição de argila, para tamanho de partícula com até 4 μ m (Guggenheim & Martin 1995).



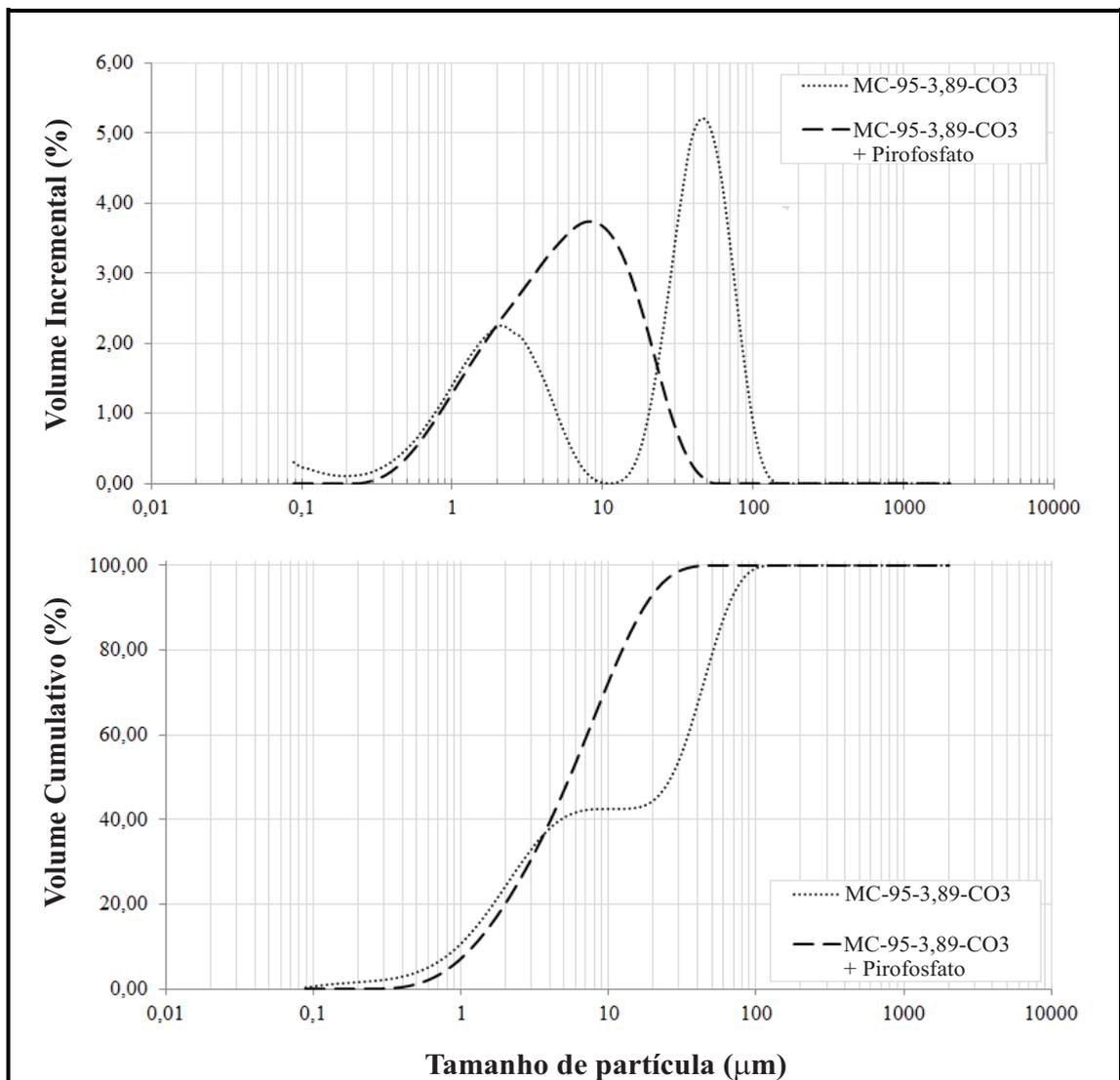
Figuras 5.6.1: Curvas de Distribuição Granulométrica dos caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jari.

Os resultados das curvas de distribuição de tamanho de partícula dos produtos de síntese MC-95-3,89-CO3 e MJ-95-3,89-CO3, estão presentes nas Figuras 5.6.2 e 5.6.3, respectivamente. Observa-se que os dois materiais apresentam curvas bimodais, o que indica a existência de dois grupos de partículas de diferentes tamanhos, e exibiram concentrações máximas para os picos de diâmetros de partículas de 2,13 µm e 46,28 µm para MC-95-3,89-CO3 e de 1,46 µm e 92,72 µm para MJ-95-3,89-CO3. Tal fato pode ser explicado pela aglomeração de partículas, o que pode ser visto na análise de MEV pelo intercrescimento dos cristais de sodalita.

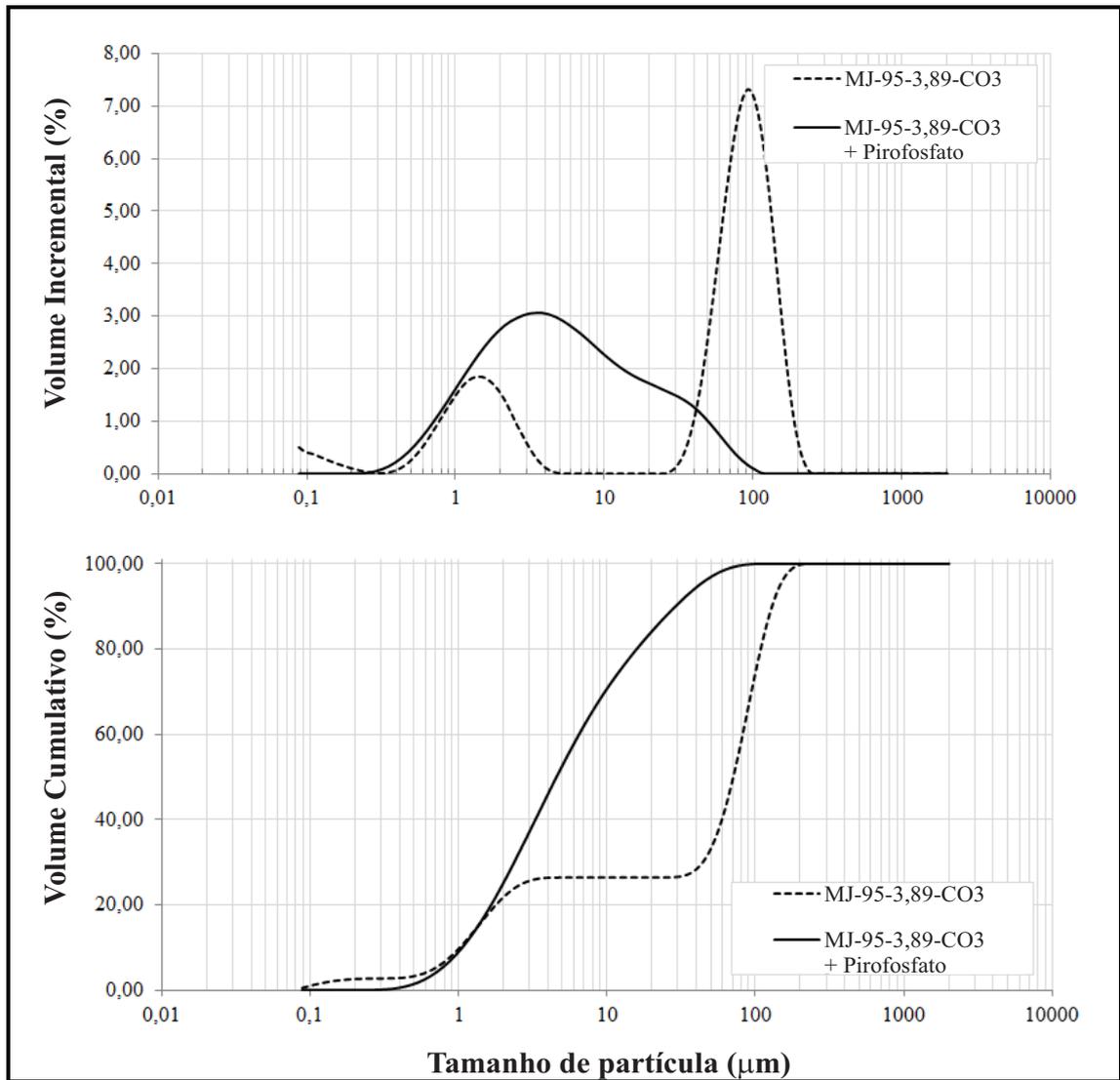
Por isso, a análise foi replicada adicionando como defloculante o pirofosfato de sódio. O efeito obtido foi significativo na dispersão das partículas, o qual pode ser visualizado na porcentagem dos volumes incremental e cumulativo. As análises apresentaram curvas do tipo

monomodal, no qual o diâmetro médio (D_{50}) passou de 70,9 para 4,6 μm para o produto MJ-95-3,89-CO3 e 26,5 para 5,4 μm , para o produto MC-95-3,89-CO3.

Logo, é possível observar que a transformação de fases (caulim \rightarrow metacaulim \rightarrow zeólita) não proporcionou mudanças na forma da curva de distribuição granulométrica. Os produtos de síntese partindo tanto de MRC quanto MRJ apresentaram curvas monomodais, iguais aos materiais de partida. Mas, mostraram um aumento relativo em seu tamanho de partícula comparado ao material de partida, de 4,1 para 5,4 μm e de 1,8 para 4,6 μm partindo de MRC e MRJ, respectivamente.



Figuras 5.6.2: Curvas de Distribuição Granulométrica do produto de síntese de 4 horas, a 95 °C, utilizando metacaulim do Rio Capim.



Figuras 5.6.3: Curvas de Distribuição Granulométrica do produto de síntese de 4 horas, a 95 °C, utilizando metacaulim do Rio Jari.

5.6.2. Área Específica e Volume Total de Poros

Os valores de área específica, bem como o volume total de poros, dos caulins, dos caulins calcinados e dos produtos MC-95-3,89-CO3-2h e MJ-95-3,89-CO3-2h (2 horas de reação) foram determinados através do método BET com adsorção de nitrogênio, e estão apresentados na Tabela 5.6.1 abaixo.

Tabela 5.6.1: Valores de Área Superficial Específica e Volume Total de Poros, através do método BET.

Amostras	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Tamanho de Poro (nm)
CRC	5,5351	0,0264	19,111
MRC	6,2634	0,0284	18,190
MC-95-3,89-CO3-2h	14,5686	0,0308	8,466
CRJ	15,2253	0,0591	15,537
MRJ	16,8035	0,0654	15,559
MJ-95-3,89-CO3-2h	38,3056	0,1040	10,859

De acordo com a tabela acima, observa-se que os materiais analisados apresentaram tamanho de poro entre 8 e 19,2 nm, os quais podem ser classificados como materiais mesoporosos, esta classe compreende a faixa de 2 a 50 nm (Sing *et al.* 1985). A sequência da transformação de fases (caulim → metacaulim → zeólita) seguiu a mesma tendência de aumento de área superficial específica, no qual o produto de síntese de 2 horas, a 95 °C, partindo-se de metacaulim do Rio Jari que apresentou 38,31 m²/g, maior área superficial.

De acordo com Ji *et al.* (2011) no geral as sodalitas formadas por síntese hidrotérmica apresentam valores de área superficial próximo a 2 m²/g, porém em seu trabalho sintetizou sodalita oca (do inglês *hollow*), primeiro em um sistema fechado e depois aberto, a partir de gel envelhecido em pressões de N₂ extremamente altas, atingindo valor de 4,68 e 4,23 m²/g . Já Shanbhag e seus colaboradores (2009) sintetizaram sodalitas com diferentes razões Si/Al, utilizando “*templates*” orgânicos, apresentando área superficial de 19 a 850m²/g.

Percebe-se que os valores de área superficial e distribuição granulométrica estão intrinsecamente relacionados, para altos valores de tamanho de partícula temos baixos valores de área superficial, como pode ser visto comparando os caulins, e seus produtos.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os caulins, metacaulins e os produtos MC-95-3,89-CO3-2h e MJ-95-3,89-CO3-2h são mostradas nas Figuras 5.6.4, 5.6.5 e 5.6.6, respectivamente.

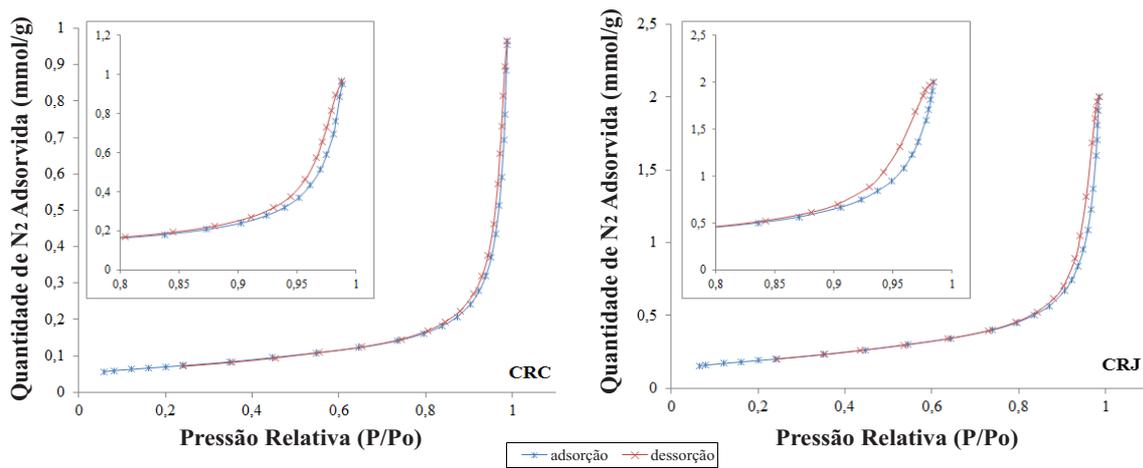


Figura 5.6.4: Isothermas de adsorção de N_2 das amostras CRC e CRJ.

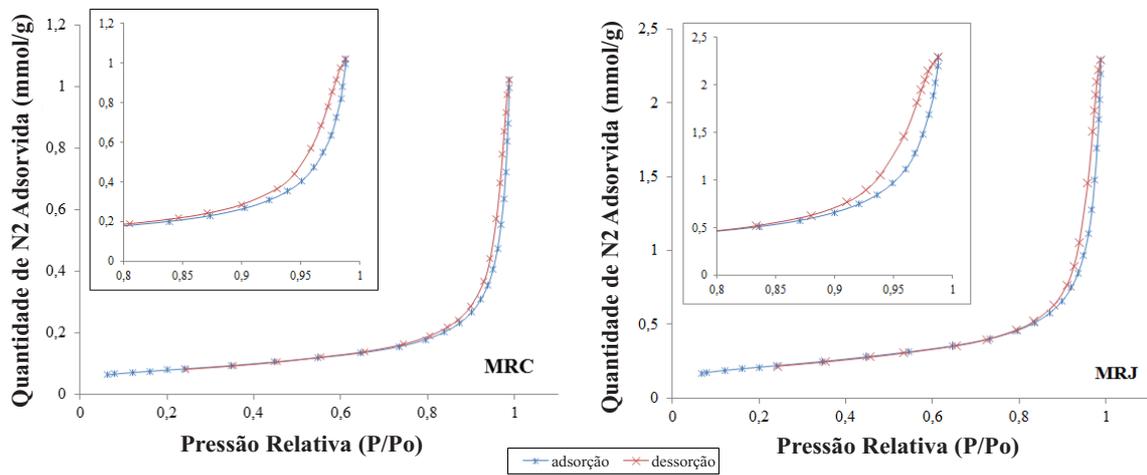


Figura 5.6.5: Isothermas de adsorção de N_2 das amostras MRC e MRJ.

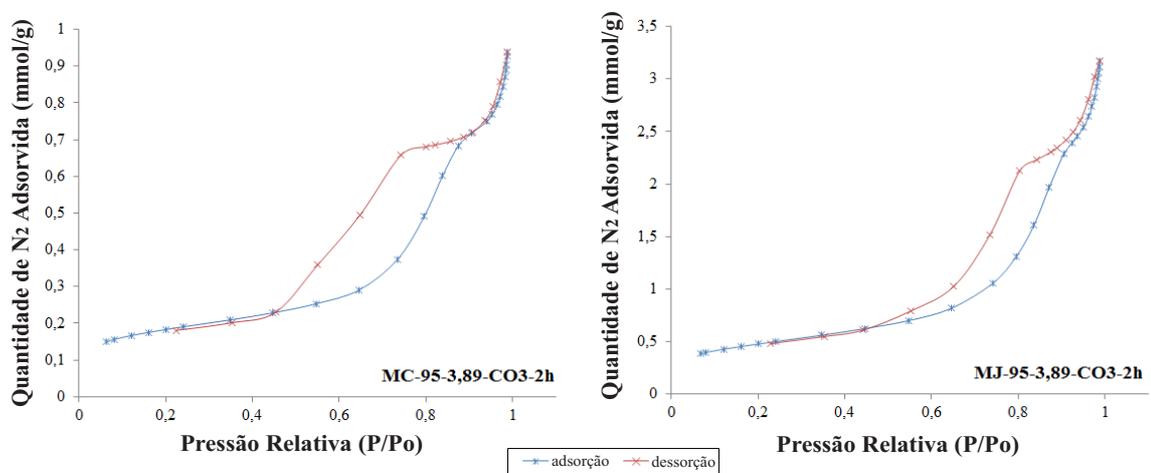


Figura 5.6.6: Isothermas de adsorção de N_2 das amostras MC-95-3,89-CO3-2h e MJ-95-3,89-CO3-2h.

É observado que as isotermas, dos caulins e metacaulins, pertencem à classificação do tipo V, uma forma pouco comum, envolvendo fracas forças de interação entre o adsorbato e o adsorvente, porém é não reversível, apresentando efeito de histerese (Sing *et al.* 1985). Com ciclo de histerese do tipo H3, típico de sólidos que contêm aglomerados de partículas que formam poros tipo fenda em forma de placas (ou partículas afiadas como cubos) sem uniformidade no tamanho e/ou na forma (Leofanti *et al.* 1998).

Os produtos de síntese MC-95-3,89-CO3-2h e MJ-95-3,89-CO3-2h apresentaram isotermas tipo IV o qual está usualmente associado à condensação capilar que ocorre em mesoporos, com presença de histerese do tipo H2. Estes tipos são característicos dos sólidos constituídos por agregados (consolidado) ou aglomerados (não consolidado) de partículas esferoidais sem uniforme de tamanho e/ou forma (Leofanti *et al.* 1998).

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados, pode-se concluir que foi possível desenvolver um método de síntese para obtenção de um produto constituído, essencialmente, da zeólita sodalita através da utilização dos dois metacaulins, que se mostraram como boas fontes de Si e Al para síntese da zeólita desejada, em síntese hidrotermal conduzida a 95°C, sob agitação e pressão atmosférica.

Os caulins apresentaram diferentes ordens estruturais, no qual a caulinita do Rio Capim apresenta-se de “boa cristalinidade”, ou com alta ordem estrutural ao longo do eixo b do cristal e o Caulim do Rio Jari de “má cristalinidade”, ou baixa ordem estrutural ocasionada, possivelmente, pela substituição de Fe por Al no sítio octaédrico. Observou-se também a diferença granulométrica destes materiais, no qual o CRJ exibiu granulometria fina em relação ao CRC.

A temperatura e o tempo de calcinação (700 °C/ 2 horas) promoveram a quebra (desidroxilação) da estrutura da caulinita e, conseqüentemente, sua transformação em metacaulinita. Após esta transformação a presença de anatásio ficou mais evidente no DRX.

A síntese realizada partindo de caulinita, em condição hidrotermal estática, proporcionou apenas a formação de misturas zeolíticas, não sendo possível a obtenção de um produto constituído apenas da sodalita, como única fase zeolítica formada, tornando-se um precursor inadequado para síntese, nas condições aplicadas neste trabalho.

A utilização de metacaulim como material de partida possibilitou a obtenção de um produto constituído, essencialmente, pela zeólita sodalita, através da aplicação do processo hidrotermal, sob agitação, a temperaturas de 95 °C e pressão atmosférica.

Sobre as influências dos ânions OH⁻, Cl⁻ e CO₃²⁻, verificou-se que apenas com a utilização aquosas de NaOH + Na₂CO₃ possibilitou a produção da zeólita sodalita como única fase cristalina zeolítica, já a utilização das soluções NaOH e NaOH + NaCl levaram a obtenção misturas zeolíticas como produtos finais.

No diz respeito sobre a melhor relação estequiométrica $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a síntese que levou aos melhores resultados foi a relação 3,89 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, A relação 2,33 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produziu apenas zeólita A, e a relação 0,78 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não promoveu a reação, pois observou-se basicamente apenas a permanência da metacaulinta no produto final.

De uma forma geral podemos concluir que o método de síntese que apresentou melhor resultado foi através da utilização de metacaulim como material de partida, utilizando-se solução $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ com relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,89 conduzida sob agitação, a 95°C , pressão atmosférica e tempo de 4 horas para os dois tipos de metacaulins.

Através da utilização do metacaulim obtido do caulim do Rio Capim nas condições acima mencionada obteve-se a conversão de 86,5% em zeólita sodalita e o metacaulim obtido do material do Rio Jari a conversão foi de 73,6% em sodalita.

No que se refere ao tamanho de poros, os produtos partindo de metacaulim tanto do Rio Capim quanto do Rio Jari foram caracterizados como materiais mesoporosos, porém o produto partindo de metacaulim do Rio Jari apresentou maior área específica com $38,3\text{m}^2/\text{g}$, entretanto relativamente baixa para zeólitas e materiais porosos.

7 SUGESTÕES

Realizar um estudo mais completo a cerca da cinética de formação de sodalita realizando as análises de amostras nos tempos iniciais de síntese, e a quantificação das amostras por método de Rietveld, para resultados mais confiáveis.

Verificar a possibilidade e/ou viabilidade de síntese de zeólita A, que apresentaram arestas truncadas (sintetizadas com NaOH + Na₂CO₃, com 2,33 Na₂O/Al₂O₃), para utilização em detergentes.

REFERÊNCIAS

- Armstrong J. A., Dann S. E. 2000. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. *Microporous and Mesoporous Materials*, **41**: 89-97.
- Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. 2003. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker.
- Barata M. S.; Dal Molin D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. Porto Alegre. *Ambiente Construído*, **2** (1): 69-78.
- Barata M. S., Angélica R. S. 2012. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, **58**: 36-42.
- Barnes C. B., Addai-Mensah J., Gerson A. R. 1999a. The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**: 287- 302.
- Barnes C. B., Addai-Mensah J., Gerson A. R. 1999b. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **31**: 303-319.
- Barrer R. M. 1978. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. Academic Press, London.
- Bekkum H. V., Flanigen E. M., Jacobs P. A., Jansen J. C. 2001. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Studies in Surface Science And Catalysis. 2 Ed. Elsevier.
- Belver C., Munoz M. A. B., Vicente M. A. 2002. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem. Mater.*, **14**: 2033-2043.
- Benharats N., Belbachir N., Legrand A. P., Caillierie J. B. D. 2003. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Minerals*, **38**: 49- 61.
- Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. 2006. **Handbook of Clay Science**. Elsevier Ltda.
- Bibby D. M., Dale M. P. 1985. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. *Nature*, **317**: 157-158.
- Bosnar S., Antonic-Jelic T., Bronic J., Krznicar I., Subotic B. 2004. Influence of anions on the kinetics of zeolite A crystallization: a population balance analysis. *Journal of Crystal Growth*, **267**: 270-282.
- Braga, A. A. C., Morgon, N. H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de Zeólitos. *Química Nova*, **30**: 178-188.

- Breck D. W. 1974. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use**. Wiley, N. York, EUA.
- Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. 2006. **Structures And Mineralogy Of Clay Minerals**. Handbook of Clay Science. Vol. 1 Elsevier Ltd.
- Brindley G.W., Kao C., Harrison J.L., Lipsicas M., Raythatha R. 1986. Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**(3): 239-249.
- Buhl J.C., Hoffmann W., Buckermann W.A., Miiller-Warmuth W. 1997. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ^{29}Si MAS NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **9**: 121-128.
- Caputo D., Gennaro B., Liguori B., Testa F., Carotenuto L., Piccolo C. 2000. A preliminary investigation on kinetics of zeolite A crystallisation using optical diagnostics. *Materials Chemistry and Physics*, **66**: 120–125.
- Carneiro B. S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S., Neves R. F. 2003. Caracterização Mineralógica e Geoquímica e Estudo das Transformações de Fase do Caulim Duro da Região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, **49**: 237-244.
- Carneiro, Bruno Santana. O caulim duro da região do rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica, e avaliação das propriedades cerâmicas. Dissertação de Mestrado em Geoquímica e Petrologia da Universidade Federal do Pará. Belém, 2003.
- Cejka J., Avelino C., Herman V. B., Ferdi S. 2007. **Introduction to zeolite science and Practice**, 3.Ed., Elsevier, Amsterdam.
- Chandrasekhar S. 1996. Influence of metakaolinisation temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Min.*, **31**: 253-261.
- Chandrasekhar S., Pramada P. N. 1999. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. *Journal of Porous Materials*, **6**: 283-297.
- Costa M. L., Sousa D. J. L., Angélica R. S. 2009. The Contribution of Lateritization Processes to the Formation of the Kaolin Deposits from Eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**: 219-234.
- Coura F., Moeri E. N., Kern R. S. 1986. Geologia do Caulim do Jari. In: SBG, Cong. Bras. Geol., 34, Goiânia, Anais, **5**: 2248-2258.
- Cundy C. S., Cox P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.*, **82**: 1-78.
- Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral. 2010. <http://www.dnpm.gov.br/>.
- Ding L., Yang H., Rahimi P., Omotoso O., Friesen W., Fairbridge C., Shi Y., Siau Ng. 2010. Solid transformation of zeolite NaA to sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **130**: 303–308.

- Esteve V. 2006. **El método de Rietveld**, Ed.: Publicacions de la Universitat Jaume I.
- Fechtelkord M. 1999. Structural study of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3)_x(\text{HCOO})_{2-2x}(\text{H}_2\text{O})_{4x}$, $0,2 \leq x \leq 1$, synthesized in organic solvents: order and disorder of carbonate and formate anions in sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **28**: 335–351.
- Flores S. M. P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria, Tese Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Freitas V. A. A., Lima J. S. V., Couceiro P. R. da C. 2011. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, **57**: 281-287.
- Gardolinski J. E., Filho H. P. M., Wypych F. 2003. Comportamento Térmico Da Caulinita Hidratada. *Química Nova*, **26(1)**: 30.
- Gualtieri A. F., Aprea Paolo. 2006. The structure of K-hydrosodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **96**: 276–286.
- Guggenheim S., Martin R. T. 1995. Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEIA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. *Clays and Clay Minerals*, **43**: 255-256.
- Heller-Kallai L. 2006. **Thermally Modified Clay Minerals**. Handbook of Clay Science. Vol. 1 Elsevier Ltd.
- Heller-Kallai L., Lapidés I. 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH comparison of different samples (Part I). *Applied Clay Science*, **35**: 99-107.
- Henmi T. 1987. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil. Sci. Plant Nutri.*, **33(3)**: 517-521.
- Jenkins R., Snyder R. L. 1996. **Introduction Powder Diffractometry**. Chemical Analysis, v.138, John Wiley & Sons, Inc.
- Ji W., Li M., Zeng C., Yao J., Zhang L. 2011. Hollow sodalite spheres synthesized in a first-closed then-open system from the synthesis gels aged under ultrahigh pressures. *Microporous and Mesoporous Materials*, **143**: 189–195.
- Khajavi S., Kaptejin F., Jansen J. C. 2007. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: New candidate for activated water permeation. *Journal of Membrane Science*, 299: 63-72.
- Khajavi S., Jansen J. C., Kaptejin F. 2010a. Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**: 510–517.
- Khajavi S., Jansen J. C., Kaptejin F. 2010b. Application of a sodalite membrane reactor in esterification—Coupling reaction and separation. *Catalysis Today*, **156**: 132–139.
- Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F. 2010c. Production of ultra pure water by desalination of seawater using a hydroxysodalite membrane. *Journal of Membrane Science*, **356**: 52–57.

- Khouchaf L., Tuilier M. H., Wark M., Soulard M., Kessler H. 1998. Structural investigation of zinc oxide clustering in zeolite A and sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **20**: 27-37.
- Klein, Cornelis. 2002. **Mineral Science**. 22 ed. Canadá: John Wiley & Sons.
- Kotschoubey B., Duarte A. L. S., Truckenbrodt W. 1999. Cobertura Bauxítica e Origem do Caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jari, Estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências*, **29(3)**: 331-338.
- Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, **41**: 207-219.
- Lindner T., Lechert H. 1996. Chelate ligands as mineralizing agents in hydrothermal synthesis of faujasite-type zeolites: A kinetic study. *Zeolites*, **16**: 196-206.
- Luna F. J., Schuchardt U. 2001. Modificação De Zeólitas Para Uso Em Catálise. *Química Nova*, **24(6)**: 885-892.
- Luz A. B., Damasceno E. C. 1994. **Caulim: Um Mineral Industrial Importante**. Série Tecnologia Mineral, n. 65.
- Luz, A. B. 1995. **Zeólitas: Propriedades e Usos industriais**. Série Tecnologia Mineral. n. 68.
- Maia, A. A. B. 2007. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia, Dissertação de mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, Belém.
- Maia A. A. B., Saldanha E., Angélica R. S., Souza C. A. G., Neves R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319-324.
- Maia A. A. B., Angélica R. S., Neves R. F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345-350.
- Maia A. A. B. 2011. Desenvolvimento do Processo de Síntese da Zeólita A e da Sodalita a partir de Rejeitos de Caulim da Amazônia com Aplicações em Adsorção. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 148 p.
- Maia A. A. B., Angélica R. S., Neves R. F. 2011. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, **46**: 127-136.
- Martelli M. C. 2006. Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém.
- 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.

- Montes C. R., Melfi A. J., Carvalho A., Vieira-Coelho A. C., Formoso M. L. L. 2002. Genesis, Mineralogy and Geochemistry of Kaolin Deposits of the Jari River, Amapá State, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, **50(4)**:494–503.
- Murray H. H. 1986. **Clay**. In: W. Gerhartz (ed.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, Barcelona.
- NASA - National Aeronautics and Space Administration. 2003. http://www.nasa.gov/vision/earth/everydaylife/apr_zeolite.html.
- Naskar M. K., Kundu D., Chatterjee M. 2011. Effect of process parameters on surfactant-based synthesis of hydroxyl sodalite particles. *Materials Letters*, **65**: 436–438.
- Ocanto F., Linares C., Urbina C., Álvarez R. 2005. Síntesis y Caracterización de Zeolita Tipo Sodalita con Cloruro como Anion de Compensación. *Acta Microscópica*, **14**: 15-21.
- Pansu M., Gautheyrou. 2006. **J. Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. Springer.
- Payra P., Dutta P. K. 2003. **Zeolites: A Primer**. In: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. Handbook of Zeolite Science and Technology. United States of America, Marcel Dekker.
- 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.
- Rabo J. A. 1976. **Zeolite Chemistry and Catalysis**, American Chemical Society, Washington, EUA.
- Rigo R. T., Pergher S. B. C. 2009. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, **32**: 21-25.
- Santos S. C. A. 2011. Síntese de Zeólitas A e 5A a partir de Caulim: Uma Comparação dos Métodos de Síntese Estático e Dinâmico. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 131 p.
- Schneider H., Okada K., Pask J.A. 1994. **Mullite and Mullite Ceramics**. John Wiley and Sons, UK.
- Shams K., Mirmohammadi S. J. 2007. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **106**: 268-277.
- Shanbhag G. V., Choi M., Kim J., Ryou R. 2009. Mesoporous sodalite: A novel, stable solid catalyst for base-catalyzed organic transformations. *Journal of Catalysis*, **264**: 88–92.
- Sidike A., Sawuti A., Wang X., Zhu H., Kobayashi S., Kusachi I., Yamashita N. 2007. Fine structure in photoluminescence spectrum of S_2^- center in sodalite. *Phys Chem Minerals*, **34**: 477–484.

- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. 1985. International Union Of Pure And Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, **57**: 603-619.
- Smith J. V. 2000. **Microporous and other Framework Materials with Zeolite-type Structures**, Springer, New York.
- Smith P. 2009. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, **98**: 162–176.
- Smith P., Wingate C., Silva L. 2008. Mobility of included soda in sodalite. In: Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop.
- Sousa D. J. L., Varajão A. F. D. C., Yvon J. 2006. Geochemical Evolution of the Capim River Kaolin, Northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **88**: 329–331.
- Toledo S. P., Santos H. S., Santos P. S. 2003. Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e “Ball Clays” de Santa Catarina. *Cerâmica Industrial*, **8**(4): 19-25.
- van Olphen, H., Fripiat, J. J., 1979. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals. Pergamon Press, Oxford, New York.
- Xu, M.; Cheng, M.; Bao, X. 2000. Growth of ultrafine zeolite Y crystals on metakaolin microspheres. *Chem. Commun*, 1873–1874.
- Zheng Z., Gulians V. V., Misture S. 2009. Sodalites as ultramicroporous frameworks for hydrogen separation at elevated temperatures: thermal stability, template removal, and hydrogen accessibility. *J. Porous Mater.*, **16**: 343–347.