

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO BAIXO TOCANTINS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**RAFAEL NUNES DIAS**

**O USO DE REJEITO DE CAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA  
INDUZIDA POR UMA SOLUÇÃO DE ENVELHECIMENTO**

**ABAETETUBA-PA  
2015**

RAFAEL NUNES DIAS

O USO DE REJEITO DE CAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA  
INDUZIDA POR UMA SOLUÇÃO DE ENVELHECIMENTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Baixo Tocantins, como requisito final para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial, sob orientação da Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Áurea Barreto Maia.

ABAETETUBA - PA

2015

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

D541u Dias, Rafael Nunes.  
O USO DE REJEITO DE CAULIM NA CRISTALIZAÇÃO  
DA ZEÓLITA NA INDUZIDA POR UMA SOLUÇÃO DE  
ENVELHECIMENTO / Rafael Nunes Dias. — 2015.  
54 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Ana Áurea Barreto Maia  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade  
Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, Curso de  
Engenharia Industrial, Abaetetuba, 2015.

1. Rejeito de caulim. 2. Metacaulim. 3. Envelhecimento. I.  
Título.

CDD 620

---

RAFAEL NUNES DIAS

O USO DE REJEITO DE CAULIM NA CRISTALIZAÇÃO DA ZEÓLITA NaA  
INDUZIDA POR UMA SOLUÇÃO DE ENVELHECIMENTO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial pelo corpo docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Baixo Tocantins.

Abaetetuba, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ 2015.

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ana Aurea Barreto Maia

UFPA

Orientadora

---

Prof. Me. Disterfano Lima Martins Barbosa

UFPA

Examinador

---

Prof<sup>a</sup> Ma. Vera Lúcia Dias da Silva

IFPA

Examinadora

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”(CHARLES CHAPLIN)

“O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de novo com mais inteligência.” (HENRY FORD)

*Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida: A meus pais, Edivaldo da Silva Dias e Maria Regina Nunes Dias, e meus irmãos Otacílio Dias e Rodrigo Dias, que confiaram na minha capacidade. Agradeço, por estarem sempre ao meu lado, me dando força, apoio, incentivo e principalmente pelo amor de vocês.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, por me dar forças para lutar e nunca desistir dos meus propósitos e objetivos.

Aos meus pais que me ajudaram de inúmeras formas e meus irmãos pela nossa união e fraternidade.

A minha avó Maria Raimunda que sempre reza e torce por mim e *in memoria* ao meu avô Waldemar Nunes que foi um exemplo de pessoa maravilhosa.

A minha querida Lucielle pela ajuda e auxílio técnico nas referências.

Ao meu amigo Marinaldo, pela amizade nesses 5 anos, por ter me ajudado a escolher a minha orientadora que é uma pessoa maravilhosa, pela ajuda no manuseio do destilador de água e pelos conselhos dados.

Agradeço a minha orientadora, prof. Dra. Ana Áurea Barreto Maia. Obrigado pelos ensinamentos, paciência, por acreditar no meu potencial e nunca me deixar desistir, pela sua perseverança e seu admirável esforço, sua simpatia, não medindo esforço em me ajudar e sempre se fazendo presente nos momentos que precisei.

A minha amiga de graduação Mayara, pela ajuda e companheirismo no curso durante esses 5 anos.

As minhas amigas Thais e Nathália, pelos momentos de descontração, alegria e pela nossa amizade.

Ao meu amigo Joelson, pela contribuição no meu estágio.

A minha amiga Jussane, pela contribuição no laboratório.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Instituto de Geociências da UFPA- Campus do Guamá, pela realização das análises de Difractometria de Raios X e MEV, respectivamente.

Ao professor Rômulo Angélica responsável pelo Laboratório de Caracterização Mineral, pelo espaço cedido para realização do tratamento mecânico do material utilizado nesse trabalho.

Aos responsáveis pelo Laboratório de Química da UFPA- Campus de Abaetetuba, professores Flávio Vargas e Ana Áurea B. Maia, pela realização da calcinação, secagem, filtração e demais procedimentos experimentais da minha pesquisa.

Agradeço aos meus amigos da turma engenharia 2010 que sempre estiveram nos momentos difíceis dessa caminhada, e a todas as pessoas que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Atualmente, as equipes técnicas das empresas que geram grandes quantidades de rejeitos, vêm se preocupando com essa problemática, em especial, a daquelas que beneficiam caulim para produção de papel, no estado do Pará. Desta forma, várias propostas são lançadas, por pesquisadores da área, para minimizar a geração de rejeitos, que vai desde a maximização do processo para que a perda de matéria prima seja mínima, de forma a tornar menor os custos e maximizar o lucro, até o uso dos resíduos na produção de novos materiais. Nesse contexto, esse trabalho visa propor a utilização de rejeitos de caulim, de uma empresa localizada no estado do Pará, na produção de zeólita A de sódio. A empresa, em questão, opera a mina do distrito caulinitico do Capim e produz caulim de alta qualidade para indústria de papel. Dessa forma, foi realizada uma caracterização mineralógica do rejeito de caulim da região do Capim, doado por tal empresa, para se obter um maior entendimento das suas características e como as mesmas podem influenciar na síntese da zeólita A. O processo de síntese dessa zeólita a partir de rejeito de caulim foi realizada utilizando-se uma nova rota de síntese, submetendo a mistura reacional a etapa de envelhecimento, antes da autoclavagem, a temperatura elevada. Nessa etapa de envelhecimento a mistura reacional foi agitada por 24 h em temperatura ambiente e após esse tempo a mesma foi levada a síntese variando-se o tempo em 1, 4, 6, 12, 18, 20 e 24 h, mantendo-se a temperatura fixa em 110°C. Os resultados da difratometria de raios X (DRX) mostraram que o rejeito de caulim do Capim é constituído principalmente por caulinita, com baixíssima quantidade de impurezas. Dados de DRX mostraram também que a caulinita do rejeito apresenta um elevado grau de ordem estrutural. Zeólita NaA foi obtida a partir de 4 h. Porém somente nos tempos de 6, 12, 18, 20 e 24h a zeólita NaA foi obtida com elevado grau de pureza e alto grau de ordem estrutural. Esse trabalho mostrou que a zeólita NaA pode ser produzida em tempos menores através da rota de síntese utilizada. Zeólita NaA produzida a partir de rejeito de caulim pode ser uma excelente forma de minimizar impactos ambientais, além de gerar lucro para empresa.

Palavras chave: Rejeito de caulim. Metacaulim. Envelhecimento. Zeólita NaA

## ABSTRACT

Currently, the technical staff of the companies that generate large amounts of waste, has been concerned with this problem, in particular those that benefit kaolin for paper production in the state of Pará. In this way, various proposals are launched by area researchers to minimize the generation of waste, which goes from the maximizing process for the loss of raw material to be minimal, in order to make low costs and maximize profit, to the use of waste in the production of new materials. In this context, this paper aims to propose the use of kaolin wastes, a company located in the state of Pará, in the production of zeolite A sodium. The company in question, operates the mine in kaolinitic district grass and produces high quality kaolin for paper industry. Thus, one of the mineralogical characterization of Capim kaolin reject region, donated by that company, was performed to obtain a greater understanding of its characteristics and how these can influence the synthesis of zeolite A. The zeolite synthesis of Na from kaolin waste was performed using a new synthesis route, subjecting the reaction mixture to aging stage, before autoclaving at elevated temperature. In this aging step the reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature after which time it was taken synthesis by varying the time in 1, 4, 6, 12, 18, 20 and 24 h, keeping if the fixing temperature at 110°C. The results of X-Ray Diffraction (XRD) showed that the kaolin waste consists mainly of kaolinite with very low amount of impurities. XRD data also showed that the waste kaolinite has a high degree of structural order. Zeolite NaA was obtained from 4 h. However the times of 6, 12, 18, 20 and 24 to NaA zeolite was obtained with high purity and high degree of structural order. This work showed that the NaA zeolite can be produced in less time through the synthesis route used. Zeolite NaA produced from kaolin waste can be a great way to minimize environmental impacts and generate profit for company.

Key words: kaolin reject. Metakaolin. Aging. Zeolite NaA

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Organização estrutural da caulinita.....	14
Figura 2- Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim.....	17
Figura 3- Lagoa de sedimentação onde é depositado o resíduo do caulim .....	18
Figura 4- Eliminação dos grupos hidroxilas por tratamento térmico .....	20
Figura 5- Tetraedro de Si e Al .....	22
Figura 6- SBU deparadas em estruturas zeolíticas .....	23
Figura 7- Estrutura das zeólitas (a) tetraedro $\text{SiO}_4$ ; (b) tetraedro $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura .....	24
Figura 8- Estruturas das Zeólitas A e Y .....	25
Figura 10- Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a $100^\circ\text{C}$ com diferentes fontes de sílica (a-c) TEOS e (d-f) Ludox TM .....	29
Figura 11- Unidades secundárias de construção da zeólita A, com sua estrutura zeolítica .....	31
Figura 12- Difratoograma de uma zeólita A comercial.....	32
Figura 13- Caulim do capim utilizado na síntese zeólita A.....	33
Figura 14- Gral de ágata e rejeito pulverizado .....	34
Figura 15- Forno usado para calcinar o caulim .....	34
Figura 16- Agitador magnético utilizado para o processo de envelhecimento.....	35
Figura 17- Reatores e seus componentes.....	36
Figura 18- Produto da síntese sendo lavado até pH neutro .....	37
Figura 19- Produto sintetizado após ser retirado da estufa.....	37
Figura 20- Fluxograma do processo de síntese da zeólita.....	38
Figura 21- Difrátômetro utilizado na caracterização das amostras (a) imagem frontal; (b) interior .....	40
Figura 22- Porta amostra utilizado no processo (a) e (b) porta amostra preenchido com rejeito .....	40
Figura 23- Difratoograma de Raios X do caulim, metacaulim e da solução envelhecida.....	41
Figura 24- Imagem do MEV do rejeito de caulim usado na síntese.....	42
Figura 25- Imagem do MEV do metacaulim usado no processo .....	42
Figura 26- Difratoograma de Raios-X dos tempos 1, 4, 6, 12, 18, 20 e 24h.....	43
Figura 27- Difratoograma de Raios-X dos tempos 4, 6 e 12h.....	44
Figura 28 - Imagens do MEV dos produtos (a) ZAC- 110- 164- 6E e (b) ZAC- 110- 164- 20E .....	45

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo Geral .....	12
1.1.2 Objetivos Específicos.....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1 CAULIM.....	13
2.1.1 Constituição e Aplicações .....	13
2.1.3 Produção e Reservas .....	15
2.1.4 Processo de Beneficiamento.....	15
2.1.5 Resíduos Gerados no Processo de Beneficiamento de Caulim.....	18
2.2 METACAULIM .....	19
2.3 ZEÓLITAS .....	20
2.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS .....	21
2.5 ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS .....	22
2.6 PROCESSOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITA .....	25
2.6.1 Envelhecimento.....	28
2.7 ZEÓLITA A.....	29
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 MATERIAIS.....	33
3.2 MÉTODOS .....	33
3.2.1 Tratamento do Rejeito de Caulim .....	33
3.2.2. Processo de Síntese .....	35
3.3. NOMECLATURA DOS PRODUTOS.....	38
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	39
3.4.1 Difração de Raios-X .....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>41</b>
4.1. MATERIAIS DE PARTIDA .....	41
4.2 A SÍNTESE DA ZEÓLITA A .....	43
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>46</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	46
5.2 SUGESTÕES.....	46
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O beneficiamento de caulim apresenta uma grande importância socioeconômica para o estado do Pará, mas como em qualquer outro processo nessa área, gera uma grande quantidade de resíduo, provocando, dessa maneira, perdas na qualidade ambiental. O rejeito gerado nesse processo é constituído essencialmente por caulinita, e vem se mostrando em várias pesquisas, realizadas principalmente pela Universidade Federal do Pará, como um material de grande potencial para ser usado em áreas, como construção civil (BARATA, 1998), cerâmica (FLORES, 2000; MARTELLI, 2006) e na produção de zeólitas (MAIA, 2007; 2011; MAIA et al., 2007, 2008, 2011, 2014, 2015; MORAES, 2008; SERRA, 2009; PAZ et al., 2010; MORAES C. et al, 2010; MENEZES, 2011; SANTOS S., 2011; SILVA L., 2011; HILDEBRANDO, 2012; SENA, 2013; RODRIGUES et al., 2013).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostos por tetraedros do tipo  $TO_4$ , em que T geralmente é o Si e o Al, unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio. Zeólitas são materiais cristalinos, naturais ou sintéticos, que apresentam distribuição de poros e canais bem definidos e uniformes, características que as diferenciam dos adsorventes comuns como as aluminas, carvão ativo e a sílica gel que além de serem amorfos à difração de raios X, apresentam poros com diâmetros variáveis (BRECK, 1974; LUZ, 1994).

As zeólitas são materiais de grande interesse na área industrial. A variabilidade de sua aplicação se deve a suas diversas características especiais, tais como alta área superficial, capacidade de adsorção, centros ácidos, seletividade de forma, tamanho de poros e cavidades similares aos tamanhos das moléculas, entre outras (LUZ, 1994).

Em relação à fonte de matéria-prima utilizada na síntese de zeólitas, principalmente as de baixa-sílica, o caulim é considerado como excelente, em razão do conteúdo de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  na caulinita ser relativamente semelhante ao desses materiais microporosos. Os produtos mais comuns preparados de caulim termicamente ativado ou metacaulim, são as zeólitas A e P (HASSAN *et al.*, 2002).

As zeólitas, de forma geral, são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida (mistura reacional), em condições de temperatura,

pressão e tempo pré-determinados. Ao variar a composição da mistura reacional e as condições de síntese, zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes, possivelmente são produzidas (LUZ, 1994).

Nas últimas décadas, a utilização de materiais de baixo custo na síntese de zeólitas vem ocorrendo, devido os processos que utilizam soluções convencionais de alumínio e silício serem caros (IZIDORO, 2013).

Dessa forma, o emprego de matérias-primas, de custo reduzido, na síntese de zeólitas vem sendo objeto de vários estudos. Assim, materiais naturais como, caulinita e outros argilominerais estão sendo utilizados na síntese de zeólitas de baixa sílica (SCHIMIDT, 2014).

Os argilominerais, utilizados na síntese de zeólitas, apresentam naturalmente uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2, requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de sílica. No entanto, para a síntese de zeólitas em que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é maior que dois, é possível aumentar essa razão, tanto pela adição de sílica na mistura reacional como através do tratamento da argila com um ácido mineral forte, por um tempo suficiente para extrair parte do óxido de alumínio contida na mesma (LOIOLA, 2006).

Assim, uma das propostas desse trabalho é a utilização do rejeito de caulim na síntese da zeólita A, visto que é fonte de silício e alumínio e ainda é um material de baixo valor comercial, o que caracteriza essa síntese em um processo econômico. Além do mais, deve-se destacar que a utilização desse rejeito tende a minimizar os problemas ambientais e financeiros, pois como o mesmo é armazenado próximo à usina, em lagoas de sedimentação, seria necessário desmatar grandes áreas, para que essas sejam construídas, além de incluir um aumento no custo do processo.

Trabalhos como esse são necessários para mostrar o interesse dos pesquisadores das áreas próximas às empresas em propor soluções para problemáticas relacionadas aos seus processos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Propor uma nova rota para síntese de zeólita NaA utilizando-se rejeito de caulim da região do Capim, a etapa de envelhecimento, para minimizar custos nesse processo.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar se o tempo de envelhecimento de 24 h é suficiente para produzir uma mistura reacional reativa.
- Verificar a influência da solução de envelhecimento no tempo de síntese da zeólita NaA.
- Analisar como a solução de envelhecimento influencia na estabilidade da estrutura da zeólita NaA.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CAULIM

#### 2.1.1 Constituição e Aplicações

O caulim é um material argiloso constituído por elevada percentagem do argilomineral caulinita (SANTOS, 1989). Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a caulinita é definida como um silicato hidratado de alumínio, caracterizado por apresentar estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina (ABNT, 1995). Além da presença de caulinita, podem estar presentes os argilominerais, dickita, nacrita e haloisita, estes em menor percentagem (SANTOS, 1989).

Argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas. Entende-se como mineral todo corpo inorgânico, de ocorrência natural na crosta terrestre, homogêneo, que apresenta uma composição química definida e estrutura cristalina característica (SANTOS, 1989). Os argilominerais, podem ainda ser definidos como, silicatos hidratados de alumínio, constituídos por quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio, sódio, lítio etc; sendo formados geralmente por lamelas compostas por estratos ou lâminas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_8$ , apresentando cristalinidade variável. Formam-se por alteração de minerais primários das rochas ígneas e metamórficas, como feldspatos, piroxênios e anfibólios, ou são constituintes de rochas sedimentares. E ainda, apresentam a propriedade de adsorver quantidades variáveis de água e íons (ABNT, 1995).

A caulinita é um argilomineral, de cor branca, e o termo caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém esse argilomineral quanto para o produto resultante do beneficiamento dessa rocha (LUZ & DAMASCENO, 1993).

O principal constituinte mineralógico do caulim, como já mencionado antes, é a caulinita, um dos argilominerais mais frequentemente encontrado na natureza de composição teórica  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com aproximadamente 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5%  $\text{SiO}_2$  e 13,9%  $\text{H}_2\text{O}$  de perda ao fogo (GRIM, 1953).

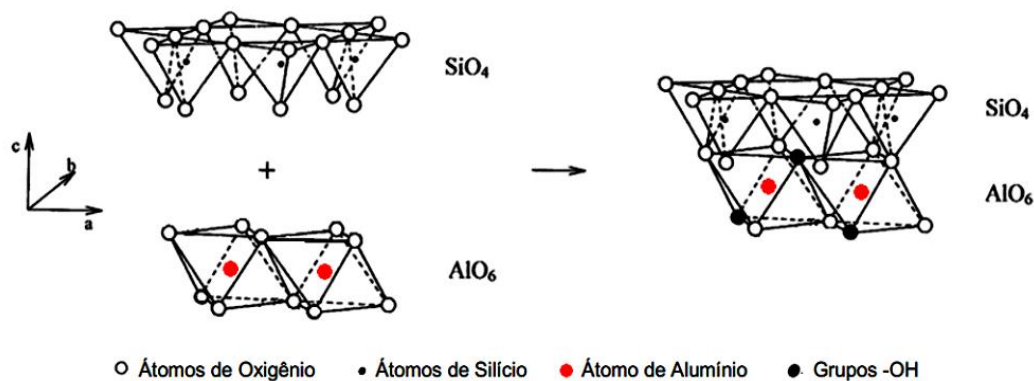
Segundo Sampaio et al. (2001), o caulim processado na usina apresenta 85%-95% de caulinita, além de outros minerais contaminantes, tais como: quartzo, mica,

anatásio, rutilo, zircão, hematita e óxido de ferro hidratado. Esse caulim processado apresenta cor branca, devido ao baixo teor de ferro.

Em algumas regiões, além da caulinita, o caulim também é constituído por outro argilomineral, a haloisita. A haloisita apresenta uma granulometria maior e uma morfologia tubular (SANTOS, 1989).

A estrutura cristalina da cela unitária da caulinita consiste de duas folhas superpostas unidas por oxigênios comuns às duas folhas. Uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila (GRIM, 1953; SANTOS, 1989). A Figura 1 mostra a organização lamelar da caulinita.

Figura 1- Organização estrutural da caulinita



Fonte: GOMES (1996)

Em função de suas propriedades físicas e químicas, o caulim pode ser utilizado em uma grande variedade de produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários (BRISTOW, 1987).

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

Caulim também é uma excelente matéria-prima para produção de zeólitas de baixa-sílica, devido o conteúdo de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  ser relativamente semelhante entre esses

materiais cristalinos (ISMAEL, 2010). Os produtos mais comuns preparados a partir de caulim termicamente ativado (caulim calcinado), ou metacaulim, são as zeólitas A e P (GUALTIERI *et al.*, 1997; HASSAN *et al.*, 2002; MIRFENDERESKI *et al.*, 2006).

### **2.1.3 Produção e Reservas**

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2013, a produção mundial total de caulim foi de aproximadamente de 37 milhões de toneladas, sendo o país que teve mais destaque foi o Uzbequistão que produziu 7 milhões de toneladas, seguido dos Estados Unidos da América (EUA), com aproximadamente 6 milhões de toneladas. Nesse mesmo ano, os maiores produtores mundiais foram: Uzbequistão (19,0 %), Estados Unidos (16,0%), Alemanha (12,1%) e República Tcheca (9,0 %). A demanda mundial pelo minério caulim se manteve estável, quando ocorreu apenas um pequeno aumento da produção em relação ao ano de 2012, saindo de cerca 36,4 milhões de toneladas para aproximadamente 37,1 milhões de toneladas em 2012. O Brasil se manteve na 5ª posição no ranking mundial de produtores (DNPM, 2014).

Ainda, segundo o DNPM, mais de 98% das reservas brasileiras apresentam características para utilização na indústria de papel como cobertura. Sendo que a maior parte dessas reservas, aproximadamente 95%, está concentrada na região norte do País, nos Estados do Pará, Amapá e Amazonas (DNPM, 2014).

No Estado do Pará existem três principais empresas de beneficiamento de caulim para papel do Brasil: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Enquanto as minas da PPSA e IRCC estão localizadas no mesmo estado, em uma região próxima ao rio Capim, a mina da CADAM situa-se no estado do Amapá, mais especificamente no Morro do Felipe (MURRAY, 2007).

### **2.1.4 Processo de Beneficiamento**

Segundo (YOON & SHI, 1986; PRASAD *et al.*, 1991), os caulins apresentam diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado.

Segundo LUZ (2005) existem dois principais métodos de beneficiamento do caulim: via seca e via úmida. Por via seca, o processo é realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas e baixo teor de quartzo. Neste método, o caulim bruto é inicialmente fragmentado em britadores, sendo após levado para secagem em secadores rotativos. Depois de seco, o caulim é levado em moinhos de rolos para ser pulverizado, para então ser identificado, pela sua granulometria, através do processo de flotação com ar, em que as partículas mais finas são levadas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente.

Já o método por via úmida envolve várias etapas como: dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (LUZ et al., 2005). A Figura 2 mostra o fluxograma com as principais etapas deste processo de maneira simplificada.

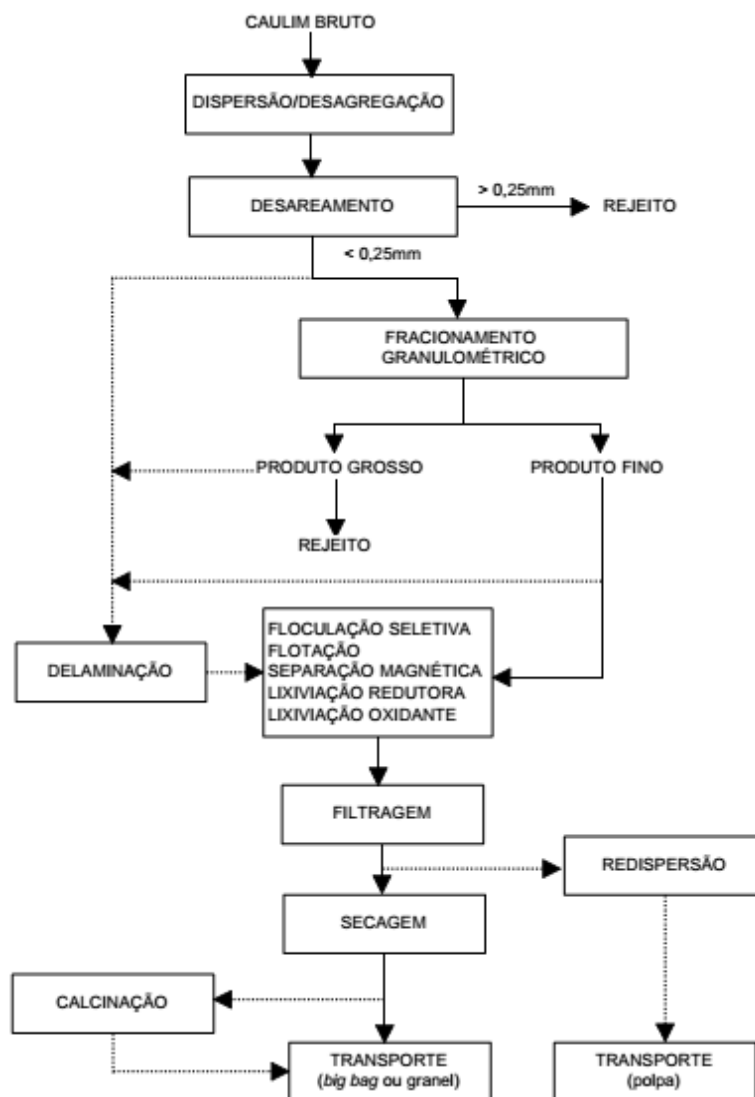
Na etapa de dispersão, o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis (*blungers*), através da adição de água, dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliácridatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). Na etapa de desareamento, são usados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras visando a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm. Nessa etapa é possível remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio que são frequentemente encontrados nos caulim. Na etapa seguinte, o caulim passa pelo processo de separação do tamanho das partículas, para padronização da granulometria, em que é utilizado o princípio de sedimentação, seja pela ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas) (LUZ et al., 2005).

A retirada de impurezas frequentemente encontradas no caulim como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita é feita através da utilização de equipamentos de separação magnética. Na maioria das ocorrências, após a separação magnética, o caulim ainda não apresenta pureza compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através de floculação seletiva e/ou alveamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) da fração não magnética. A lixiviação oxidante é usada quando se deseja transferir a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. Na lixiviação redutora são utilizados agentes redutores enérgicos, capazes de provocar a redução do ferro presente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos

férricos, para uma valência +2 (ferroso), em que o ferro é solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtragem (CARVALHO, 1996).

Depois da filtragem, a umidade do caulim apresenta uma redução para valores entre 30 e 55%, dependendo do equipamento que será utilizado e de que forma ocorrerá o processo de secagem. Se o processo de secagem ocorrer em secadores rotativos ou em esteiras, é utilizado filtros prensa, produzindo “tortas” de caulim com umidade entre 30 e 40%. Na delaminação é possível transformar os agregados de caulim em várias placas com pequena espessura e de grande diâmetro, com um elevado fator de forma, além de melhorar a capacidade de cobertura e de reforçador. A flotação ocorre no caulim quando a quantidade de quartzo ou rutilo/anatásio se mostra elevada e em granulometria muito fina (LUZ et al., 2005).

Figura 2- Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim



Fonte: LUZ et al. (2005)

### 2.1.5 Resíduos Gerados no Processo de Beneficiamento de Caulim

No beneficiamento de caulim por via úmida geram-se dois tipos de resíduos, o primeiro é basicamente constituído por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cerca de 10% da produção bruta, e é repostado no próprio local da lavra. O segundo tipo é composto por uma solução aquosa de caulinita e está em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. Essa solução aquosa é bombeada para lagoas de sedimentação. A maior problemática desse segundo resíduo é somente seu armazenamento, pois para serem construídas as lagoas de sedimentação seria necessário desmatar grandes áreas, e que precisariam primeiramente de movimentação de terras e obras. Assim, esse rejeito é composto essencialmente de caulinita, com granulometria imprópria para uso em cobertura de papel,  $>2\mu\text{m}$  (MAIA, 2007; BARATA, 1998). Segundo a ABNT, esse rejeito pode ser considerado como não perigoso, por ser gerado de um mineral não metálico (ABNT, 2004).

Figura 3- Lagoa de sedimentação onde é depositado o resíduo do caulim



Fonte: MAIA (2011)

A utilização dos rejeito de caulim, gerados pelas empresas localizadas no estado do Pará, se torna cada vez mais presente em pesquisas realizadas no mesmo. Existem inúmeros trabalhos sobre formas de utilização do rejeito, dos quais pode se destacar:

- Na produção de alumina por Flores (1997). Nesse trabalho o rejeito de caulim foi utilizado como material de partida para síntese de alúmen de amônio, visando a obtenção de alumina livre de sódio, de baixa granulometria para utilização cerâmica.

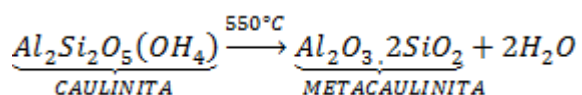
- No processo de síntese da mullita para utilizar como material de partida em tijolos refratários (MARTELLI, 2006)

- Na produção de pozolanas com aplicações em construção civil (BARATA, 2007).

- Na síntese de zeólitas (MAIA, 2007; 2011; MAIA et al., 2007, 2008, 2011, 2014, 2015; MORAES, 2008; SERRA, 2009; PAZ et al., 2010; MORAES C. et al., 2010; MENEZES, 2011; SANTOS S., 2011; SILVA L. et al., 2011; HILDEBRANDO, 2012; SENA, 2013; RODRIGUES et al., 2013).

## 2.2 METACAULIM

O metacaulim é produzido através da calcinação do caulim. Nesse processo, o caulim é submetido a elevadas temperaturas e a caulinita passa por uma transformação de fases, formando-se, assim, a metacaulinita. A metacaulinita é formada teoricamente, em cerca de 550°C, através de uma reação endotérmica de desidroxilação da caulinita (GRIM, 1953). A conversão da caulinita em metacaulinita é apresentada na equação 1.



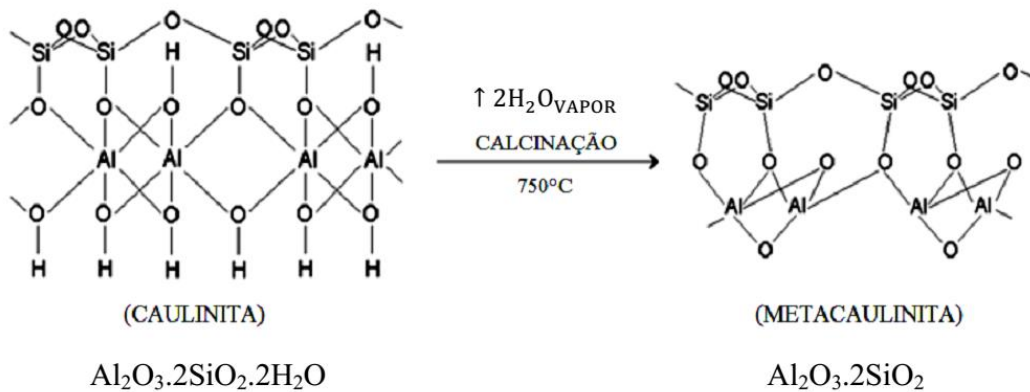
A perda de água é de aproximadamente 13,95% (GRIM, 1953; SANTOS, 1989). A metacaulinita, como pode se observar na equação química acima, continua com uma estequiometria na razão SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2:1, como na caulinita.

Durante o processo de calcinação do caulim, até 200°C, toda a água adsorvida à superfície da caulinita é eliminada. Na temperatura de 550°C, as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor, nesse momento, ocorre uma variação na sua estrutura original, convertendo-se em metacaulinita, uma forma não cristalina (GRIM, 1953).

A Figura 4 representa as principais diferenças do arranjo estrutural e a fórmula química entre a caulinita e a metacaulinita após o tratamento térmico. Os grupos hidroxilas (-OH) representam a água estrutural, e sempre que este grupo for retirado através do processo de desidroxilação, a estrutura cristalina da caulinita passa por

modificações, formando-se a metacaulinita, não cristalina (GARDOLINSKI et al, 2003; GOMES,1996).

Figura 4- Eliminação dos grupos hidroxilas por tratamento térmico



Fonte: Adaptado de ANDRADE (2009)

### 2.3 ZEÓLITAS

O termo zeólita foi introduzido pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronsted, para denominar uma família de minerais, que apresenta a capacidade de “ferver” quando aquecido, devido a grande quantidade de água adsorvida no interior de sua estrutura. Essa característica originou seu nome, de origem grega, que significa pedra que ferve (GIANNETTO, 1990).

Zeólitas são materiais de arranjo cristalino, compostos por aluminossilicatos hidratados de elementos do grupo I e II da tabela periódica, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. As zeólitas são de ocorrência natural, no entanto, podem ser sintetizadas partindo-se de certas condições em laboratório (BRECK, 1974). Naturalmente, as zeólitas são formadas a partir de precipitação de fluidos contidos nos poros, como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. Por outro lado, as zeólitas sintéticas são produzidas partindo-se de géis de aluminossilicatos com rigoroso controle de composição, temperatura, pressão e atividade das espécies iônicas (LUZ, 1995).

Segundo Kirk (1978) se definida em termos estruturais, as zeólitas podem ser consideradas como polímeros inorgânicos cristalinos constituído por uma cadeia estendida infinitamente de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio.

Para Barrer (1978) as zeólitas são tectosilicatos, já que são formadas pela união simultânea dos tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , resultando em uma espécie aniônica tridimensional, na qual o átomo de oxigênio é compartilhado por esses tetraedros.

## 2.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

Devido suas diversas propriedades físicas e químicas, as zeólitas apresentam uma vasta aplicação na indústria química, concentrando-se principalmente em: adsorção, catálise e troca-iônica. Algumas destas propriedades são descritas a seguir:

- Capacidade de adsorção: resulta da sua estrutura microporosa constituída por poros de dimensões definidas, e assim se comportam como peneiras moleculares, as quais permitem a entrada de moléculas menores e impedem a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade de forma (FERRET, 2004).

- Alta estabilidade térmica: A temperatura de decomposição varia de acordo com a relação Si/Al nas estruturas das zeólitas. Para zeólitas de baixa sílica, a partir de cerca de  $700^\circ\text{C}$  e para zeólitas com elevado teor de sílica em cerca de  $1300^\circ\text{C}$  (PAYRA e DUTTA, 2003). Segundo Maia et al (2008), zeólita A, de baixa sílica, obtida a partir do rejeito de caulim da Amazônia, permaneceu estável até  $800^\circ\text{C}$ .

- Catálise: Na estrutura das zeólitas ocorre a substituição do Si pelo Al, em consequência disso, ocorre a formação de sítios ácidos, favorecendo assim as propriedades catalíticas, bem como a seletividade de forma de suas estruturas (FERRET, 2004).

- Capacidade de troca iônica: As estruturas das zeólitas apresentam carga negativa devido a substituição do Si pelo Al. Essas cargas negativas remanescentes são compensadas por cátion trocáveis, e assim, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica. Esta propriedade permite a incorporação de vários metais no interior das estruturas, aumentando a atividade catalítica. Outra característica das zeólitas se deve ao fato de que a remoção de moléculas de água e a substituição dos cátions trocáveis deixam inalteradas as estruturas básicas das zeólitas (LUZ, 1994).

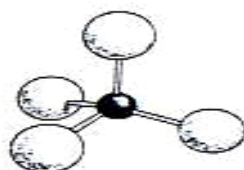
- Forte potencial para o desenvolvimento de acidez: No interior das zeólitas a acidez pode ser encontrada e observada através da distinção entre a natureza dos sítios (acidez de Brønsted versus acidez de Lewis), da densidade ou concentração

destes sítios, de suas forças e da precisa localização dos sítios ácidos (PAYRA & DUTTA, 2003).

## 2.5 ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

As zeólitas apresentam uma estrutura formada por tetraedros do tipo  $TO_4$ , sendo que a denominação T representa os átomos de Si e Al. A Figura 5 representa um tetraedro encontrado nas estruturas das zeólitas.

Figura 5- Tetraedro de Si e Al

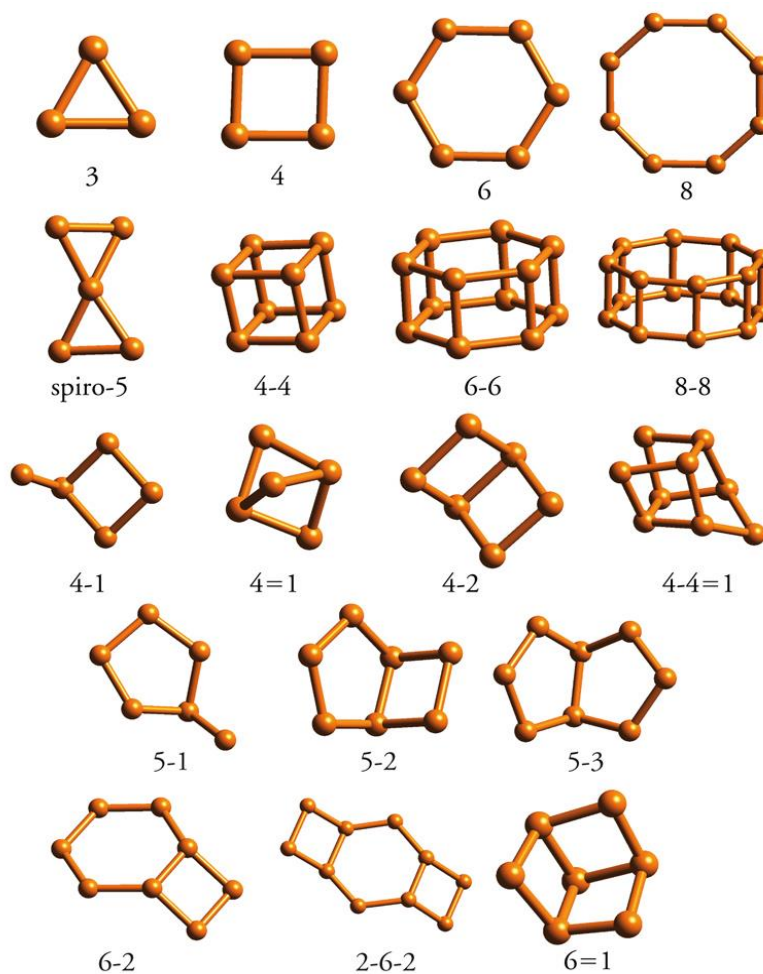


Fonte: BRECK (1974)

Essa estrutura de tetraedros envolve outros, pelo compartilhamento de átomos de oxigênio para produzir as unidades de construção secundárias (SBU, em inglês). As Unidades de Construção Secundárias são unidades teóricas mais complexas que as unidades primárias e usadas na descrição estrutural, mostrada na Figura 6, e não devem ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização de zeólitas (BRAGA & MORGON, 2007). As SBU's, representadas na Figura 6, contêm até 16 átomos T, sendo este número máximo na representação da rede cristalina das zeólitas. Entretanto, uma combinação de SBU's pode ser encontrada. As variadas combinações de SBU's no espaço permitem a construção de unidades ainda mais complexas, conhecidas como subunidades estruturais, ou SSU (SENA, 2013).

Segundo Breck (1974), as unidades de construção secundárias são subunidades da estrutura, comum a determinadas zeólitas e podem ser utilizadas para classificar a tipologia da armação zeolítica. A classificação consiste de 7 grupos, como pode ser observado na Tabela 1.

Figura 6- SBU deparadas em estruturas zeolíticas



Fonte: UNIÃO INTERNACIONAL DAS ZEÓLITAS (2003)

Tabela 1- Grupos estruturais das zeólitas

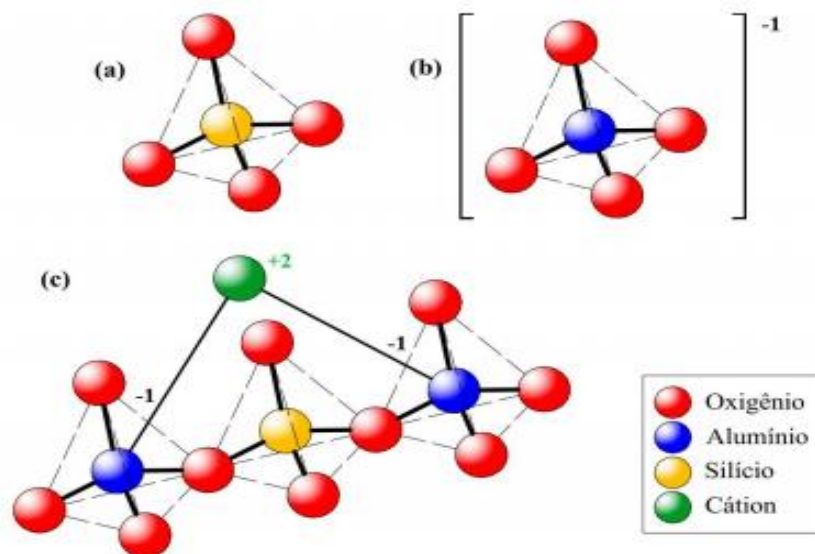
Grupo	Unidades de Construção Secundaria
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)
2	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)
3	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)
4	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)
5	Complexa 4-1 $T_5O_{10}$
6	Complexa 5-1 $T_5O_{16}$
7	Complexa 6-1 $T_5O_{20}$

Fonte: BRECK (1974)

Na estrutura das zeólitas, alternam-se, então, os tetraedros de silício,  $\text{SiO}_4$ , com os de alumínio,  $[\text{AlO}_4]^{-1}$ , e cada oxigênio de um tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, ocorrendo a união dessas estruturas por meio dos átomos de oxigênio comuns. (BRECK, 1974; GALLEZOT et al., 1988; LUZ, 1995). Como o Al apresenta uma valência +3 e o silício +4, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions, que apresentam uma grande mobilidade e são sujeitos à troca iônica. (BRECK, 1974; CLIFTON, 1987). A Figura 7 representa de modo simplificado a estrutura dos tetraedros. Cada átomo T (Si, Al) apresentam quatro conexões, já os oxigênios dos vértices apenas duas conexões (SMITH, 1988, apud BRAGA & MORGON, 2007).

A Figura 7 mostra esquematicamente a formação das estruturas das zeólitas a partir dos tetraedros de Si e Al.

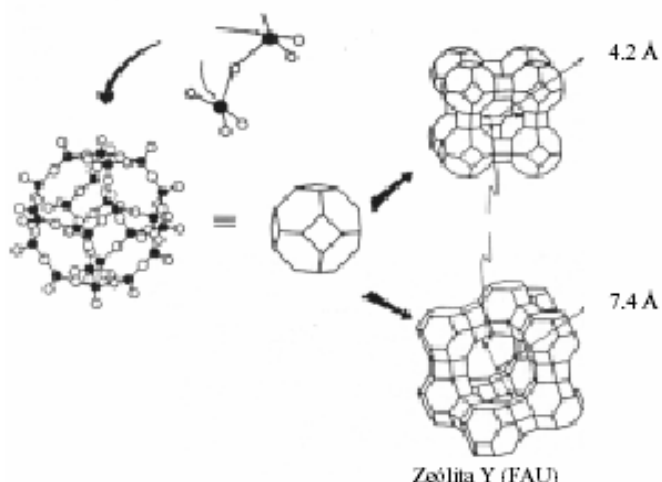
Figura 7- Estrutura das zeólitas (a) tetraedro  $\text{SiO}_4$ ; (b) tetraedro  $[\text{AlO}_4]^{-1}$ ; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura



Fonte: Adaptado de INTERFACULTY REACTOR INSTITUTE (2013)

Em resumo, as estruturas das zeólitas são formadas pela a união de tetraedros de Si e Al, pelo compartilhamento de O, formando as USB's. Essas USB juntam-se em poliedros, originando superestruturas que abrange os canais de dimensões, próprio de determinadas estruturas de zeólitas (BRECK, 1974). A Figura 8 mostra a formação das zeólitas A e Y.

Figura 8- Estruturas das Zeólitas A e Y



Fonte: LUNA (2001)

## 2.6 PROCESSOS DE SÍNTESE DE ZEÓLITA

No início dos anos 40 surgiram excelentes trabalhos sobre a síntese de zeólitas, sendo sintetizadas em temperaturas acima de 200 °C e pressão correspondente elevada, na presença de um grande excesso de água, nesse período com o surgimento da difratometria de raios X, Barrer desenvolveu o gel de síntese. Nesses trabalhos partiu-se de componentes muito reativos em sistema fechado e empregando temperatura e condições de cristalização que foram mais típicos de componentes orgânicos do que de formação de minerais (BRECK, 1974).

Um gel pode ser denominado como um aluminosilicato hidratado do metal, no qual pode ser preparado a partir de qualquer um dos casos: uma solução aquosa, sistema coloidal, sólidos ou aluminosilicatos reativos, tal como a caulinita tratada termicamente e vidro. Outros aluminosilicatos, como a halloysita também são utilizados na síntese de zeólitas, porém nesse caso, não é necessário realizar tratamento térmico na halloysita antes de ser misturada com a base fonte de cátion (BRECK 1974, NOVEMBRE et al., 2005).

Ainda em relação aos primeiros processos de síntese, o tempo necessário para ocorrer à cristalização variava de poucas horas para alguns dias. Nesses casos, o gel tem um grande papel no processo de síntese, pois a cristalização das zeólitas é atribuída pela sua alta reatividade (BRECK, 1974).

Atualmente, as zeólitas são sintetizadas sob condições hidrotérmicas, partindo de soluções de aluminato de sódio, hidróxido de sódio e silicato de sódio (DWYER, 1984; JIMÉNEZ et al., 2008; PRAMADA & CHANDRASEKHAR, 2008; 2009).

Além de ser possível obter zeólitas sintéticas a partir de argilominerais, também são utilizados como material de partida, os resíduos industriais. Em todos os casos, as sínteses ocorrem através de condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Quando se variam as condições de síntese obtém-se zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (MELO & RIELLA, 2010).

Assim, existem dois processos básicos para a produção de zeólitas sintéticas; sendo esses: (1) a formação e a cristalização a partir de um hidrogel de aluminossilicato; (2) e a partir de caulim calcinado. No primeiro processo, as zeólitas são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato, com composição correspondente ao material a ser sintetizado, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido. No segundo processo, a síntese inicia com o tratamento térmico do caulim para transformá-lo em metacaulim. Então, o metacaulim é convertido em zeólita pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a temperaturas próximas a 100°C, para zeólitas com baixa sílica. Para zeólita com elevada sílica, além de metacaulim e hidróxido de sódio, outra fonte de sílica é adicionada (LUZ, 1995; SNIAR, 1988).

Segundo Byrappa & Yoshimura (2001), o processo hidrotermal de síntese de zeólitas envolve poucas etapas elementares. Nesse processo, uma mistura de espécie Al e Si, cátions metálicos ou moléculas orgânicas e água são convertidos via uma solução supersaturada alcalina para um aluminossilicato cristalino microporoso. O procedimento químico complexo envolvido nesta transformação pode ser denominado como zeolitização.

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

De maneira geral, o método de síntese da maioria das zeólitas utilizando a caulinita como fonte de Si e Al, passa basicamente por duas etapas. Na primeira, a caulinita é tratada, ou por meio térmico ou por meio mecânico, para resultar na metacaulinita. Na etapa seguinte, a metacaulinita reage com a fonte do cátion e com outra fonte de Si, no caso de zeólitas com relação Si/Al maior que 1, em condições de temperatura, tempo e relação cátion/Al apropriadas para cada tipo de zeólitas pretendida (BRECK, 1974; KIM et al., 2000; ALKAN et al., 2005; MAIA et al., 2007; 2011; 2015; MIGNONI et al., 2008; MUZZI et al., 2008).

Segundo Maia (2011), as condições de síntese de zeólitas, como a origem e tratamento do material de partida, temperatura, tempo, relações Si/Al e alcalinidade do meio, provavelmente influenciam a composição do produto final, assim como também o grau de pureza dos materiais de partida. No trabalho de Kallai & Lapidés (2007) na síntese de zeólitas, utilizando vários caulins, verificou-se que as impurezas contidas nessas diferentes amostras não influenciaram nos produtos finais. Porém, esse resultado não foi observado quando essas mesmas amostras de caulins passaram pelo processo de calcinação, antes da síntese, pois foram obtidos diferentes produtos.

Durante a síntese, as zeólitas sintéticas, devido apresentarem estruturas metaestáveis, podem em determinadas condições, ser transformadas em outro tipo de zeólitas, termodinamicamente mais estáveis (BYRAPPA & YOSHIMURA, 2001). Para Breck (1974), esse é um dos prováveis motivos para o qual a maioria das zeólitas sintéticas não ter um correspondente mineral. Segundo Strohmaier (2010) a concentração de hidróxido provavelmente apresenta grande efeito na transformação da fase metaestável para a mais estável. Na maioria dos casos, o alvo da síntese é a fase metaestável e essa se cristaliza primeiro. Assim, para longo tempo de síntese, essa fase que se deseja, pode ser transformada naquela mais estável. Dessa forma, é importante determinar a quantidade ideal de íon hidróxido para que a fase esperada possa ser recuperada, antes que a outra, mais estável, inicie sua formação.

No caso da zeólita A, em determinadas condições de síntese, é uma fase metaestável que tende a se transformar para hidroxisodalita com o tempo. Maia (2007) verificou que na síntese de zeólitas A, na temperatura de 110°C, o tempo ideal para que somente essa fase seja formada seria 24 h, após esse tempo inicia-se a cristalização da hidroxisodalita. Nesse mesmo trabalho também foi verificado, para as mesmas condições de temperatura e tempo, que o teor de sódio ideal, na mistura reacional, para que somente zeólita A fosse produzida foi a relação Na/Al de 1,26, para valores maiores

como 1,40, hidroxisodalita foi sintetizada juntamente com zeólita A. Segundo Rabo (1974), essa transformação de fases também ocorre em outras zeólitas. Então, a estabilidade de uma zeólita pode ser alcançada a partir da escolha correta da composição da mistura reacional e das condições de síntese que sejam assim favoráveis a mesma.

### 2.6.1 Envelhecimento

Como descrito acima, existem várias formas de sintetizar zeólitas, sendo que todas com a intenção de se obter os produtos zeolíticos com elevada pureza e em condições viáveis, economicamente. No caso do método de envelhecimento, é necessário envelhecer a mistura reacional antes de levar a temperatura de cristalização. O envelhecimento consiste em agitar a mistura reacional durante certo tempo em uma temperatura próxima a do ambiente para que as condições de síntese possam mudar de forma que se tenha uma economia em todo o processo.

Durante o envelhecimento, provavelmente, ocorre uma reorganização química e estrutural que envolve ao mesmo tempo a parte sólida e a parte líquida da mistura reacional (JUNKES, 2007).

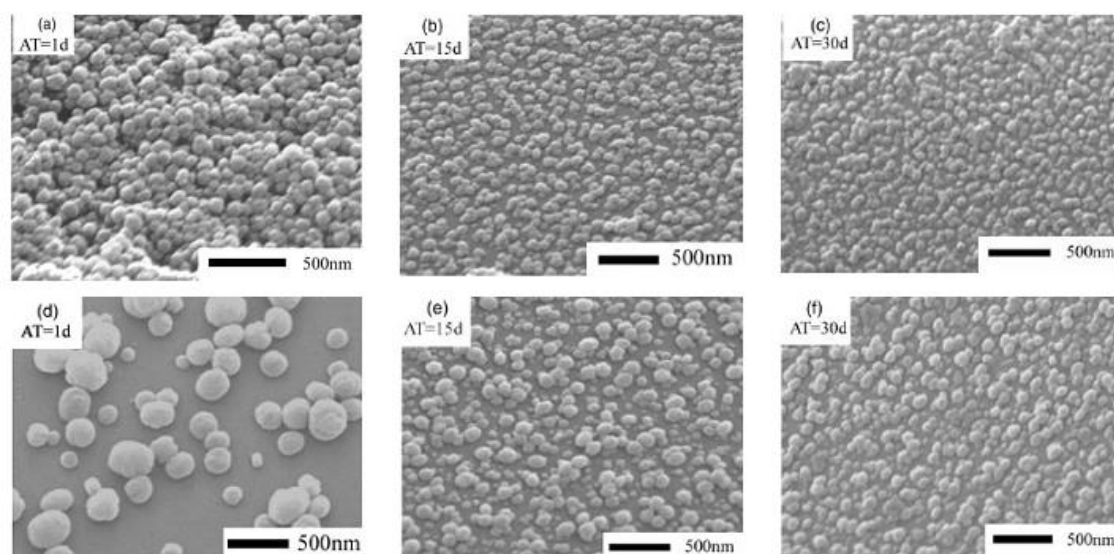
O processo de envelhecimento pode ser entendido por aumentar a concentração de espécies de sílica e alumina dissolvidas na solução e é muitas vezes uma etapa crítica na determinação do produto final. Vários trabalhos mostraram que a dissolução da sílica ocorre durante este período, com reações de polimerização e condensação de silicatos e aluminatos em espécies oligoméricas em solução (COX et al., 1997).

Além de apresentar uma fundamental variável de síntese no controle do tamanho dos cristais, o envelhecimento também pode ser útil para garantir a pureza da fase desejada (CUNDY & COX, 2005). Valtchev et al (2004), realizaram a síntese da estrutura MFI (estrutura pertencente a zeólita ZSM-5) combinando longos tempos de envelhecimento com rápidos tempos de cristalização. Esses pesquisadores analisaram tempos de envelhecimento entre 0 e 60 dias em temperatura ambiente (25°C). Para o tempo de envelhecimento de 14 para 23 dias foi observado uma redução significativa no tamanho dos cristais em intervalos de 3-6 µm para 0,3-0,5 µm, respectivamente. Cristais entre 170 e 260 nm foram obtidos em tempos de envelhecimento superiores há 45 dias.

Li et al (2001), avaliaram o efeito do tempo de envelhecimento na cinética de nucleação e cristalização da silicalita-1 utilizando duas fontes de sílica (TEOS e

LUDOX-Sílica coloidal). O aumento no tempo de envelhecimento mostrou influencia na cinética de cristalização e tamanho dos cristais do material obtido. A redução no tamanho dos cristais foi mais pronunciada para as sínteses usando LUDOX como fonte de sílica, como pode ser observada na Figura 9. No entanto foi verificado também que a substituição da fonte de sílica por TEOS ocasiona uma diminuição no período de nucleação da estrutura.

Figura 9- Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a 100°C com diferentes fontes de sílica (a-c) TEOS e (d-f) Ludox TM



Fontes: LI et al. (2001)

## 2.7 ZEÓLITA A

Breck & Reed (1956) realizaram primeira síntese da zeólita A. Zeólita é normalmente sintetizada na sua forma sódica, com cristais cúbicos bem característicos e poucos micrometros de tamanho, apresentando alta capacidade de troca de cátion (BRECK,1974).

A Zeólita A apresenta razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2, como o caulim e o metacaulim, sendo sua fórmula em óxido, representada por  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  (BRECK, 1974). De acordo com a IUPAC a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como  $\text{M}_{12/m} [(\text{AlO})_{12} (\text{SiO})_{12}] n \text{H}_2\text{O}$ , em que M representa o cátion trocador de íon de carga m e n varia de 20 a 30 (MCCUSKER et al., 2001). Essa fórmula também é abreviada como MA, por isso a zeólita A sintetizada na forma sódica é também conhecida por zeólita NaA (BRECK, 1974).

Quando o sódio é o cátion de compensação, o diâmetro efetivo do poro da zeólita A é aproximadamente 4Å, sendo assim a mesma é conhecida comercialmente por zeólita 4A (BRECK, 1974; RABO, 1974; BARRER, 1978).

Outras formas catiônicas, como KA, CaA, podem ser produzidas através do processo de troca iônica, a partir de zeólita NaA e das soluções contendo os cátions trocáveis (BRECK, 1974).

A zeólita A também é formada no Processo Bayer, mas nesse caso, involuntariamente, como resíduo, a lama vermelha, depois da digestão da bauxita com uma solução concentrada de hidróxido de sódio. É a primeira fase zeolítica formada, vindo depois a sodalita e logo em seguida a cancrinita (BARNES et al., 1999).

A zeólita A é muito utilizada em várias aplicações devido apresentar poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon. Essa zeólita pode comportar-se como um cristal de poros de cerca de 3, 4 e 5 Å, dependendo respectivamente da forma do íon trocável: K, Na e Ca (RABO, 1974).

No processo de peneiramento molecular, os poros da zeólita A na forma K são muito pequenos para quase todas as moléculas orgânicas. Já na forma CaA, N-parafinas e outras moléculas lineares podem difundir através dos seus poros. As fases Na e K não apresentam muita acidez. Assim, como essas fases apresentam baixas relações Si/Al, não são estáveis quando convertida para a forma ácida. Em consequência disso, não são muito usadas em processo de catálise de petróleo (RABO, 1974). A Tabela 2 mostra de forma resumida as principais características encontradas na zeólita A.

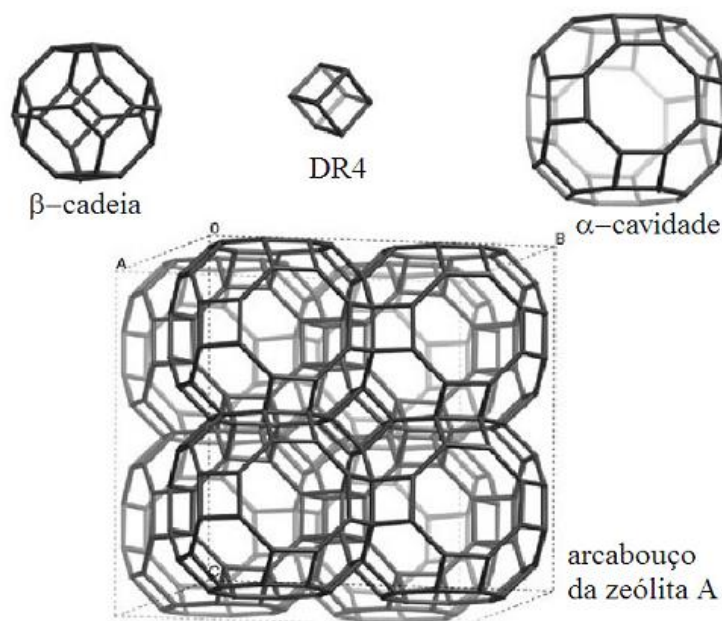
A estrutura da zeólita A apresenta três unidades: o anel duplo de 4 tetraedros (D4R), a  $\beta$  cadeia com 24 tetraedros, e uma outra resultante do arranjo dessas primeiras,  $\alpha$  cavidade, uma unidade octaédrica truncada centralizada nas extremidades do cubo BRECK (1974). A Figura 10 representa as unidades de secundárias de construção da zeólita A, com sua estrutura zeolítica

Tabela 2- Características resumidas da zeólita A

Zeólita A		
Composição Química		
Fórmula em óxidos típica	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	
Conteúdo típico da cela unitária	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (pseudo cela unitária) A cela unitária real é 8 vezes a pseudo cela unitária.	
Variações	Si/Al variando entre 0,7 a 1,2	
Propriedades estruturais		
Abertura livre	Hidratada	2,2 Å dentro da cavidade $\beta$ 4,2 Å dentro da cavidade $\alpha$ .
	Desidratada	4,2 Å
Maior molécula adsorvida	$\text{C}_2\text{H}_4$ em temperatura ambiente e $\text{O}_2$ a $-183^\circ\text{C}$ .	
Diâmetro cinético ( $\sigma$ )	Hidratada	3,9 Å
	Desidratada	3,6 Å

Fonte: BRECK (1974)

Figura 10- Unidades secundárias de construção da zeólita A, com sua estrutura zeolítica



Fonte: LOBO (2003)

A combinação das unidades resulta em uma "armação" porosa constituída essencialmente por redes tridimensionais de cavidades de adsorção. Essa cavidade é aproximadamente esférica com um diâmetro de 11,4 Å. Moléculas podem entrar nesta

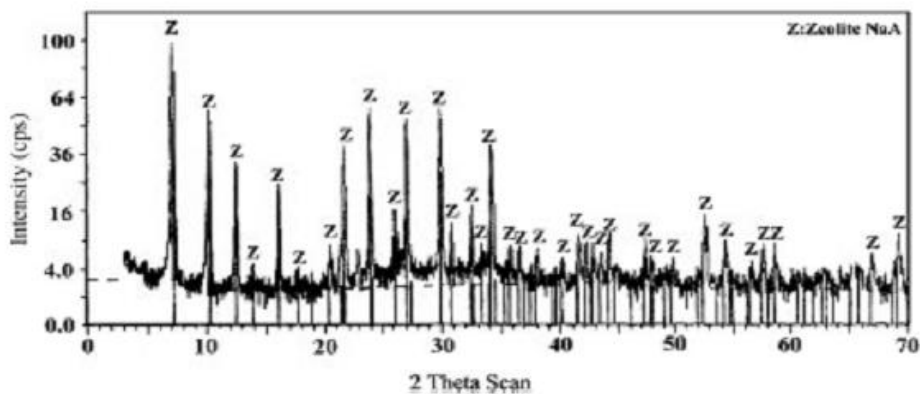
cavidade através de seis canais cada uma com uma abertura de aproximadamente 4,2 Å. Essas aberturas são quase circulares na forma, característica marcante das zeólita (RABO, 1974).

A célula unitária da zeólita A apresenta 24 tetraedros, 12  $\text{AlO}_4$  e 12  $\text{SiO}_4$ . Se completamente hidratada, existem 27 moléculas de água. Quando desidratada, a célula unitária constante da zeólita A diminui para aproximadamente 0,02 Å, confirmando a natureza muito rígida da estrutura do aluminossilicato (BRECK, 1974).

O principal método de se determinar a estrutura da zeólita A ou de qualquer outro material cristalino é através da Difractometria de Raios-X. Cada plano interno de um cristal, identificado por seus índices de Miller (h, k, l), corresponde a uma reflexão no difratograma. A posição da reflexão é determinada pelas dimensões da cela unitária e a intensidade depende do arranjo atômico. Como cada substância cristalina apresenta um difratograma único, essa técnica também é um método ideal para identificação desses materiais (SANTOS, 1989).

Para zeólita A comercial apresenta-se como padrão de Difração de Raios X o gráfico da Figura 12.

Figura 11-Difratograma de uma zeólita A comercial



Fonte: ALKAN *et al.*, (2005)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Como material de partida na síntese da zeólita A foi utilizado o rejeito de caulim da região do Capim como fontes de Al e Si. Esse rejeito foi doado por uma empresa de beneficiamento de caulim para produção de papel, localizada no estado do Pará. Como a relação Si/Al na zeólita A é 1, a mesma da caulinita, esse foi o único material de partida usado nesse processo. Para fonte de sódio utilizou-se uma solução de NaOH a 5M.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Tratamento do Rejeito de Caulim

Como o rejeito de caulim apresentava partículas aglomeradas com tamanho grande e variado, foi necessário primeiramente, realizar a diminuição dessas partículas. Assim, o rejeito foi levado à secagem em estufa, a 100°C por 4 h, e logo após foi pulverizado em gral de ágata. A Figura 13 mostra como o rejeito foi enviado pela empresa para Universidade Federal do Pará (UFPA)-Campus Abaetetuba. Esse pré-tratamento do rejeito foi realizado no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA- Campus Guamá.

Figura 12- Caulim do capim utilizado na síntese zeólita A



Fonte: AUTOR (2015)

A Figura 14 mostra o gral de ágata e o rejeito depois de pulverizado.

Figura 13- Gral de ágata e rejeito pulverizado



Fonte: AUTOR (2015)

O tratamento térmico do rejeito de caulim foi realizado em um forno tipo mufla, com a finalidade de se obter uma metacaulinita reativa na síntese da zeólita A. Assim, utilizou-se a temperatura 700°C, para o tempo de 2 horas, pois de acordo com Maia (2007) e Maia et al (2014) essas são as condições ideais para a obtenção de metacaulinita altamente reativa. A calcinação do rejeito de caulim foi realizada no Laboratório de Química da UFPA- Campus Abaetetuba.

A Figura 15 mostra o forno mufla utilizado no processo de tratamento do rejeito de caulim.

Figura 14- Forno usado para calcinar o caulim



Fonte: AUTOR (2015)

O rejeito de caulim e o produto do seu tratamento térmico foram caracterizados pelas técnicas de Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos laboratórios do Instituto de Geociências.

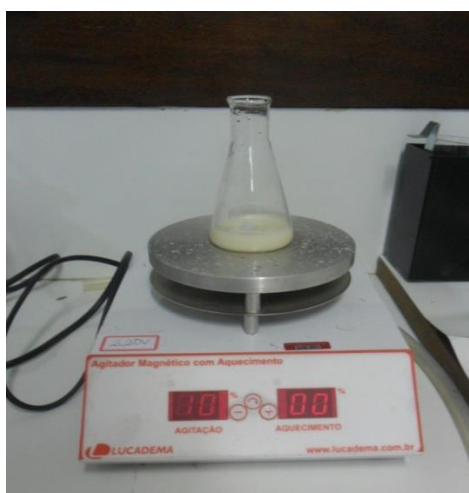
### 3.2.2. Processo de Síntese

A composição da mistura reacional para síntese de zeólita A nesse trabalho foi a mesma utilizada por Maia et al (2015) que também usou o rejeito de caulim da região do Capim para sintetizar o referido material microporoso. Segundo esses autores, para razão molar de Na/Al de 1,64 na mistura reacional, na temperatura de síntese de 110°C, obtém-se zeólita A com elevada pureza e alto grau de ordem estrutural.

Nesse trabalho utilizou-se no processo de síntese da zeólita A, uma etapa de envelhecimento da mistura reacional para que em seguida a essa mistura fosse submetida à temperatura de 110°C.

Para o envelhecimento da mistura reacional, foi pesado em uma balança analítica, 1,74 g de metacaulim, que foi transferido para um erlenmeyer e ainda foram acrescentados 5,9 mL de solução de NaOH (5N) e 15 mL de água destilada. Essa mistura foi levada a agitação em temperatura ambiente em um agitador magnético, por 24 h, como mostra a Figura 16.

Figura 15- Agitador magnético utilizado para o processo de envelhecimento



Fonte: AUTOR (2015)

A mistura reacional, após a etapa de envelhecimento, foi transferida para o copo do reator e nesse momento, foram acrescentados mais 10 mL de água destilada. O reator

utilizado na síntese, é composto de uma parte externa de aço inoxidável e uma parte interna (copo) de teflon de capacidade de aproximadamente de 50 mL. Os reatores utilizados na síntese nesse trabalho são mostrados na Figura 17.

Figura 16- Reatores e seus componentes



Fonte: AUTOR (2015)

Essa mistura reacional foi então levada à estufa na temperatura de 110°C e tempos variados de: 1, 4, 6, 12, 18, 20 e 24 h. Assim, nesse trabalho manteve-se constante a temperatura de síntese e a composição da mistura reacional e variou-se o tempo de síntese.

Após o tempo estabelecido de síntese, os reatores foram retirados da estufa e levados ao resfriamento brusco, para que os produtos fossem lavados e filtrados até pH neutro, como mostra na Figura 18. Posteriormente, esses produtos lavados foram secos, na estufa a temperatura 110°C por 6 h. A Figura 19 mostra produto seco após ser retirado da estufa, para que os mesmos fossem caracterizados por DRX e MEV.

Vale ressaltar, que todo o processo de síntese foi realizado em duplicata.

Figura 17- Produto da síntese sendo lavado até pH neutro



Fonte: AUTOR (2015)

Figura 18- Produto sintetizado após ser retirado da estufa

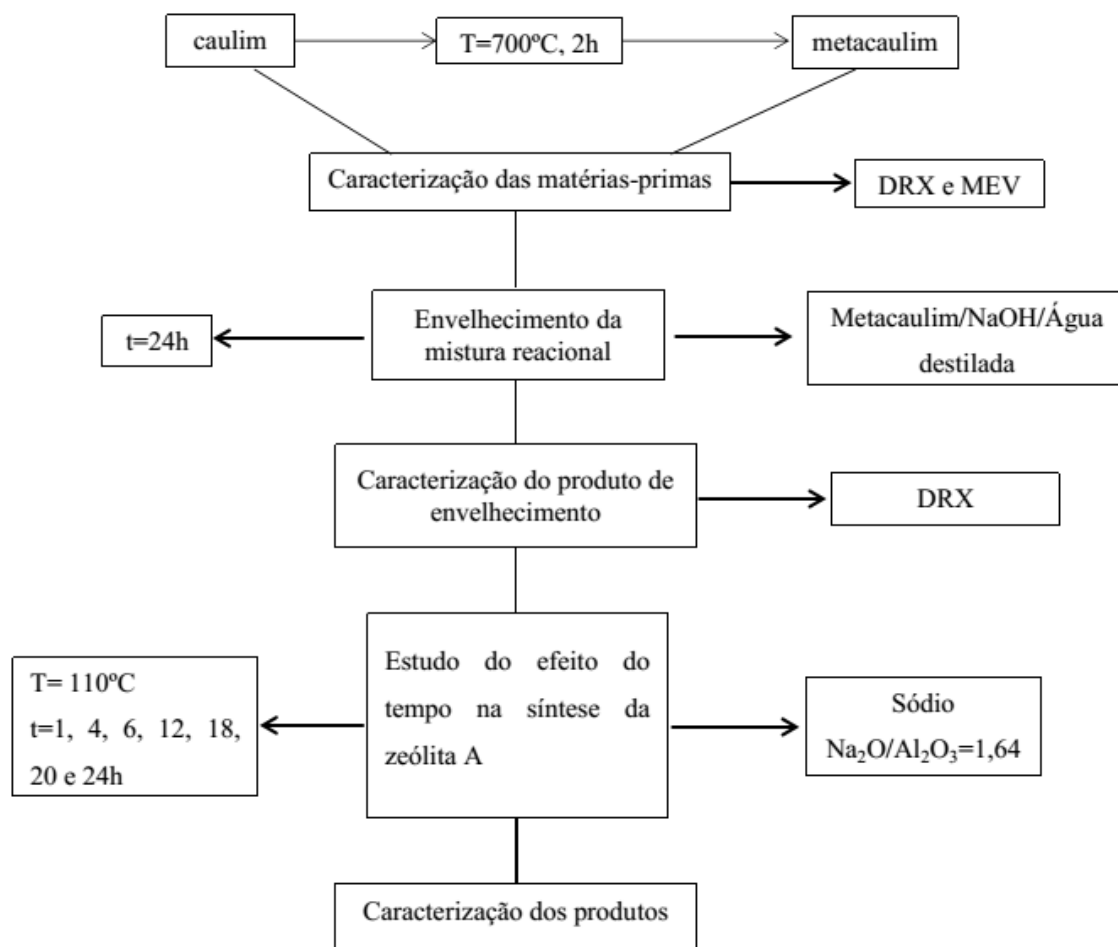


Fonte: AUTOR (2015)

Após o produto ser resfriado, lavado até um pH neutro e seco por um tempo de 4 à 6h, o produto foi armazenado em recipiente transparente depois e era rotulado com base no tempo de síntese.

De forma resumida pode-se observar na Figura 20 o fluxograma do processo de síntese da zeólita.

Figura 19- Fluxograma do processo de síntese da zeólita



Fonte: AUTOR (2015)

### 3.3. NOMECLATURA DOS PRODUTOS

Os produtos de síntese foram nomeados sistematizando inicialmente a matéria prima, utilizando como fonte Si e Al através da letra: ZA para zeólita A, C para metacaulim da região Capim; em seguida a temperatura, a quantidade de sódio na mistura reacional para razão Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,64, tempo e finalmente E para envelhecimento. A Tabela 3, as nomenclaturas dos produtos estão representadas de acordo com suas condições experimentais.

Tabela 3: Nomenclatura dos produtos de síntese

Código	Material de partida	Temperatura (°C)	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tempo (h)	Envelhecida
ZAC-110-164-E	metacaulim	110	1,64	-	E
ZAC-110-164-1E	metacaulim	110	1,64	1	E
ZAC-110-164-4E	metacaulim	110	1,64	4	E
ZAC-110-164-6E	metacaulim	110	1,64	6	E
ZAC-110-164-12E	metacaulim	110	1,64	12	E
ZAC-110-164-18E	metacaulim	110	1,64	18	E
ZAC-110-164-20E	metacaulim	110	1,64	20	E
ZAC-110-164-24E	metacaulim	110	1,64	24	E

Fonte: AUTOR (2015)

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

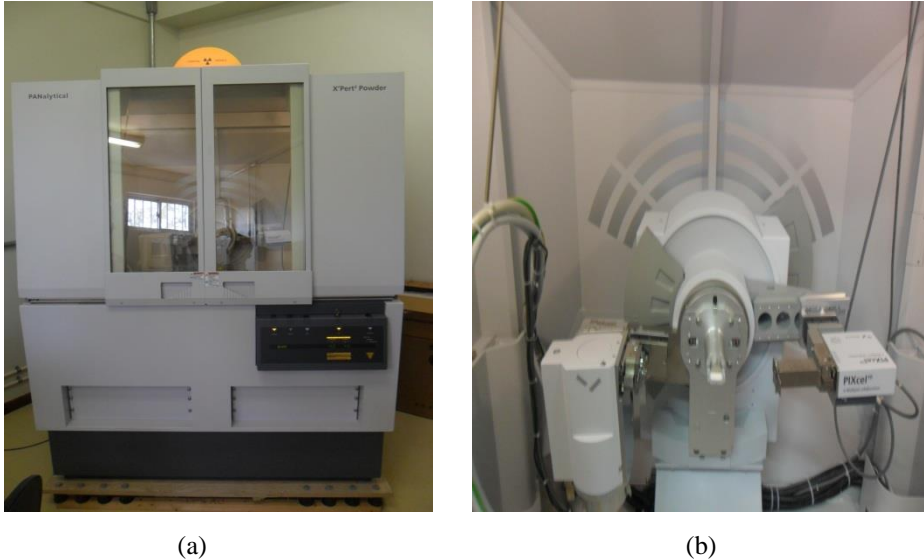
#### 3.4.1 Difração de Raios-X

As zeólitas apresentam parâmetros característicos de difração de raios X, já que são sólidos cristalinos. Dessa forma, torna-se possível utilizar esses difratogramas qualitativamente para identificar a estrutura zeolítica e detectar a existência de outras formas cristalinas, e quantitativamente para determinar o grau de pureza, cristalinidade (grau de ordem estrutural) e os parâmetros da célula unitária (SILVA, 2012 e GIANETTO, 1990).

As análises para identificação de fases cristalinas nas amostras foram realizadas pelo método do pó total, utilizando-se um difratômetro de raios-X modelo *X`PERT PRO MPD*, da *PANalytical*, com goniômetro PW3050/60 ( $\theta$ - $\theta$ ), com tubo de raios-x cerâmico de ânodo de cobre Cu (1,540598 Å), modelo PW3373/00, com foco fino, filtro de Ni, 2200W, 40Kv e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo *RTMS X`Celerator (Real Time Multiple Scanning)* no modo *scanning* e com *activelength* 2,122°. Para as amostras foram utilizados ângulos de varredura de 5° a 75° [2 $\theta$ ]; voltagem de 40 Kv e corrente de 30mA; tamanho do passo de 0,02° [2 $\theta$ ] e tempo/passos de 30s; fenda divergente de 1/8° e anti-espalhamento de 1/4° e máscara de 10 mm,

movimento da amostra *spinning*, com 1 rps. O difratômetro utilizado na caracterização das amostras desse trabalho é mostrado na Figura 21.

Figura 20- Difratômetro utilizado na caracterização das amostras (a) imagem frontal; (b) interior



Fonte: AUTOR (2015)

A amostra foi colocada em um suporte (porta amostra) constituído por duas unidades, em forma de retângulo, acoplados entre si, entretanto independentes. Uma dessas unidades, a que possui uma abertura retangular, é acoplada em uma base para o preenchimento da amostra (Figura 22). Após essa etapa, a outra parte do suporte é também encaixada na base.

Figura 21- Porta amostra utilizado no processo (a) e (b) porta amostra preenchido com rejeito



Fonte: AUTOR (2015)

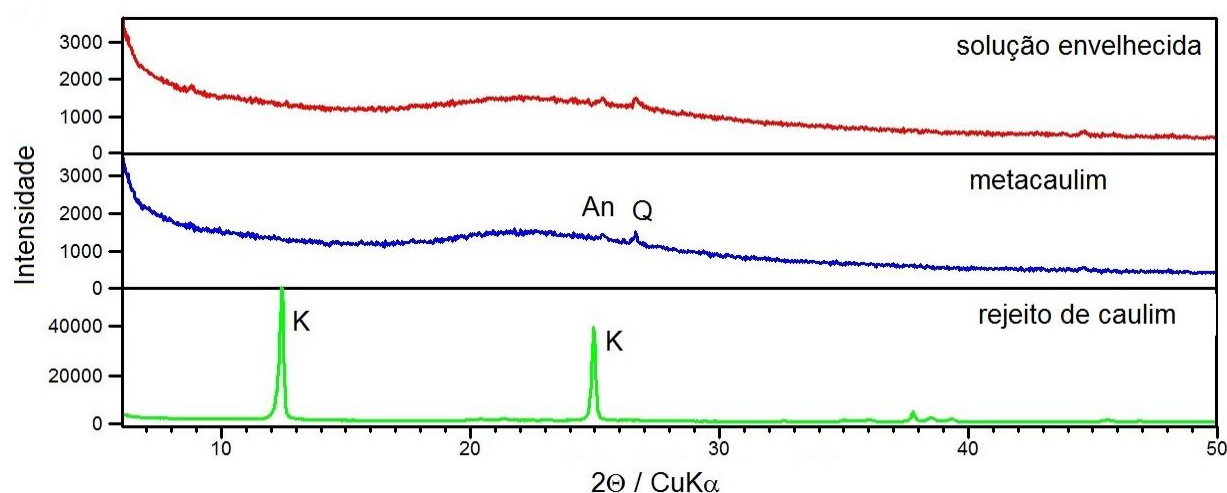
Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Centro de Geociências, UFPA- Campus Guamá.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. MATERIAIS DE PARTIDA

De acordo com a difratometria de raios X (DRX) o rejeito de caulim, utilizado na síntese de zeólita A, é constituído principalmente por caulinita (Figura 23). Na Figura 23 também é observado que a caulinita, presente nesse rejeito apresenta um elevado grau de ordem estrutural.

Figura 22- Difratograma de Raios X do caulim, metacaulim e da solução envelhecida



O difratograma do metacaulim mostrou que houve a total transformação de caulinita para metacaulinita, pois os picos desse argilomineral não estão mais presentes. Além disso, ainda se observa uma elevação do *background*, o que mostra a presença de uma fase não cristalina (amorfa). O difratograma do metacaulim apresentou ainda picos de anatásio (An) e quartzo (Q), impurezas mineralógicas que são normalmente encontrados no caulim da região do Capim e conseqüentemente no rejeito do beneficiamento desse caulim (MAIA 2007; 2011). Os picos dessas impurezas mineralógicas não foram observados no difratograma do rejeito de caulim, pois estão em pequenas concentrações em relação à caulinita.

As imagens ao microscópico eletrônico de varredura do material de partida (rejeito de caulim), do material intermediário (metacaulinita) estão apresentadas nas Figuras 24 e 25 respectivamente.

Através da Figura 24 observou-se que o material de partida, sem tratamento térmico, é constituído principalmente de muitas partículas aglomeradas, de morfologia pseudo-hexagonal, que por se tratar de um rejeito industrial, podem ser denominadas “partículas grosseiras” mal selecionadas. A metacaulinita que resultou da calcinação da caulinita a 700°C em 2 horas, apresenta grande aglomeração de suas partículas, com a morfologia pseudo-hexagonal mantida (Figura 25).

Figura 23- Imagem do MEV do rejeito de caulim usado na síntese

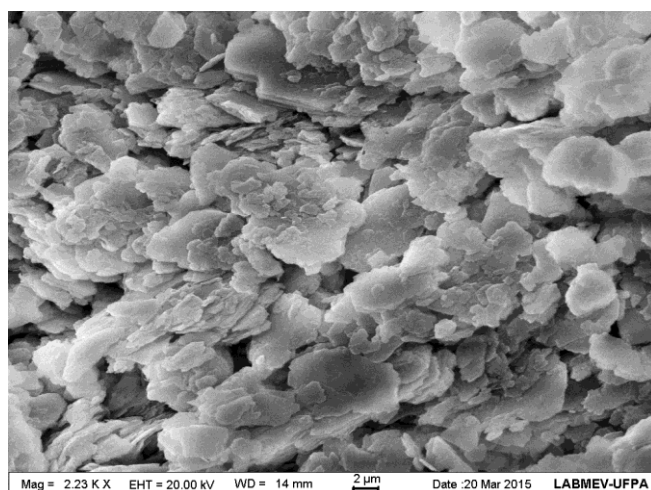
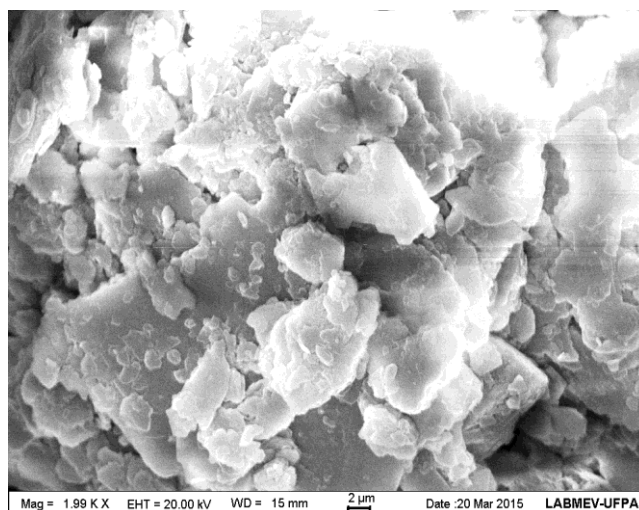


Figura 24- Imagem do MEV do metacaulim usado no processo



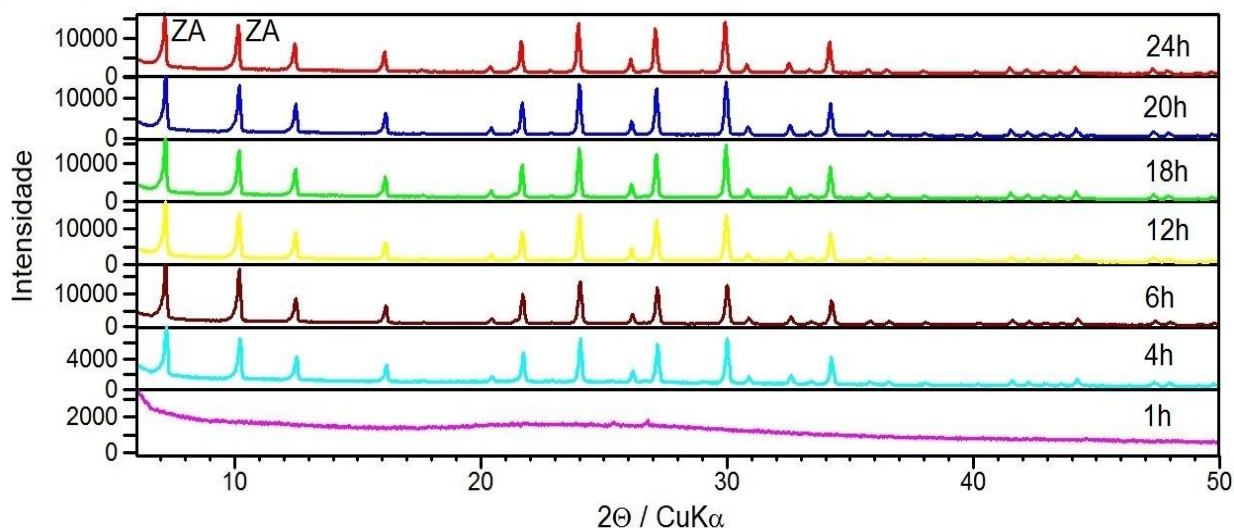
## 4.2 A SÍNTESE DA ZEÓLITA A

A Figura 26 mostra o difratograma do produto da etapa de envelhecimento. Os picos de quartzo e anatásio ainda são detectados na etapa de envelhecimento e nesta não houve a formação da zeólita A, pois esse processo depende de temperatura e pressão.

Os difratogramas dos produtos ZAC- 110- 164- 1E, ZAC- 110- 164- 4E, ZAC- 110- 164- 6E, ZAC- 110- 164- 12E, ZAC- 110- 164- 18E, ZAC- 110- 164- 20E e ZAC- 110- 164- 24E, sintetizados a temperatura de 110 °C na razão de 1,64 e nos tempos de 1, 4, 6, 12, 18, 20 e 24h respectivamente, após a etapa de envelhecimento são apresentados na Figura 26.

A Figura 26 mostrou que para o tempo de 1h não é possível sintetizar a zeólita A para as condições analisadas neste trabalho, porém foi observado um material com estrutura desorganizada (amorfo). A partir do tempo de 4h foi possível verificar a formação da zeólita A. Ainda foi possível verificar que para os tempos de 4 a 24 h somente zeólita A foi sintetizada. Para esses tempos (4, 6, 12, 18, 20 e 24 h) além da formação da zeólita A, observou-se também que os picos desse material zeolítico apresentaram intensidades elevadas indicando que a metacaulinita reagiu totalmente, mostrando-se assim um excelente material de partida.

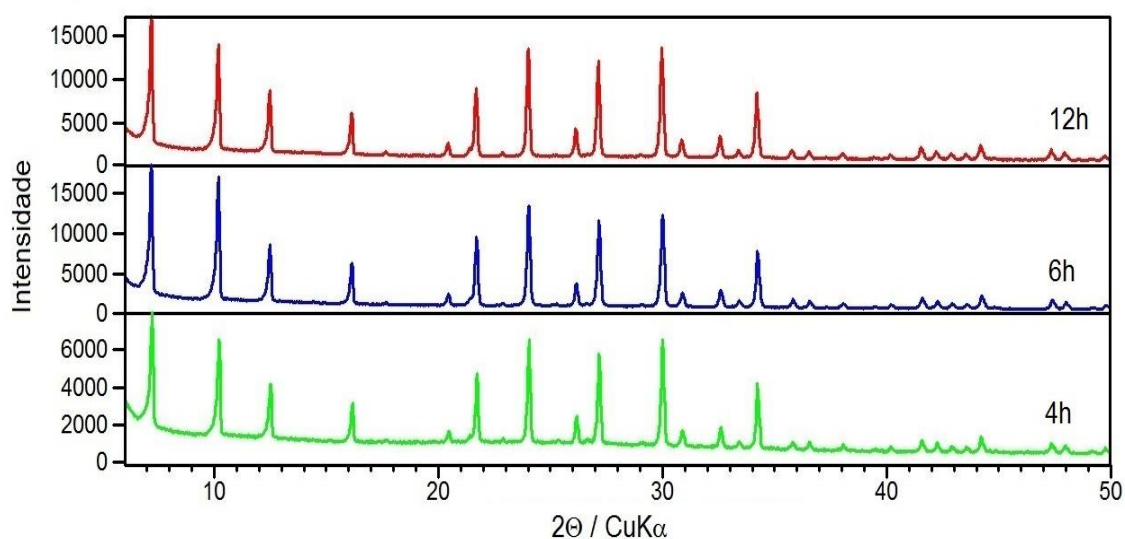
Figura 25- Difratograma de Raios-X dos tempos 1, 4, 6, 12, 18, 20 e 24h



Outro ponto que pode ser analisado no gráfico da Figura 26 é o seguinte: foi possível sintetizar zeólita A no tempo de 4h, porém a intensidade do seu pico se apresentou mais baixo do que para o tempo de 6h.

A Figura 27 mostra que a partir do tempo de 6h todos os picos continuam com a mesma intensidade, ou seja, não há variação nesses picos, mesmo mudando os tempos. Isso revela que a zeólita A pode ser produzida apenas em 6 h de síntese, utilizando as condições e etapas descritas nesse trabalho (tratamento térmico do rejeito de caulim, envelhecimento da mistura reacional e síntese). Além disso, provavelmente o produto, zeólita A, apresenta uma estrutura altamente estável, já que não há mudança de fase, em tempos elevados, como 24 h. Segundo Breck (1974) a zeólita A é uma fase metaestável que com tempo se transforma em sodalita.

Figura 26- Difratoograma de Raios-X dos tempos 4, 6 e 12h

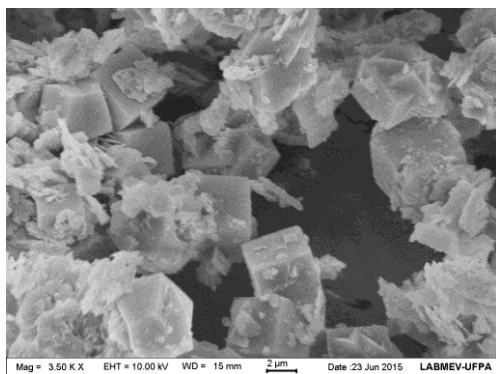


Através das imagens obtidas ao microscópico eletrônico de varredura dos produtos de síntese ZAC- 110- 164- 6E e ZAC- 110- 164- 20E que são apresentadas nas Figuras 26 (a) e (b), respectivamente, é possível verificar nos produtos sintetizados na temperatura de  $110^\circ\text{C}$  para o tempo de 6h e 20 h, cristais cúbicos bem formados. Segundo Breck (1974) essa morfologia é típica da zeólita A. Essa morfologia também foi observada nos produtos sintetizados por Maia et al. (2007, 2008, 2011, 2014, 2015). Nesses trabalhos, zeólita A também foi sintetizada a partir de rejeito de caulim do Capim, utilizando-se várias condições de síntese.

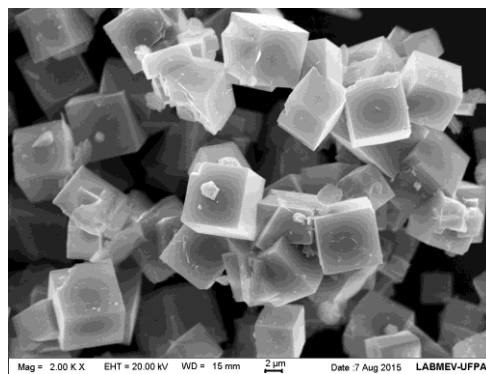
Assim, as imagens obtidas através do MEV, mostraram que em  $110^\circ\text{C}$  nos tempos de 6 e 20 h, zeólita A foi o único material cristalizado, confirmando os resultados da difratometria de raios X (Figura 28).

Figura 27 - Imagens do MEV dos produtos (a) ZAC- 110- 164- 6E e (b) ZAC- 110- 164- 20E

(a)



(b)



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, buscou-se desenvolver uma rota alternativa de síntese da zeólita A, empregando-se o rejeito de beneficiamento de caulim para papel. Esse rejeito mostrou-se como uma excelente matéria-prima para produção de zeólita A pura, sendo dessa forma, mais uma alternativa na tentativa de minimizar impactos ambientais.

A etapa de envelhecimento se mostrou eficaz para produzir zeólita A para o tempo de 4h na etapa de síntese, pois até o momento não havia sido produzido para esse tempo e nessa forma de rota.

A zeólita A apresentou uma máxima cristalização a partir do tempo de 6 horas. No entanto, já se pode obter a zeólita A no tempo de 4h.

A zeólita A sintetizada nesse trabalho possivelmente apresenta uma estrutura estável, já que com o aumento do tempo de síntese, não houve a formação da sodalita, a fase mais estável.

Assim, esse trabalho se mostrou importante na área da engenharia industrial, pois houve um desenvolvimento de uma nova rota para síntese de zeólita A, partindo-se de um rejeito oriundo de uma empresa, localizada no estado do Pará, sem valor comercial. Além disso, esse trabalho ainda mostrou as condições ideais para se obter zeólita A com economia no processo.

### 5.2 SUGESTÕES

Com o propósito de aprimorar as rotas de síntese de zeólita A e obter melhores resultados utilizando rejeito de caulim como fonte de sílica e alumina, algumas sugestões que contribuirão para o prosseguimento do presente estudo, são destacadas a seguir:

- Realizar o procedimento de síntese de zeólita A variando-se as grandezas que interferem no processo (temperatura, pressão, agitação, entre outros), partindo-se do material precursor (rejeito caulínico).
- Alterar a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição da mistura reacional, de modo a avaliar o efeito desta relação na estrutura do material zeolítico sintetizado.

- Testar a influência da variação da massa de metacaulinita, obtida através de tratado térmico do mesmo rejeito, na síntese da zeólita A.

- Diminuir o tempo de agitação, assim como aumentar a temperatura da mistura reacional durante a etapa de envelhecimento, para verificar se é possível obter um processo mais econômico.

- Testar se é possível sintetizar zeólita para tempos menores de 4h, através dessa rota.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. NBR 6502/1995: **Rochas e Solos**. Setembro de 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR-10004. **Amostragem de Resíduos**, Rio de Janeiro. 2004.
- ALKAN, M., HOPA, C., YILMIZ, Z., GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 176-184, 2005.
- ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulados em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo zeopônico de Zea mays**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.
- ATTA, A.Y.; JIBRIL, B.Y.; ADEREMI, B.O.; ADEFILA, S.S. Preparation of analcime from local kaolin and rice husk ash. Elsevier, **Applied Clay Science**, v. 61, p. 8-13, 2012.
- BARATA M. S. **Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas)**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 396p. 2007.
- BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no Pará: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.
- BARNES C. B., ADDAI-MENSAH J., GERSON A. R. 1999. The mechanism of the sodalite-tocancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor. **Microporous and Mesoporous Materials** 31: 287- 302.
- BARRER, R. M. (ed.) 1978. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. Academic Press.
- BRAGA, A. A. C; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- BRECK, D. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. A WileyInterscience publication, 1974.
- BRISTOW, C. M. (1987). World Kaolins: genesis, exploitation and application. **Industrial Minerals**, p.45-87, July.
- Byrappa K., Yoshimura M. (eds) 2001. **Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. William Andrew Publishing,

New Jersey, 870 pp.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108-J, issues 1–3, p. 152–161, 2008.

CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, *Washington: Bureau of Mines*; 21p. (*Information Circular*; 9140). 1987.

COX, P. A.; CASCI, J. L.; STEVENS, A. P. Molecular modeling of templated zeolite synthesis. **Faraday Discussion**, v. 106, p. 473-487, 1997.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. Cox. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1-78, 2005.

Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral (2014). <http://www.dnpm.gov.br/>.

DWYER, J. *Chemistry and Industry*. M: 258–269. 1984.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais do Centro de tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS), Porto Alegre – RS, 2004.

FLORES, W. F; MACHADO, N. R. C.F. **Tratamento de efluentes com cátions metálicos por troca iônica com zeólitas comerciais e materiais zeolítico natural**. VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Uberlândia – MG, 2009.

GALLEZOT, P. **Coking, aging, and regeneration of zeolites: VII. Electron microscopy and EELS studies of external coke deposits on USHY, H-OFF, and H-ZSM-5 zeolites**. (1988)

GARDOLINSKI, J.E.; FILHO, H.P.M.; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada**. *Química Nova*, v.26, p. 30-35, 2003.

GIANNETTO, G. P.; **Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GOMES, C.; **Argilas: o que são e para que servem**. Fundação Calouste Blücher LTD. São Paulo. 1996.

GUALTIERE, A.; NORBY, P.; ARTIOLI, G.; HANSON, J. Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. **Physical Chemical Minerals**. v. 24, p. 191-197, 1997.

GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw- Hill, 1953.

HASSAN, M. S.; ISMAEL, I. S.; IBRAHIM, I. A. Synthesis of zeolite Al-Na from low-grade Kalabsha kaolin. **Journal of Mining, Processing, Metallurgical, Recycling and Environmental Technology, Erzmetall**, v. 55(9)-J, p. 489–494, 2002.

HELLER-KALLAI, L.; LAPIDES, I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH comparison of different samples (Part I). **Applied Clay Science**. V. 35, p. 99-107, 2007.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese de zeólita tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica** 58 (2012) 453-458.

IMA. (2004). In: < [www.ima-eu.org](http://www.ima-eu.org) > INDUSTRIAL MINERALS

IRI- Interfaculty Reactor Institute; Endereço eletrônico: [www.iri.tudelft.nl/~sfwww/alexander/zeolite\\_structure.html](http://www.iri.tudelft.nl/~sfwww/alexander/zeolite_structure.html). Acesso em fevereiro de 2013.

ISMAEL, I. S.; Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II). **Chin. Journal of Geochem.**, v. 29, p. 130–136, 2010.

IZA – International Zeolite Association. Disponível em: <<http://www.iza-online.org>.> Acesso em: jan. 2013.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), São Paulo, 2013.

JIMÉNEZ, A.F.; MONZÓ, M.; VICENT, M.; BARBA, A.; PALOMO, A. Alka-line activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of zeoceramics and zeocements. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108-J, issues 1–3, p. 41–49, 2008.

JUNKES, J. A. **Síntese *in situ* de zeólita ZSM-5 sobre substratos biomórficos**. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC). Florianópolis, 2007.

KIM, W.; ZHANG, Q; SAITO, F.; Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. V. 33, p. 217-222, 2000.

KIRK, OTHMER. **Encyclopedia de Chemical Technology**. 3 ed, 1978.

Kosanovic C., Bosnar S., Subotic B., Svetlicic V., Mistic T., Drazic G., Havancsak K. 2008. Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment. **Microporous Mesoporous Mater.**, 110: 177–185.

- LI, Q.; MIHAILOVA, B.; CREASER, D.; STERTE, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, p. 51-59, 2001.
- LOBO R. F. 2003. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. *In*: S. M. AUERBACH, K. A. CARRADO, P. K. DUTTA (eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. Marcel Dekker, United States of America.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C.; Caulim: um mineral industrial importante. Série Tecnologia Mineral, Módulo 65; 29 p.; CETEM/CNPq. Rio de Janeiro; 1993.
- LUZ A. B. **Zeólitas**: Propriedades e Usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral. n. 68, 35 p, 1995.
- LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L.C. Caulim. *In*: **Rochas & Minerais Industriais**: Usos e Especificações, capítulo 11, p. 231-262, Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2005.
- MAIA A. A. B., et al. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, 53: 319- 324.
- MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia**: Aplicação como Adsorventes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.
- 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. **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – UFPA. Belém, 2011.
- MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. **Clay Minerals** v. 46, p. 127–136. 2011.
- MAIA, A. A. B., et al. Use of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. **Applied Clay Science** v. 87, 189-196. 2014.
- MAIA, A. A. B. et al. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA. **Applied Clay Science**. v. 108, 55-60. 2015

MARTELLI M. C. 2006. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 148 p.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 4<sup>o</sup> Ed., New York: Elsevier, 1996.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica (Synthesis of NaA zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ion exchange). **Revista de Cerâmica**, v. 56, p. 340-346, 2010.

MENEZES, R. A.; **Cinética de obtenção da zeólita 5A a partir da zeólita NaA derivada de um caulim amazônico**. 2011. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 30 p.

MIGNONI M. L., et al.. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, 41: 99- 104. 2008

MIRFENDERESKI, S. M.; DANESHPOUR, R.; MOHAMMADI, T. Synthesis and characterization of T-type zeolite membrane on a porous mullite tube. **Desalination**, v. 200-J, p. 77-79, 2006.

MORAES, C. G. et al Síntese da zeólita analcima a partir de um caulim da Amazônia, com o estudo do processo de reciclo do NaOH. XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Búzios – RJ, 2012.

MORAES, M. C. **Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de rejeito de caulim do rio Capim**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy**. 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Amsterdam, Elsevier. 2007.

MUZZI L., et al. Mineralogical Characterization and Evaluation of Adsorption Properties of Synthesised Zeolites from the Flint Kaolin from the Rio Capim Kaolin District, Brazil. *In*: NINTH INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY. Austrália. 529- 536. 2008.

NOVEMBRE D., DI SABATINO B., GIMENO D. Synthesis of Na-A zeolite from 10 Å halloysite and a new crystallization kinetic model for the transformation of Na-A into HS zeolite. **Clays and Clay Minerals**, 53 (1): 28-36, 2005.

PAYRA P. & DUTTA P. K. 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. 2003.

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

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin. **Porous Materials**, v. 6-J, p. 283–297, 1999.

PRASAD, M. S.; REID, K. J. e MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and application. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Elsevier, v.6, p.87-119. 1991.

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

RODRIGUES, E. C.; MORAES, C. G.; FARIAS, B. M.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; MACÊDO, E. N.; e SOUZA, J. A. S. Síntese da zeólita A: estudo da variação de sódio e tempo de síntese. COBEQ 2012 (XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química). Búzios – RJ, 2012.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Rio de Janeiro, CETEM, 2001.

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

SANTOS, S. C. A. **Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim**: uma comparação dos métodos estático e dinâmico. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

SCHMIDT, R. S. **Síntese de zeólitas ZSM-5 a partir da casca de arroz e metacaulim comercial como fontes alternativas de sílica e alumina**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Área: Cerâmica) - Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2014.

SENA, R. S. F. **Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos**: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da região amazônica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SERRA M. S.. **Influencia da temperatura de calcinação do rejeito de caulim e da concentração de íons Na+ na síntese de zeólitas cuja razão Si/Al é 1,3, via processo hidrotermal**. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 62 p. 2009

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

SILVA S. P. 2001. Caulim. **Balanço Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 – Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano.** Tese. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2012.

SILVA L. N. **Cinética da transformação hidrotermal de rejeito caulínico em sodalita com base nos dados de DRX *ex situ*.** Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará. 95 p. 2011.

STROHMAIER K. G. Synthesis Approaches. *In*: J. Cejka, A. Corma, S. Zones (eds.) **Zeolites and Catalysis.** Synthesis, Reactions and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 57- 86. 2010.

VALTCHEV, V. P.; FAUST, A-C.; LÉZERVANT, J. Rapid synthesis of silicalita-1 nanocrystals by conventional heating. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 68, p. 91-95, 2004.

YOON, R e SHI, J. **Processing of kaolin clay.** *Advance in Mineral Processing, Proceedings of the Arbiter Symposium*, ed. AIME, New York. 1986.