

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

JUSSANE MARTINS ARAÚJO

**SÍNTESE DE SODALITA EM BAIXA TEMPERATURA A PARTIR DE REJEITO DE
CAULIM**

**ABAETETUBA-PA
2015**

JUSSANE MARTINS ARAÚJO

**SÍNTESE DE SODALITA EM BAIXA TEMPERATURA A PARTIR DE REJEITO DE
CAULIM**

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.^a 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)

A658s Araújo, Jussane Martins.
 SÍNTESE DE SODALITA EM BAIXA TEMPERATURA A
 PARTIR DE REJEITO DE CAULIM / Jussane Martins Araújo. —
 2015.
 41 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. Caulim. 2. Síntese hidroterma. 3. Sodalita. I. Título.

CDD 620

JUSSANE MARTINS ARAÚJO

**SÍNTESE DE SODALITA EM BAIXA TEMPERATURA A PARTIR DE REJEITO DE
CAULIM**

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^a. Dra. Ana Aurea Barreto Maia

UFPA

Orientadora

Prof. Me. Disterfano Lima Martins Barbosa

UFPA

Examinador

Prof^a Ma. Vera Lúcia Dias da Silva

IFPA

Examinadora

A meus pais, Raimunda Odilene e Gilberto Araújo,
razão de meu viver!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, pelo amor infinito e pela proteção.

Aos meus amados pais, Raimunda Odilene e Gilberto Araújo, por todo amor, empenho, dedicação e aos anos investidos em minha educação.

Aos meus queridos irmãos Jeferson e Rômulo por todo o carinho e favores dispensados à mim.

Ao meu esposo Rogério e ao meu filho Samuel por todo amor, compreensão, apoio e carinho.

Aos meus sogros Raimundo e Jorgina, pelo apoio e motivação.

Aos amigos Rodrigo e Ediane, pelo carinho, confiança e cuidados com o meu filho Samuel.

As amigas Míriam, Ellem e Francenilda, pela parceria, confiança e pelas trocas de informações durante todo o período do curso.

À Dra Ana Áurea Barreto Maia, pela sua importantíssima orientação, auxílio, confiança e paciência em todas as etapas na realização desse trabalho.

Aos professores responsáveis pelo Laboratório de Química do Campus de Abaetetuba da Universidade Federal do Pará, Ana Áurea Barreto Maia e Flavio Vargas pela utilização dos equipamentos para realização dos experimentos deste trabalho.

Aos amigos Marinaldo de Jesus e Rafael Nunes, pela contribuição para a realização da parte experimental desse trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, na pessoa do professor Dr Rômulo Simões Angélica, pelas análises de Difrações de Raios X.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, na pessoa do professor Dr Cláudio Lamarão, pelas imagens de MEV.

Ao Dr Lamartine Villar de Souza, pela compreensão, força e paciência nos momentos de maior dificuldade neste período de graduação.

Enfim, a todos que de maneira direta ou indireta tornaram possível a concretização deste trabalho.

RESUMO

A sodalita foi sintetizada usando como fonte de silício e alumínio um rejeito de caulim oriundo de uma indústria de mineração localizada na região amazônica, produtora de caulim para a cobertura de papel. Tanto o material de partida quanto os produtos sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A síntese da sodalita ocorreu em condições hidrotermais, através da autoclavagem estática, em temperatura constante de 110°C e tempos variados de 12, 20, 22 e 24 horas. Os materiais de partida utilizados na síntese foram: rejeito de caulim (*in natura*), solução de NaOH (5N) e de NaCl (1N). Ainda procurou-se investigar a influência da adição e da não adição da água na mistura reacional, além da utilização de uma temperatura de síntese menor do que as normalmente usadas em outros trabalhos, que estão entre 150 a 200°C. Em todos os ciclos, tanto com água compondo a mistura reacional ou não, a sodalita foi formada. Contudo, na mistura reacional que continha água, além da formação da fase sodalita, houve também a síntese da cancrinita. Já na mistura reacional sem água, a sodalita foi a única fase formada. Assim, verificou-se que o tempo não teve forte influência na síntese da sodalita, que se formou a partir de 12 horas. Esse trabalho também mostrou que é possível a formação da sodalita a uma temperatura menor, de 110°C.

PALAVRAS-CHAVE: Caulim. Síntese hidrotermal. Sodalita.

ABSTRACT

The sodalite was synthesized using as a source of silicon and aluminum kaolin waste from a mining industry located in the Amazon region, kaolin producer for the paper cover. Both the starting material and the synthesized products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The synthesis of sodalite occurred in hydrothermal conditions through the static autoclave at constant temperature of 110 ° C and varying times of 12, 20, 22 and 24 hours. The starting materials used in the synthesis were kaolin waste (in nature), NaOH solution (5N) and NaCl (1N). Still further sought to investigate the influence of the addition and non-addition of water in the reaction mixture, addition to the use of a lower synthesis temperature than those normally used in other studies, which are between 150 and 200°C. In all cycles, either with water or non composing the reaction mixture, the sodalite was formed. However, in reaction mixture containing water, besides the formation of sodalite phase, there was also the synthesis of cancrinita. In the reaction mixture without water, the sodalite was the only phase formed. Thus, it was found that the time has not had a strong influence on the synthesis of sodalite, which was formed after 12 hours. This work also showed that it is possible to form the sodalite at a lower temperature of 110°C.

KEYWORDS: Kaolin. Hydrothermal synthesis. Sodalite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Organização estrutural do argilomineral Caulim	13
Figura 02: Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim	16
Figura 03: Lagoa de sedimentação da empresa PPSA	17
Figura 04: Unidades estruturais básicas das zeólitas	19
Figura 05: (a) Unidades secundárias de construção e (b) grupos Poliedros	20
Figura 06: Estruturas de zeólitas: (a) sodalita, (b) zeólita A	22
Figura 07: Arcabouço da sodalita	25
Figura 08: Rejeito de caulim com granulometria inadequada para o processo de síntese..	27
Figura 09: Gral de ágata com o rejeito já pulverizado	28
Figura 10: Fluxograma do processo de sintetização da sodalita	29
Figura 11: Difratorômetro de raios X	30
Figura 12: Gráfico de difração de raios X do rejeito de caulim	31
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rejeito de caulim	32
Figura 14: Gráfico da Difratorometria de raios X dos produtos sintetizados em temperatura constante de 110°C e tempos de 12, 20, 22 e 24 horas com água na mistura reacional	32
Figura 15: Gráfico da Difratorometria de raios X dos produtos sintetizados em temperatura constante de 110°C e tempos de 12, 20, 22 e 24 horas sem água na mistura reacional	33
Figura 16: Morfologia da sodalita SOD – 110 – 20	34
Figura 17: Morfologia da sodalita SOD – 110 – 20 – A	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações do rejeito de caulim	17
Tabela 2: Grupos estruturais das zeólitas	21
Tabela 3: Principais usos das zeólitas naturais	23
Tabela 4: Características da zeólita sodalita	24
Tabela 5: Análises químicas semiquantitativas em MEV-EDS dos cristais característicos das sodalita	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 A IMPORTÂNCIA DA PESQUISA	10
1.2 OBJETIVOS	11
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	11
 2 REFERENCIAL TEÓRICO	 13
2.1 CAULIM.....	13
2.1.1 Considerações Gerais.....	13
2.2 ZEÓLITAS	18
2.2.1 Considerações Gerais.....	18
2.2.2 Estrutura das zeólitas.....	19
2.2.3 Propriedades, aplicações e uso das zeólitas.....	22
2.2.4 Síntese de zeólitas	23
2.3 SODALITAS	24
 3 MATERIAIS E MÉTODOS	 27
3.1 MATERIAIS DE PARTIDA	27
3.2 TRATAMENTO DO REJEITO DE CAULIM	27
3.3 PROCESSO DE SÍNTESE.....	28
 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 31
4.1 MATERIAL DE PARTIDA	31
4.2 PRODUTOS DE SÍNTESE	32
 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 36
 REFERÊNCIAS	 38

1 INTRODUÇÃO

1.1 A IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

O Brasil é atualmente o quinto maior produtor mundial de caulim, de acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2013, a produção brasileira de caulim foi de 2,14 milhões de toneladas. No cenário nacional, o estado do Pará se destaca, representando cerca de 71% do total da produção interna de caulim brasileira em 2013, com 1.516.163 toneladas produzidas (DNPM 2014) e por possuir as duas maiores mineradoras de caulim do Brasil, localizadas no município de Ipixuna.

A indústria de caulim brasileira caracteriza-se por ser fortemente concentrada. Apenas dois grupos empresariais – Companhia Vale do Rio Doce – Vale e Imerys Rio Capim Caulim – IRCC – controlam cerca de 92,5% do caulim produzido no país. Enquanto a Vale responde por 51,6%, através das empresas CADAM S/A (29,3%) e Pará Pigmentos S/A – PPSA (22,3%), a Imerys detém a fatia de 40,9% da produção. Desse total produzido, destinam entre 80 e 90% para a indústria de papel na Europa, Ásia e América do Norte, colocando o restante no mercado doméstico (DNPM, 2012). Vale ressaltar, que essas empresas estão localizadas no estado do Pará.

No Brasil, o caulim tem utilização nas indústrias de cimento, cerâmicas brancas e de papel, sendo que parte do caulim produzido no Pará e Maranhão é utilizada na fabricação de cimento. O caulim produzido para as outras atividades também vem dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e outros (DNPM, 2014).

Apesar da atividade mineradora, em especial o beneficiamento de caulim, apresentar grande relevância socioeconômica para o país e, sobretudo para o estado do Pará, o mesmo gera um grande volume de rejeito, que pode ser considerado como passivo ambiental devido sua disposição no meio ambiente. O rejeito de caulim gerado nesse processo, como já foi estudado por Maia et al. (2008) é o próprio caulim, porém sua granulometria é inadequada para a cobertura de papel. É considerado como não-perigoso pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) –NBR 10004 (ABNT 2004), assim, o seu armazenamento pode ser avaliado como problemática.

Utilizar esse rejeito para obtenção de novos materiais a fim de minimizar os impactos ambientais é um dos grandes desafios para pesquisadores da área. Vários estudos revelam que o rejeito de caulim pode ser utilizado para sintetizar outros materiais como é o caso de pozolanas, cerâmicas e zeólitas como pode ser verificado nos trabalhos de Flores & Neves

(1997), Flores (2000), Barata & Dal Molin (2002), Lima, (2004), Lima (2006), Angélica (2006), Martelli (2006), Barata (2007), Maia (2007), Maia et al. (2007), (2008), (2011), (2014), (2015), Maia (2011), Moraes (2008), Paz, et al. (2010), Serra (2010), Rodrigues (2010), Moraes (2010), Menezes (2011), Santos (2011), Silva (2011).

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), para a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), as zeólitas são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. Esses materiais apresentam poros com abertura de até 2 nm, e são classificados como microporosos. Devido suas propriedades originadas da estrutura microporosa, as zeólitas são amplamente usadas do processo de adsorção, troca iônica e catálise (McCUSKER et al, 2001).

Nesse contexto, o presente trabalho utilizou-se o rejeito de caulim cedido por uma indústria de mineração do estado do Pará como fonte de silício e alumínio para sintetizar a sodalita, uma estrutura zeolítica. Procurou-se ainda otimizar seu processo de síntese, na medida em que a mesma foi sintetizada em condições mais brandas, em temperatura menor de reação (110°C) do que a encontrada em outros trabalhos, as quais geralmente estão entre 150 a 200°C. Outro aspecto importante na realização desse trabalho é o fato de garantir a redução do passivo ambiental causado pela deposição do resíduo caulinitico no meio ambiente, ao transformar esse material em outro mais nobre: a sodalita, estrutura zeolítica que apresenta muitas aplicações e usos na indústria.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Sintetizar sodalita a partir de um rejeito de caulim da região Amazônica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o processo de síntese da sodalita em uma temperatura menor, de 110°C.
- Verificar a influência no tempo na síntese de sodalita;
- Verificar a influência da água na síntese de sodalita.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho, intitulado “Síntese de sodalita em baixa temperatura a partir de rejeito de caulim”, dividiu-se em 5 seções. Na primeira seção, são apresentados os argumentos que justificam a realização desse trabalho, os objetivos gerais e específicos desejados nesse trabalho, além de descrever a estrutura do mesmo. Na segunda seção, foi realizada a revisão da literatura, na qual foi discutida os principais aspectos abordados na pesquisa.

Na terceira seção, foram abordados os materiais e os métodos com os quais a produção da sodalita ocorreu. A quarta seção, foi destinada aos resultados e discussões de toda a pesquisa. Finalmente, na última seção, expôs-se as conclusões gerais obtidas no trabalho.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

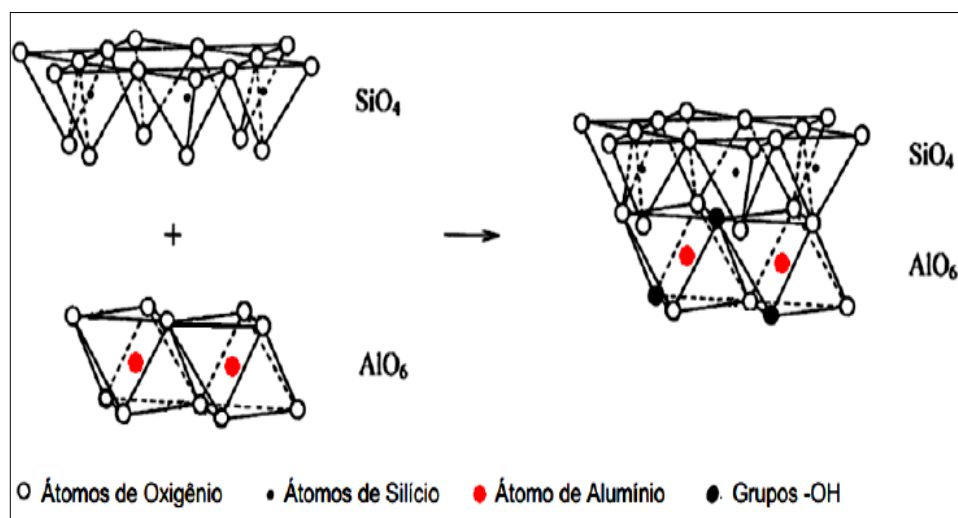
2.1 CAULIM

2.1.1 Considerações Gerais

O caulim é uma rocha, composta essencialmente de material argiloso, com granulometria fina, normalmente com baixo teor de ferro e coloração branca, formado por silicato de alumínio hidratado, sendo o seu principal constituinte o argilomineral caulinita (GRIM, 1968). A caulinita apresenta célula unitária, correspondente a formula estrutural $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, com uma composição porcentual teórica na forma de óxidos de aproximadamente 46,54% SiO_2 , 39,50% Al_2O_3 , 13,96% H_2O (NORTON, 1975). Santos (1989) destaca ainda que além da caulinita, presente em grande quantidade no caulim, estão presentes os argilominerais dickita, nacrita e haloisita, estes em menor porcentagem.

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, cuja estrutura cristalina da cela unitária consiste de duas folhas superpostas, sendo uma folha tetraédrica – T de silício e oxigênio (SiO_4) e outra folha formada por octaedros – O, composta de alumínio, oxigênio e hidroxilas ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$). As ligações entre as folhas T e O ocorre através do compartilhamento de oxigênios (ABNT, 1995). A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada por uma camada T de SiO_4 e uma camada O de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. A estrutura da caulinita pode ser observada esquematicamente na Figura 1.

Figura 1- Organização estrutural do argilomineral Caulim.



Fonte: GOMES (1996)

Os caulins são resultantes de alterações de silicatos de alumínio e podem ocorrer em dois tipos de depósitos: os primários ou residuais (eluvial) e os secundários (LUZ E DAMASCENO, 1993). No depósito primário, os caulins são resultantes de degradações de rochas, por ação de intemperismo ou hidrotermal sobre essas, pela transformação de minerais como feldspato e outros aluminosilicatos para caulinita. Já os depósitos secundários (ou sedimentares) de caulim, são oriundos do transporte, deposição e purificação de caulins primários pela ação da água (BRISTOW, 1987 apud MAIA, 2011).

O caulim apresenta várias aplicações, sendo as principais: como agentes de enchimento (*filler*), no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, adsorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (MARTIRES, 2010 apud SENA, 2013).

Atualmente, o caulim, mais especificamente o seu rejeito, vem sendo utilizado na produção de zeólitas, devido seu principal argilomineral constituinte, a caulinita, apresentar uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito próxima a de algumas zeólitas, podendo, desta forma, se converter nesses materiais por ação hidrotermal (HILDEBRANDO, 2012).

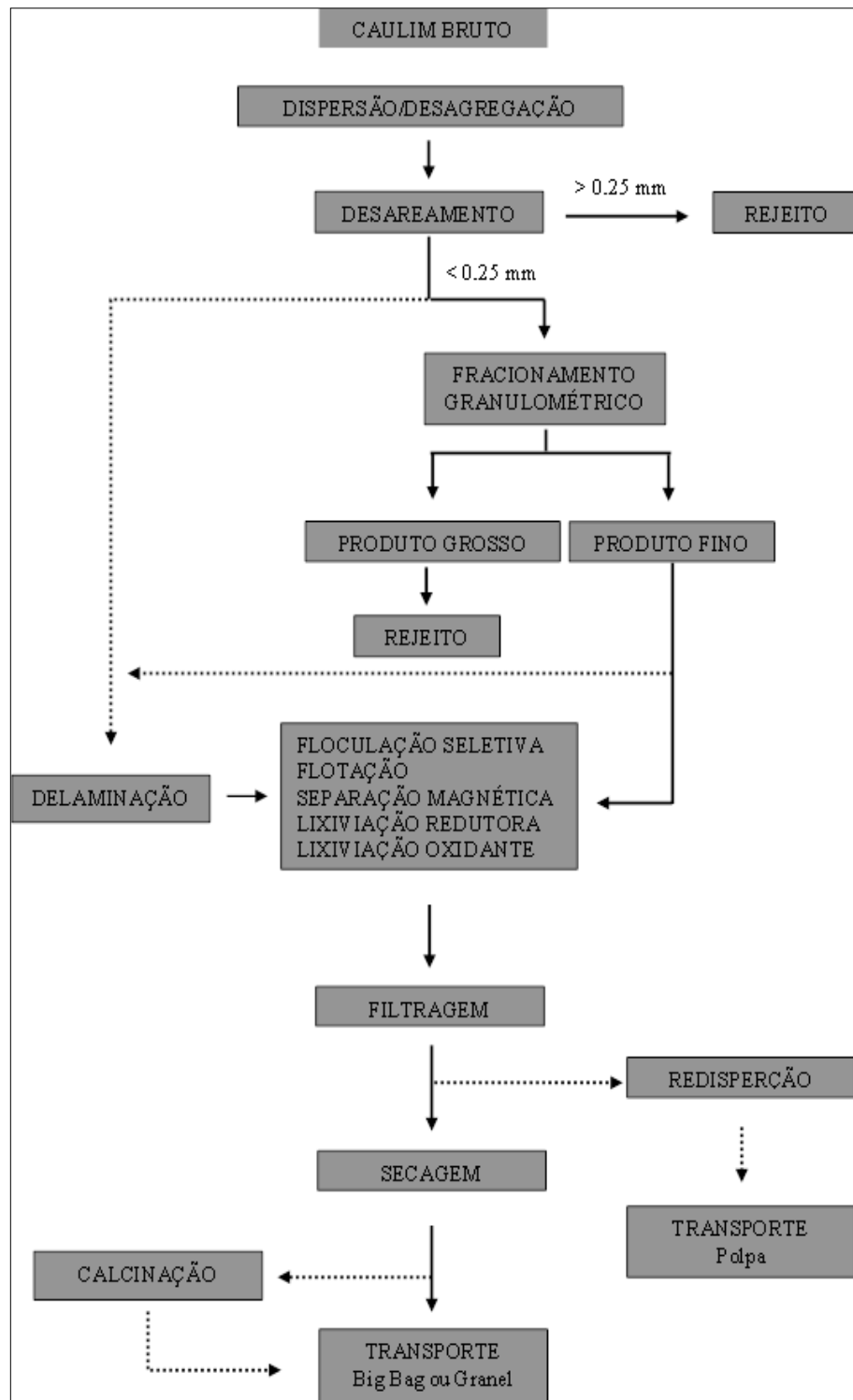
2.1.2. O beneficiamento de caulim

O caulim tem sido amplamente utilizado devido as suas propriedades especiais como: tamanho fino de suas partículas, brilho, alvura, estrutura em camadas, entre outras. Durante o processo de beneficiamento de caulim são removidas impurezas minerais que afetam essas propriedades. A qualidade e características resultantes do caulim são determinadas por sua futura utilização (MAIA, 2011).

Segundo Monte et al (2001), os processos de beneficiamento e remoção de impurezas das empresas de beneficiamento de caulim, em linhas gerais são semelhantes. Somente são encaminhados às unidades de beneficiamento, os caulins com menos de 10% de areia e alvura a 78%. Hildebrando (2012) destaca que existem dois processos utilizados para beneficiar o caulim e remover as impurezas: o processo a seco e o processo a úmido.

O processo a seco é realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequada e com baixo teor de quartzo, caso o contrário, o caulim precisa ser beneficiado através do processo a úmido, que constitui as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone (ou centrifuga), separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtração e secagem (LUZ et al, 2005). O fluxograma desse ultimo processo é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim.



Fonte: SAMPAIO et al (2001) com adaptações.

Segundo Maia et al (2007), nesse processo de beneficiamento, dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro é basicamente constituído de quartzo (SiO_2), proveniente da etapa de desareamento (aproximadamente 10%); já o segundo tipo a quantidade resultante é mais

significante, cerca de 26% da produção bruta, originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo esse tipo depositados em grandes lagoas de sedimentação (Figura 3).

Figura 3 - Lagoa de sedimentação da empresa Pará Pigmentos SA.



Fonte: MAIA (2011)

O resíduo caulínico, assim classificado, pode ser considerado como o próprio caulim, constituído basicamente por caulinita, porém sua granulometria é inadequada para a produção de papel, sua principal aplicação (MAIA, 2011). Esse material, conhecido como rejeito de caulim da Amazônia, apresenta um grande potencial para ser empregado como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações. A Tabela 1 mostra os vários tipos de aplicações propostas para o rejeito de caulim.

Tabela 1- Aplicações do rejeito de caulim.

Aplicações	Referências
------------	-------------

Agregados na construção civil	Flores & Neves (1997), Flores (2000).
Pozolanas para indústria de cimento	Barata & Dal Molin (2002), Barata (2007), Lima (2004), Lima (2006).
Refratários	Martelli (2004).
Zeólitas	Saldanha (2006); Maia (2007); Maia <i>et al.</i> (2007, 2008, 2011, 2014, 2015); Paz (2010); Moraes (2008); Serra (2009); Moraes (2010); Rodrigues (2010); Menezes (2011); Santos (2011); Silva (2011); Hildebrando (2012); Sena (2013); Rodrigues (2013).

Fonte: Próprio Autor (2015)

2.2 ZEÓLITAS

2.2.1 Considerações Gerais

As zeólitas englobam um grande número de minerais e materiais sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (em que $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1995).

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), as zeólitas estão no grupo das peneiras moleculares, que são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. Esses materiais apresentam poros com abertura de até 2 nm, e são classificados como microporosos (McCUSKER et al, 2001).

No peneiramento molecular, somente moléculas de poros compatíveis com os das zeólitas vão percorrer sua estrutura, enquanto outras, as maiores, serão excluídas. Dessa forma, as zeólitas se tornam um adsorvente na adsorção seletiva, e um catalisador de seletividade de forma (BRECK, 1974).

Zeólitas naturais são formadas a partir de precipitações de fluidos contidos nos poros, tal como ocorrências hidrotermais ou pela alteração de vidros vulcânicos. Já as zeólitas sintéticas são produzidas a partir de hidrogéis de aluminatos e silicatos de sódio (BRECK, 1974). No Brasil, até o momento não se tem conhecimento de depósitos ou minas de zeólitas, existindo apenas ocorrências sem volume de lavra (REZENDE & ANGÉLICA, 1999)

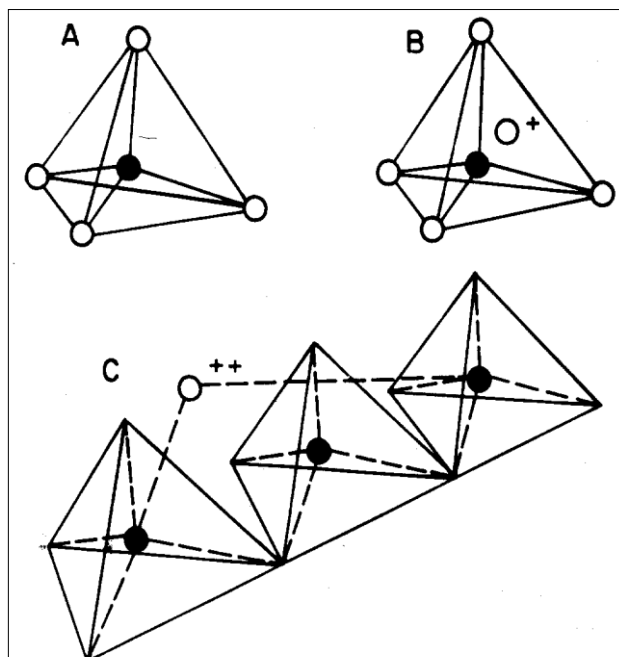
É possível encontrar dois grupos de zeólitas sintéticas: um grupo que foi produzido a partir de condições naturais de formação, são os equivalentes minerais e outro grupo de zeólitas que não são encontradas naturalmente, porém como apresentam uma estrutura interna ordenada são consideradas substâncias cristalinas (MAIA, 2011).

Atualmente, a produção de zeólita a partir de argilas, especialmente o caulim, como fonte de sílica e alumina está sendo amplamente utilizada, devido o baixo custo da matéria-prima, além de vantagens de ordem ambiental, na medida em que se aproveitam os resíduos que contenham tais minerais (HILDEBRANDO, 2012).

2.2.2 Estrutura das zeólitas

Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades TO_4 , em que T é um átomo de silício ou alumínio, ligados por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. Os tetraedros TO_4 são denominados de unidades de construção básica (BBU, do inglês, Basic Building Units) ou unidades de construção primária das zeólitas. Tem a configuração de um átomo central, normalmente de Si ou de Al (Associação Internacional de Zeólitas, 2013). A Figura 4 mostra os arranjos básicos de uma zeólita.

Figura 4- Unidades estruturais básicas das zeólitas



(A) Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (B) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (C). Átomo bivalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

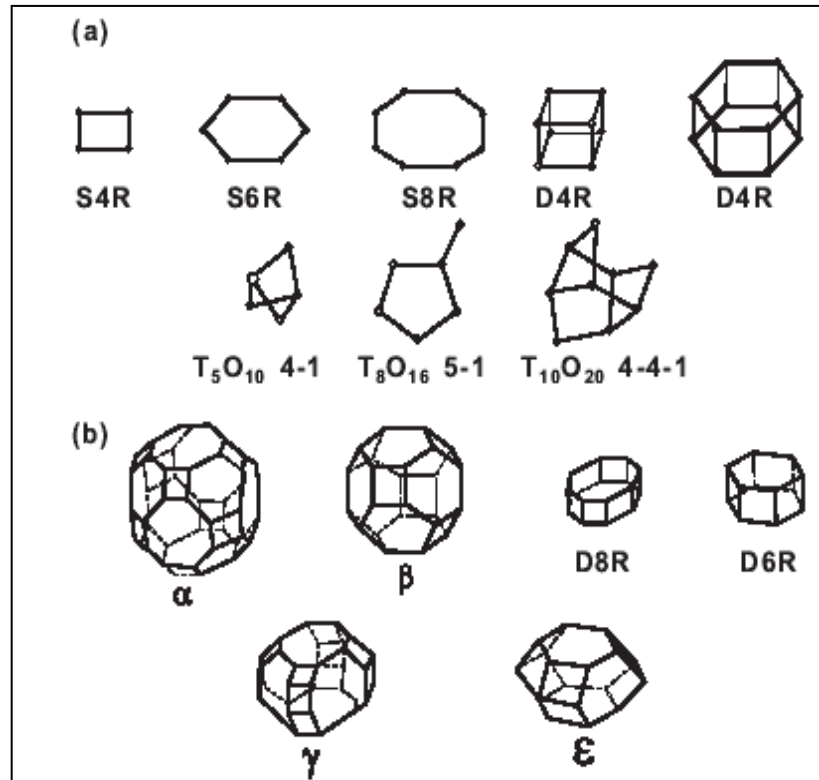
Fonte: CLIFTON (1987)

A maneira de encadear os tetraedros TO_4 gera as diferentes unidades secundárias de construção, SBU (do inglês Secondary Building Units), sendo essas o nível seguinte de organização de uma estrutura zeolítica (GIANNETTO, 1990).

No nível posterior, as unidades secundárias de construção se unem para formar os poliedros, alguns deles característicos de certas famílias de zeólitas. Esses poliedros são também conhecidos como cavidades. A α -cavidade é um cubo-octaedro truncado e a cavidade β , ou cavidade sodalita, é um octaedro truncado. A γ -cavidade tem também o nome de cavidade gmelinita e a cavidade ϵ é também nomeada cavidade cancrinita.

As denominações sodalita, gmelinita e cancrinita referem-se às primeiras zeólitas conhecidas, cujas estruturas apresentam estas cavidades (BRECK, 1974). As unidades de construção secundárias e os poliedros podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5- (a) Unidades secundárias de construção e (b) grupos Poliedros



Fonte: BRECK (1974)

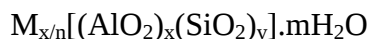
As unidades de construção secundária contêm até 16 T - átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R). Baseado na topologia da estrutura, Breck (1974) classificou as zeólitas em sete grupos, segundo a Tabela 2.

Tabela 2- Grupos estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 - 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 - 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 - 4 - 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, Stilbita

Fonte: BRECK (1974)

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO₄, a fórmula química por célula unitária é:

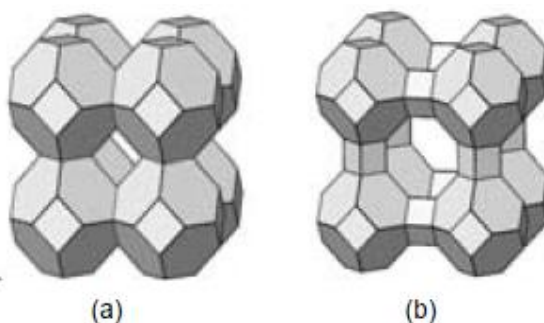


Em que: M é o cátion de valência n; m é o número de moléculas de água; a soma (x + y) é o número de tetraedros por célula unitária. Na relação acima, a porção entre colchetes representa a composição da armação estrutural, e a relação x/y (razão entre Si/Al) dependendo da estrutura da zeólita, varia geralmente de 1 a 5 ou de 10 a 100 para zeólita de alta sílica (FLANIGEN, 2001).

2.2.3 Propriedades, aplicações e uso das zeólitas

A maioria das propriedades que tornam as zeólitas materiais atraentes está relacionada principalmente com sua estrutura (LUZ, 1995). Nessa estrutura, os canais e cavidades de dimensões moleculares se interconectam, podendo ser encontrados íons de compensação, moléculas de água ou outros absorvatos de sais. A Figura 6 mostra duas das estruturas zeolíticas.

Figura 6- Estrutura de zeólita representada na forma poliédrica: (a) sodalita, (b) zeólita A.



Fonte: Gianneto, 1990, com adaptações.

Esse tipo de estrutura microporosa, possibilita às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada a sua superfície externa, permitindo a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, podendo ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita à outra (LUZ, 1995).

Merece ser destacado o fato de que na estrutura zeolítica, o átomo de Si pode ser substituído por outro de Al. Como a valência + 3 do Al é menor do que a do Si + 4, a estrutura da zeólita apresenta uma carga negativa para cada átomo de Al. Esta carga é balanceada por

cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis (normalmente, sódio Na^+ , potássio K^+ , cálcio Ca^+), que são livres para se moverem nos canais de rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (AGUIAR et al, 2002). Essa característica faz com que as zeólitas sejam excelentes trocadores de íons (BRECK, 1974).

A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está relacionada com sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion, como citado anteriormente. A preferência de uma dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes (FERRET, 2004). A tabela 3 apresenta os principais usos das zeólitas naturais.

Tabela 3- Principais usos das zeólitas naturais.

1. Apropriando-se da sua capacidade de adsorção	(a) Purificação e separação industrial de gases (na adsorção de CO_2 de gás natural) (b) Controle de odor (controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico) e (c) Catálise (as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólita)
2. Apropriando-se da sua capacidade de troca catiônica	(a) Uso na agricultura (suportes para herbicidas e fungicidas) (b) Tratamento de água e efluentes (para remoção de amônia) e (c) Tratamento de licores radioativos (remoção de íons radioativos de cério (^{137}Cs) e estrôncio (^{90}Sr))

Fonte: Luz (1995)

2.2.4 Síntese de zeólitas.

Segundo Giannetto (1990) apud Izidoro (2013), todas as zeólitas sintéticas são obtidas por pequenas modificações do método Berrer, proposto em 1948, ou seja, basicamente a síntese consiste na adição de Álcali às fontes de alumínio e Silício em proporções adequadas em meio aquoso e sob temperaturas controladas. Dessa forma, é possível produzir zeólitas a partir de argilominerais, resíduos industriais, cinzas de casca de arroz, dentre outros materiais

de origem mais econômicas (Maia et al, 2007). MELO e RIELLA (2010) destacam ainda que variando as condições de síntese, obtém-se zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. É grande número de fatores que influenciam a formação de uma fase zeolítica específica, como pode-se destacar: (a) o tempo e a temperatura de cristalização, (b) a alcalinidade da mistura reacional e (c) a relação silício e alumínio no meio reacional.

Zeólitas, geralmente, são sintetizadas por meio de uma reação hidrotérmica que, segundo Byrappa e Yoshimura (2011), é qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não), acima da temperatura ambiente e a pressões acima de 1,0 atm, que ocorre em sistemas fechados.

Anteriormente, os processos hidrotermais eram efetuados em temperaturas acima de 200°C e pressão correspondente elevada, na presença de um grande volume de água. Porém, muitos trabalhos que estudaram a síntese de zeólitas obtiveram êxito no início dos anos 40, quando a difração de raios-X proporcionou facilmente a identificação dos produtos e Barrer desenvolveu o gel de síntese (MAIA, 2011). Breck (1974) definiu o gel de síntese como um aluminosilicato hidratado do metal, o qual é preparado a partir de qualquer um dos casos: uma solução aquosa, sistema coloidal, sólidos ou aluminosilicatos reativos, tal como a metacaulinita (caulinita tratada termicamente) e vidro.

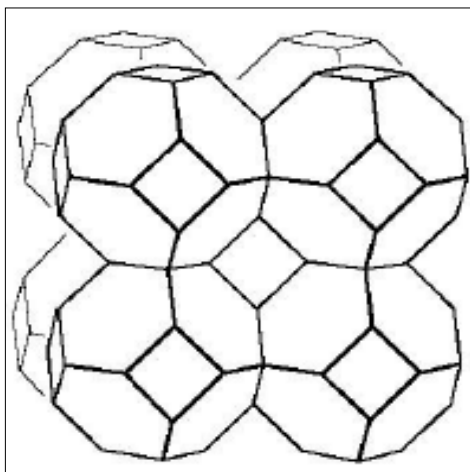
De acordo com Cundy e Cox (2005) apud Maia (2011), um processo simples de síntese hidrotérmica de zeólita pode ser realizado seguindo basicamente alguns passos, são eles: (i) Os reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados juntos com uma fonte de cátions, geralmente em um meio básico, que resulta em uma fase parcialmente reagida, chamada de fase amorfa primária; (ii) Aquecimento da mistura reacional a temperaturas acima de 100 °C e pressão autogênica em autoclaves; (iii) Formação de uma fase secundária amorfa; (iv) Após o período de indução, a formação do núcleo acontece; (v) Crescimento do material zeolítico a partir do sólido amorfo.

BENHARATS et al (2003) destaca que o método mais apropriado para sintetizar a série sodalita é através da transformação hidrotermal da caulinita em solução concentrada de NaOH, pois a formação da sodalita ocorre mais rapidamente a partir de caulim. Então, nesse caso, o importante não é a formação de um gel precursor amorfo e sim sua reorganização em um produto cristalino.

2.3 SODALITAS

Na estrutura da sodalita é observado o compartilhamento pelas extremidades dos tetraedros SiO_4 e octaedros de AlO_4 , formando anéis de 4 a 6 tetraedros e resultando na β -cadeia ou cadeia sodalita, a qual é comum em muitas zeólitas (Figura 7). Cada cadeia sodalida é preenchida com um grupo Na_4Cl que faz o balanço de carga com a estrutura negativa (MEAD, WELLER, 1995, apud SENA, 2013).

Figura 7- Arcabouço da sodalita



Fonte: McCUSKER & BAERLOCHER (2007)

A estrutura da sodalita é cúbica e apresenta a seguinte estequiometria: $\text{Na}_{6+X} [\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 2X \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sendo $X = \text{OH}^-$, Cl^- , $1/2 \text{CO}_3^{2-}$, $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ ou NH_3^- (ENGELHARDT et al, 1992).

Segundo Whittington et al (1998), Barnes et al (1999), Armstrong & Dann (2000) apud Maia (2011), a sodalita também é formada, de forma involuntária, no processo Bayer (processo de produção de alumina). Muitas vezes, a sodalita é descartada juntamente com o rejeito (lama vermelha) desse processo. A formação da sodalita, nesse caso, gera aspectos positivos e negativos, pelo fato de que na sua estrutura são inseridas impurezas, contidas no licor, que são prejudiciais para o processo, mas por outro lado, a perda de sódio é um dos maiores custos nesse processo (SMITH et al, 2008).

Na síntese de sodalita, a partir de caulim, diferentemente de outras zeólitas, não ocorre a primeira etapa, que seria o tratamento térmico desse material de partida, para obtenção do metacaulim. A sodalita é formada diretamente, partindo-se de caulim *in natura* (BRECK 1974, BARRER 1978, ENGELHARDT et al 1992, BUHL et al 1997, SMITH et al 2008). Isso mostra possivelmente que sua estrutura é formada a partir de um mecanismo diferente das outras zeólitas. Esse mecanismo, ainda não foi explicado.

Maia (2011), destaca que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim, fato verificado no trabalho de Kallai & Lapides (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.

Ânions como OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , podem ser incorporados na estrutura da sodalita, tanto durante o processo Bayer, já que os mesmos são oriundos de diferentes fontes utilizadas no mesmo (WHITTINGTON et al, 1998; BARNES et al, 1999; ARMSTRONG & DANN, 2000) como no processo de síntese desse material microporoso (MAIA 2007; 2011).

Nos trabalhos de Maia (2007; 2011), na síntese da sodalita foi utilizada como fonte de Si e Al dois rejeitos de beneficiamento de caulim de empresas localizadas no estado do Pará. Como fonte de sódio e ânion OH^- foi utilizada uma solução de NaOH a 5M, já os ânions Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} foram incorporados na estrutura da sodalita a partir das seguintes soluções NaCl, Na_2CO_3 e Na_2SO_4 a 1M. Nessas sínteses utilizou-se temperaturas de 150° e 200°C e tempo constante de 24 h. Em todas as temperaturas e soluções utilizadas foram formados os vários tipos de sodalita, mostrando a alta reatividade da caulinita dos rejeitos, nessas temperaturas. A Tabela 4 indica as principais características da sodalita.

Tabela 4- Características da zeólita sodalita

Sodalita	
Outras denominações	Sodalita hidratada ou hidroxisodalita
Composição química	
Fórmula em óxidos típica	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$
Conteúdo típico da cela unitária	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \sim 7,5\text{H}_2\text{O}$
Variações	Pode conter quantidades variadas de NaOH
Propriedades estruturais	
Abertura livre	Hidratada 2,2 Å no anel de 6 T-átomos
Maior molécula absorvida	C_2H_4 em temperatura ambiente e O_2 a – 183°C
Diâmetro cinético σ	2,6 Å

Fonte: BRECK (1974)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

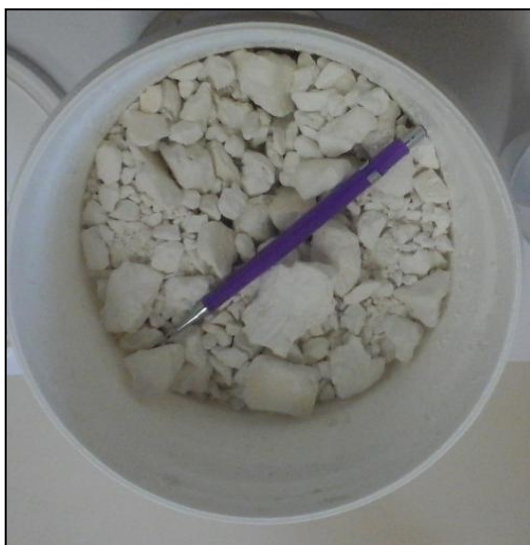
3.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Como fonte de silício e alumínio, foi utilizado o rejeito de caulim oriundo de uma indústria de mineração localizada no estado do Pará, que realiza o beneficiamento de caulim para a cobertura de papel. Como fonte de sódio, foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5M e uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 1M, além desta última também ser usada como fonte de íons cloreto.

3.2 TRATAMENTO DO REJEITO DE CAULIM

O rejeito de caulim doado pela empresa de mineração apresentava partículas úmidas e agregadas de tamanhos variados, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8- Rejeito de caulim.



Fonte: Próprio autor (2015)

Para a síntese de sodalita foi necessário diminuir a granulometria de tais agregados, então, depois de passar pelo processo de secagem, em estufa a 110°C por 3h, o rejeito foi pulverizado em um gral de ágata. Nesse processo de pulverização obteve-se um material com granulometria ideal para o processo de síntese, como mostra a Figura 9.

Figura 9- Gral de ágata com o rejeito já pulverizado.



Fonte: Próprio autor (2015)

3.3 PROCESSO DE SÍNTESE

O processo de zeolitização ocorreu em condições hidrotérmicas, realizada em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente por um copo de teflon, com volume aproximado de 50 mL, na qual foi adicionada uma quantidade fixa de rejeito de caulim de 1,55 g, pesado em balança analítica, da marca EDUTEC, modelo FA2204C, a uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5M e cloreto de sódio 1M. Os volumes das soluções de NaOH e NaCl utilizados na mistura reacional também foram fixos.

A mistura reacional de todas as sínteses realizadas nesse trabalho, apresenta a seguinte composição, em razão molar: $\text{Si/Al} = 1$; $\text{Na/Al} = 2$ $\text{Na/Cl} = 2,25$. Essa composição da mistura reacional foi utilizada por Maia (2011), na síntese de sodalita, a partir de rejeito de caulim em temperaturas de 150 e 200°C e tempo de 24 horas.

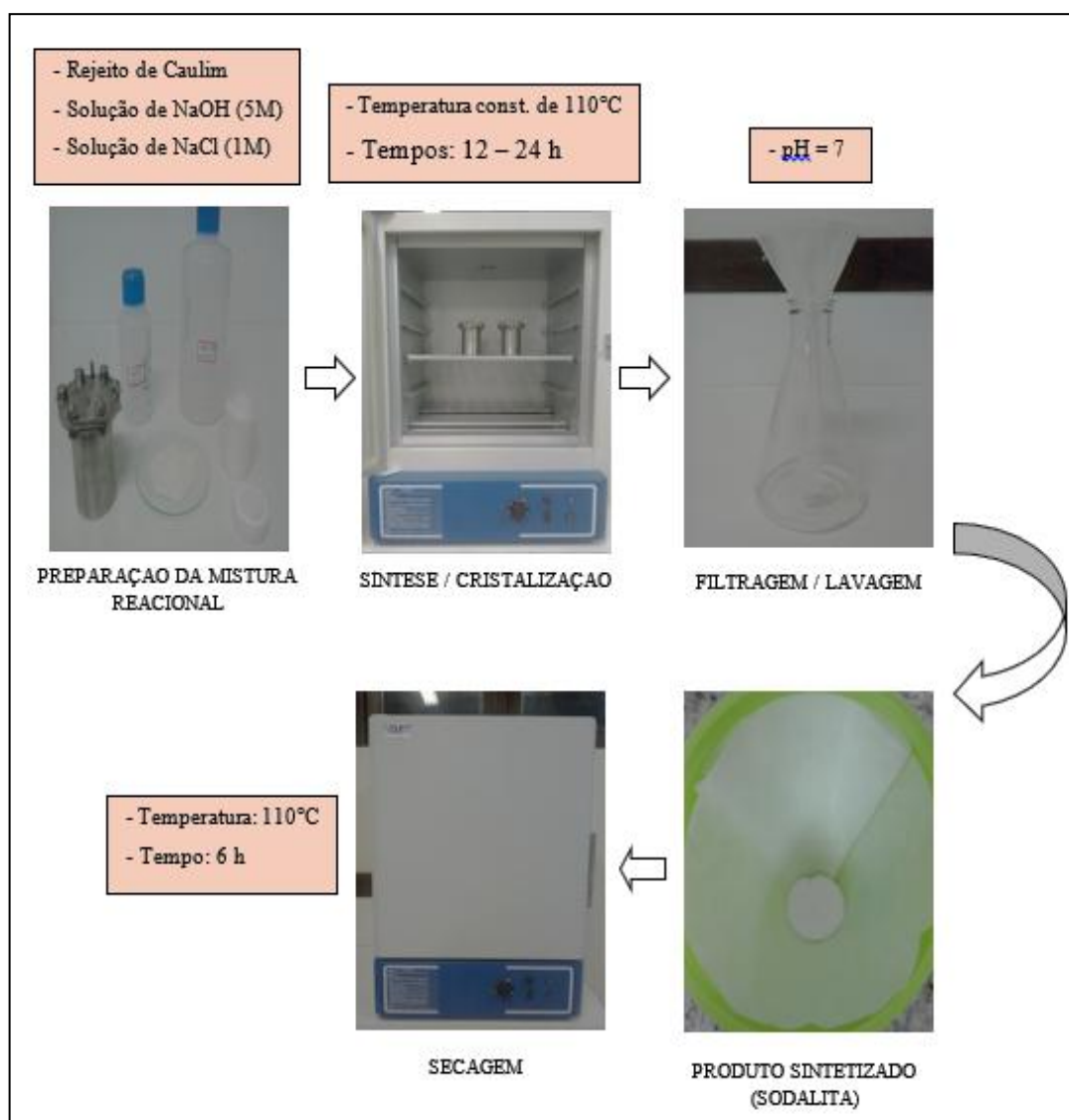
Após a preparação da mistura reacional, ocorreu autoclavagem em estufa a uma temperatura constante de 110°C e tempos variados de 12, 20, 22 e 24 horas. Nesse trabalho utilizou-se uma temperatura menor (110°C) no processo de síntese para verificar se a sodalita poderia ser cristalizada em condições mais brandas.

Além de verificar a influencia de uma menor temperatura e do tempo na síntese da sodalita, esse trabalho também analisou a influencia da água inserida ou não na mistura reacional. Posteriormente ao tempo estabelecido de síntese, cada produto formado foi lavado

e filtrado com água destilada até atingir um pH igual a 7, sendo este controlado por papel indicador de pH.

Logo após, os materiais filtrados foram submetidos a secagem em estufa a 110°C por 6 horas. A Figura 10 mostra o fluxograma simplificado de todo o processo descrito acima.

Figura 10- Fluxograma do processo de sintetização da sodalita



Fonte: Próprio Autor (2015)

Todo o processo desenvolvido foi realizado em duplicata para garantir a reprodutibilidade do processo de síntese. Os produtos formados foram nomeados da seguinte maneira: SOD – 110 – Y, em que SOD faz referência à sodalita, 110 corresponde à temperatura de reação e Y aos tempos de síntese (12, 20, 22 e 24 horas). Essa nomenclatura foi utilizada para aqueles produtos em que não foi adicionada água na mistura reacional. Para

aqueles em que água foi adicionada, a nomenclatura é a mesma, porém acrescentado a letra A no final da mesma: SOD – 110 – Y – A.

O material de partida e as fases formadas nos produtos de síntese foram caracterizados por Difratomia de Raios X (DRX), mostrado na Figura 11 e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X), cujas especificações são respectivamente:

- Difrátômetro modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (teta/teta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$) modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro $K\beta$ de Ni, detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Scanning) no modo *scanning* e com *active length* $2,122^\circ$. Foram as seguintes as condições instrumentais: varredura 5° a 75° em 2θ , 40 kV, 40 mA, passo $0,02^\circ$ em 2θ e tempo/passo 5 s, fenda divergente $1/2^\circ$ e anti-espalhamento 1° , máscara 10 mm, movimento da amostra *spinning*, com 1 rps. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore versão 2.1b.
- Microscópio Zeiss modelo LEO 1430. A metalização, uma película de ouro de espessura media 15 nm sobre as amostras, foi feita com equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

Figura 11- Difrátômetro de raios X.



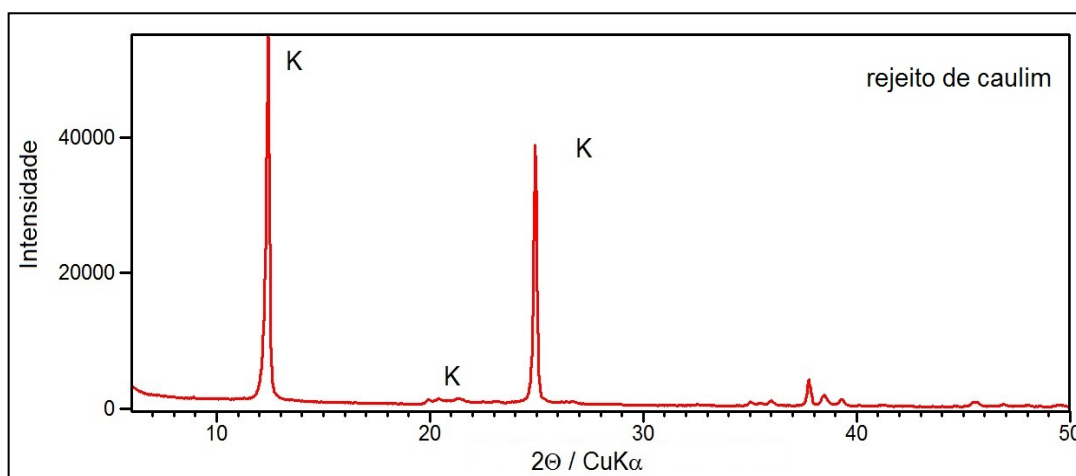
Fonte: Próprio autor (2015)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MATERIAL DE PARTIDA

O rejeito de caulim foi caracterizado por DRX e MEV. Segundo dados de DRX, o rejeito de caulim é constituído essencialmente por caulinita, como pode ser visto no difratograma mostrado na Figura 12. Além disso, através desse difratograma é possível verificar pela elevada intensidade dos picos principais da caulinita (2θ : $12,36^\circ$ /d: $7,15\text{\AA}$; 2θ : $24,9^\circ$ /d: $3,57\text{\AA}$) que a mesma apresenta alto grau de ordem estrutural.

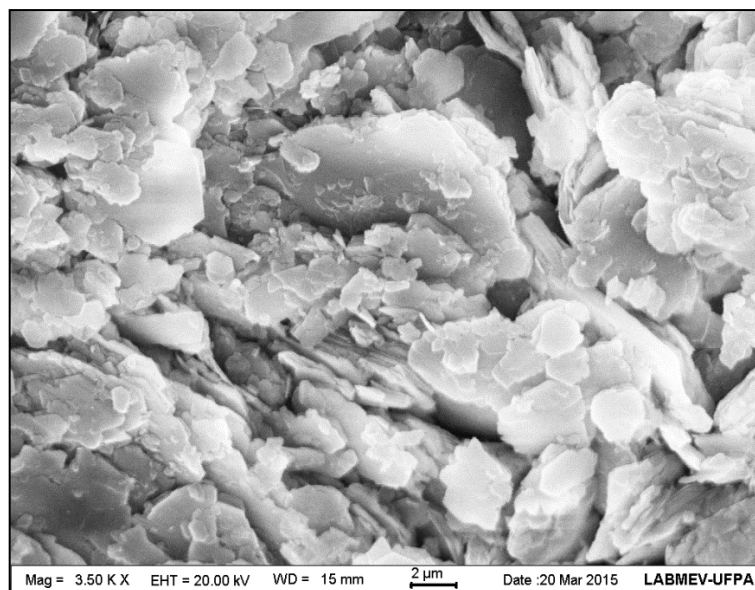
Figura 12- Gráfico de difração de raios X do rejeito de caulim.



Legenda- K: caulinita

Na imagem de microscopia eletrônica de varredura do rejeito de caulim (Figura 13), verifica-se que o rejeito é constituído predominantemente por partículas aglomeradas (empilhamento tipo *booklets*), com morfologia pseudo-hexagonais, típico da caulinita.

Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do rejeito de caulim.



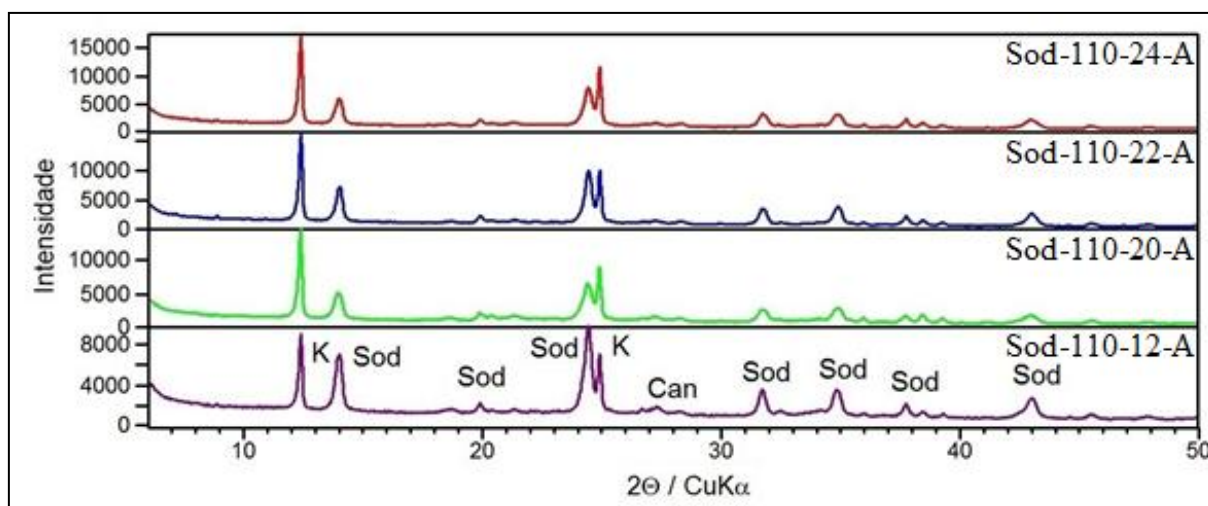
4.2 PRODUTOS DE SÍNTESE

A difratometria de raios X revela para os produtos sintetizados nos diferentes tempos com 15 mL de água na mistura reacional, que a caulinita não reagiu totalmente, porém houve a formação da sodalita verificada pela presença de seus picos ($d = 3,62 \text{ \AA}$ $2\theta = 24,51^\circ$, $d = 6,28 \text{ \AA}$ e $2\theta = 14,077^\circ$). Os difratogramas ainda revelam que o pico principal da caulinita apresenta intensidade maior que o da sodalita, mostrando que o elevado grau de ordem estrutural desse argilomineral dificulta sua reação, nas condições utilizadas.

A presença da caulinita nos produtos de síntese da sodalita a partir do rejeito de caulim, também ocorrem em outros trabalhos como o de Maia (2011); Santos et al, 2012 e Sena (2013).

Nesses produtos, em que na mistura reacional se adicionou água, a cancrinita também foi cristalizada como, foi observada pelos seus picos ($d = 3,22$ e $2\theta = 27,67^\circ$, $d = 4,65$ e $2\theta = 19^\circ$) nos difratogramas. Segundo Breck (1974), a sodalita é uma fase metaestável e com o tempo se transforma para cancrinita.

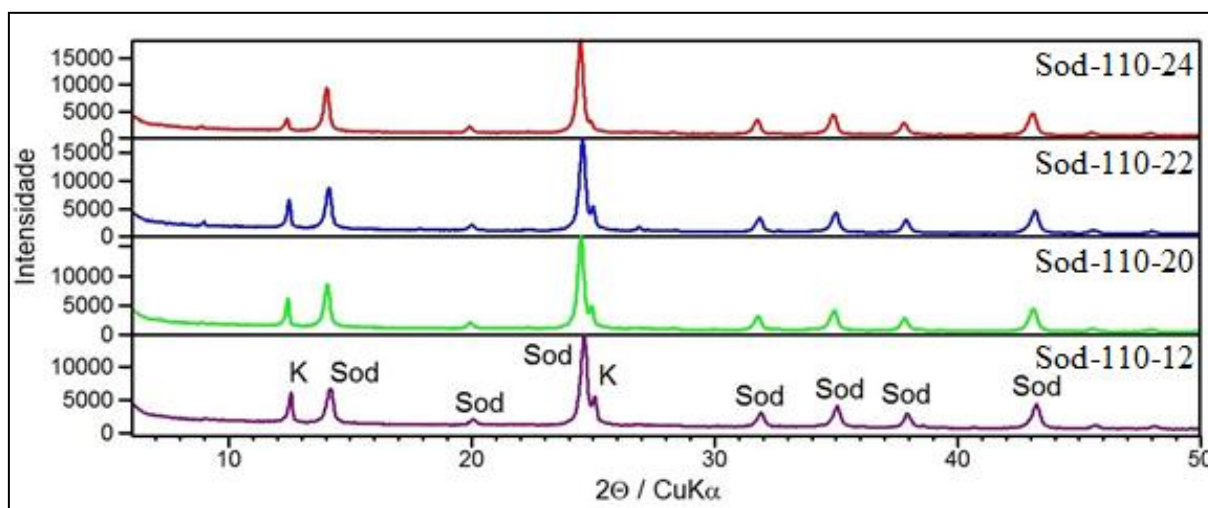
Figura 14- Gráfico da Difratometria de raios X dos produtos sintetizados em temperatura constante de 110° C e tempos de 12, 20, 22 e 24 horas com água na mistura reacional.



Legenda: K = Caulinita; Sod = Sodalita; Can = Cancrinita.

Já para os produtos em que não se utilizou água na mistura reacional a sodalita é o único material formado, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15- Gráfico da Difractometria de raios X dos produtos sintetizados em temperatura constante de 110° C e tempos de 12, 20, 22 e 24 horas sem água na mistura reacional.



Legenda: K = Caulinita; Sod = Sodalita.

Além disso, nos difratogramas dos produtos de síntese, para os diferentes tempos estudados ainda é observado o pico da caulinita. Como a caulinita apresenta elevado grau de ordem estrutural, não houve assim a total transformação da caulinita para a sodalita.

Para esses produtos, a intensidade dos picos da sodalita é maior do que os picos da caulinita, mostrando assim que a sodalita é a fase principal.

Em todos os casos, tanto utilizando água como não na mistura reacional, o tempo não teve forte influência na síntese de sodalita para a temperatura de 110°C, além disso, observou-se que a sodalita se formou a partir de 12 horas.

Para todas as condições de síntese utilizadas neste trabalho, a sodalita foi formada, indicando que na temperatura de 110° C, que foi menor em relação a outros trabalhos, é possível sua síntese.

Os produtos de síntese SOD – 110 – 20 e SOD – 110 – 20 – A, estão apresentados nas figuras 16 e 17, respectivamente. Nessas imagens pode se observar que para o tempo de 20 horas, esferas de morfologia bem definidas características da sodalita, em que os cristais da mesma têm um tamanho aproximado de 2 micrômetros, podendo ser verificado uma estrutura tipo bola de algodão.

Figura 16- Imagem ao MEV do produto SOD – 110 – 20

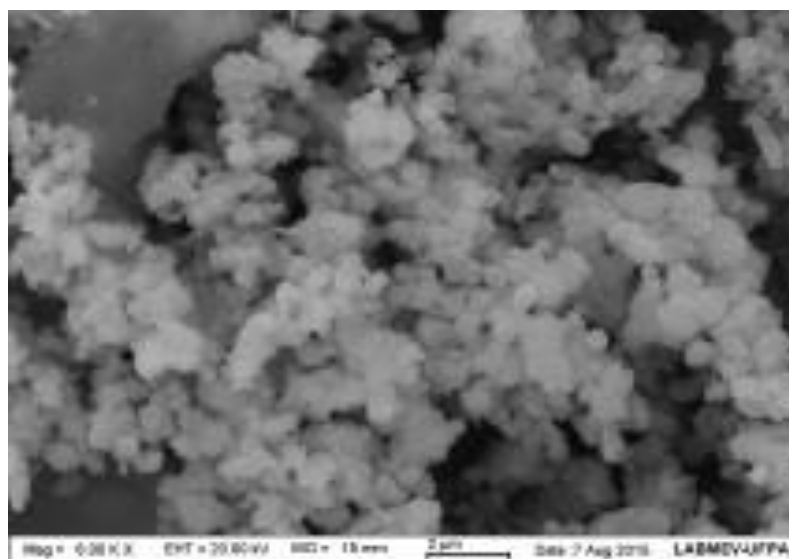
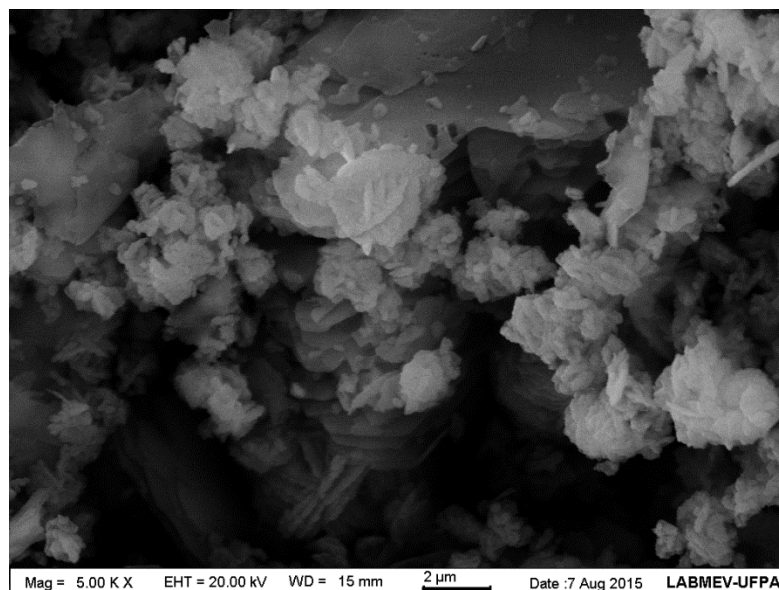


Figura 17- Imagens ao MEV do produto SOD – 110 – 20 – A



As Figuras 16 e 17 comprovam a formação da fase sodalita básica, identificada pelas formas arredondadas características de aglomerados de policristais, que crescem e se aglomeram como novelos de lã (PAZ et al, 2010).

A Tabela 5 apresenta as análises químicas semiquantitativas em MEV-EDS dos cristais característicos das sodalitas produzidas no presente trabalho, produtos SOD – 110 – 20 e SOD – 110 – 20 – A.

Tabela 5- Análises químicas semiquantitativas em MEV-EDS dos cristais característicos das sodalitas.

Composição (%)	SOD- 110- 20			SOD- 110- 20 – A		
	1	2	3	1	2	3
O	46,462	47,636	47,144	50,708	50,632	48,545
Na	15,991	15,688	15,745	12,371	13,081	12,691
Al	16,668	16,145	16,295	17,166	16,751	17,955
Si	17,879	17,644	17,888	18,864	18,764	19,845
Cl	2,999	2,887	2,928	0,89	0,772	0,963
Total	100	100	100	100	100	100

Nessa Tabela, é possível observar a presença de cloro nos cristais de sodalita nos dois produtos SOD – 110 – 20 e SOD – 110 – 20 – A, indicando, provavelmente, que o cloreto,

presente na solução de NaCl (material de partida), foi incorporado na estrutura da sodalita, já que o EDS é uma análise pontual. As sodalitas que foram preparadas inserindo água na mistura reacional apresentou uma concentração menor de cloreto, em torno de 0,875%, em relação aquelas sem acréscimo de água, em média de 2,938%. Isso mostra que provavelmente a inserção do cloreto na estrutura da sodalita é influenciada pela presença da água na mistura reacional.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sodalita pode ser sintetizada a partir de um rejeito de caulim por ação hidrotermal em uma temperatura menor do que as comumente utilizadas, as quais geralmente estão entre 150 e 200°C. A temperatura utilizada para a síntese de sodalita foi a temperatura de 110° C, nesta temperatura o resultado esperado foi alcançado com sucesso, como revelam os difratogramas.

Foi observado ainda o fato de que o tempo não teve grande influência no processo de síntese, pois para todas as condições de reação, a sodalita pode ser formada, mostrando desta forma que esse material microporoso pode ser formada em temperaturas menores e a partir de um tempo de reação de 12 horas.

Na mistura reacional, que continha 15 mL de água, houve além da formação da fase sodalita, a formação da fase cancrinita. Já ao analisar a mistura reacional sem água como componente, a sodalita foi a única fase verificada.

Em todos os produtos sintetizados nesse trabalho foi verificada a presença da caulinita, provavelmente devido ao seu elevado grau de ordem estrutural, não havendo, portanto, a total transformação da caulinita para a sodalita.

Este trabalho, procurou otimizar o processo de síntese da sodalita, na medida em que usou temperaturas menores de síntese, e conseguindo ainda assim sintetizar o produto final. O uso do rejeito de caulim na síntese da sodalita, além de trazer benefícios de ordem ambiental, ao dar um novo destino a esse rejeito, possibilita também ganhos de ordem econômica, na medida em que se utiliza um material de baixo custo na fabricação do produto, ao invés de fontes menos rentáveis de silício e alumínio para essa síntese. Esse processo ainda agrega valor ao produto final, haja vista que a partir de um material de baixo valor econômico ocorre a conversão em outro importantíssimo e com uma variedade de aplicações e usos industriais – a estrutura zeolítica sodalita.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR – 6502. Rochas e solos, Rio de Janeiro, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR, Amostragem de resíduos- NBR10004, Rio de Janeiro, 2004.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados e efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, n 6B, v. 25, p. 1145:1154, 2002.
- ARMSTRONG, J. A.; DANN, S. E. 2000. Investigation of zeolite scales formed in the Bayer process. **Microporous and Mesoporous Materials**, 41: 89-97.
- BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulinitico das industrias de beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de uma metaculinita de alta reatividade. Rvista da Associação Nacional de Tecnologia do ambiente construído **ANTAC**, v. 2, n. 1, p. 69 – 78, 2002.
- BARATA, M. S. **Aproveitamento dos resíduos caulinitico das industrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria prima para a fabricação de um material de construção (pozolanas)**. 2007. 396 p. Tese (Doutorado) – instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.
- BARRER, R. M. (ed.) 1978. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. Academic Press.
- 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.
- BENHARATS, N.; BELBACHIR, N.; LEGRAND, A. P.; CAILLERIE, J. B. D. 2003. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. **Clay Minerals**, 38: p. 49- 61.
- BUHL, J-C.; HOFFMANN W.; BUCKERMANN W. A.; MULLER-WARMUTH, W. 1997. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ²⁹Si MAS NMR. **Solid State Nucl. Magn. Res.**, 9: 121–128.
- BRECK, D. W. (ed.) 1974: **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use**. Wiley, N. York, 771 p.
- BRISTOW, C. M. 1987. World kaolins. Genesis, Exploitation, and Application. **Industrial Minerals**, 238: 45-59.
- 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.

CARVALHO, E. A. **Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim.** Dissertação de mestrado. Programa de engenharia metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93 p. 1996.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds). **Introduction to zeolite science and practice.** 3ª ed. Rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.

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

CUNDY, C. S. & COX, P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism Microporous Mesoporous Mater., 82: 1-78.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral 2012. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/>, aces. em 18/04/2015.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/>, aces. em 03/06/2015.

ENGELHARDT, G.; FELSCHE, J.; SIEGER, P. 1992. The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. J. Am. Chem. Soc., 114: 1173- 1182.

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

FLANIGEN, E. M. Studies in Surface Science and catalysis (Vol. 137). VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JENSEN, J. C. (Eds). Amsterdam. Elsevier, 2001.

FLORES S. M. P.; NEVES, R. F. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento de caulim. **Cerâmica** V. 43, p. 173 – 177, 1997

FLORES S. M. P. 2000. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria.** Tese de Doutorado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 191p.

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

GIANNETTO, G. **Zeólitas, características, propriedades e aplicações Industriais.** Caracas: EDIT Editorial innovación Tecnológica, 1990.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. 2nd ed. McGraw Hill. New York, 1968.

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

HILDEBRANDO, E. A. 2012. **Síntese de zeólita do tipo faujazita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicações como absorvente.** Tese

(doutorado). Ed.rev. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de engenharia metalúrgica e de materiais. 142 p. São Paulo, 2012.

Internacional Zeólite Association (IZA). Disponível em <http://www.iza-online.org> Acess. em: 04/05/2015.

IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. Tese doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 143 p. São Paulo, 2013.

LIMA, J. M. 2004. **Estudo de aproveitamento de residuo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos**. Dissertação de mestrado, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará. 2004.

LIMA, F. S. 2006. **Utilização da lama vermelha e do resíduo caulinitico na produção de piguimento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland**. Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2006.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Série Tecnologia Mineral, 68. 35 p; CETEM (Centro de Tecnologia mineral) /CNPq. Rio de Janeiro, 1995.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C, **Caulim: um mineral industrial importante**. Série Tecnologia Mineral, 65, 29 p; CETEM/CNPq. Rio de janeiro, 1993.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Capítulo 11: Caulim, p. 162 – 231. CETEM. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de janeiro, 2005.

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

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. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica** 53. p. 319-324, 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 a partir de rejeito de Caulim da Amazônia com aplicações em adsorção. 2011. Tese (doutorado em ciência geoquímica e petrologia) Universidade Federal do Pará, 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}Si and ^{27}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
- MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim**. Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM). 5º distrito, 2010.
- MEAD, P. J. & WELLER, M. T. 1995. Synthesis, structure, and characterization of halate sodalites. **Zeolites**, 15: 561-568.
- MENEZES R. A. 2011. **Cinética de obtenção da zeólita 5A a partir da zeólita NaA derivada de um caulim amazônico**. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 30 p.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita NaA a partir de caulim para a obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica** v. 56 p. 340-346, 2010.
- MORAES, C. G.; RODRIGUES, E. C.; ANGÉLICA, R. S.; MACÊDO, E. N.; NEVES, R. F. Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico. **Cerâmica** 59, p. 563-569, 2013.
- MORAES, M. C 2008. Adsorção de cromatos em materiais sintetizados a partir do rejeito de caulim do rio Capím. Dissertação (mestrado em Geoquímica e Petrologia), Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.
- MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O.; CABO, S. S. 2001. Cadam. In: J. A. SAMPAIO; A. B. LUZ; F. F. LINS (eds.) . **Usinas de beneficiamento de minério do brasil**. 1ª edição. Rio de janeiro: CETEM, 2001.
- MOURA, O. J. M. **Programa Pegmatitos**. Belo Horizonte: Governo do Estado de Minas Gerais/Metamig, 1981.
- 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.
- NORTON, F. H. **Fine ceramics: technology and applications**. McGraw Hill. New York, 1975.
- PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural**. Hemus editora limitada.são Paulo, 1985.
- PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F.; Síntese Hidrotermal de Sodalita a partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.
- RODRIGUES, E. C. **Estudo da influência do tempo da reação e do teor de Na na síntese de zeólitas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará, 2013.

RESENDE, N. G. A. M., ANGÉLICA, R. S. 1999. Sedimentary zeolites in Brazil. *Miner. Petrogr. Acta*, 52: 71- 82.

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

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de beneficiamento de minério do Brasil**. 1ª edição. Rio de Janeiro: CETEM, 2001.

SANTOS, S. C. A. 2011. **Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos estático e dinâmico**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 112 p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas** 2ª ed. Vol 1. Editora Edgar Blucher. São Paulo, 1989.

SANTOS, C. G. M; LANA, P. M. P. B.; SILVA, A. A. S.; BARBATO, C. N; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S; SILVA, F. A. N. G. Síntese da fase sodalita com o uso do caulim da região Borborema-Seridó (RN/PB) ativado termicamente, **HOLOS**, Ano 28, Vol. 5, 2012

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXFR): ensaios em argilominerais**. Dissertação (mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2003.

SENA, R. DOS SANTOS F. **Estudo da Síntese de zeólitas Tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir do caulim residual da região amazônica**. Dissertação (mestrado). Programa de pós graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Pará, 2013.

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

SILVA L. N. 2011. **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.

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

WHITTINGTON, B.I., FLETCHER B.L., TALBOT C., 1998. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions. **Hydrometallurgy**, 49: p. 1-22.