



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO BAIXO TOCANTINS  
FACULDADE DE ENGENHARIA INDUSTRIAL  
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

KAREM TAMIRES ALVES DA COSTA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS UTILIZANDO UM RESÍDUO CAULÍNICO DO BAIXO  
TOCANTINS: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SISTEMA DE SÍNTESE  
ESTÁTICA E AGITADA**

ABAETETUBA – PA

2019

KAREM TAMIRES ALVES DA COSTA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS UTILIZANDO UM RESÍDUO CAULÍNÍCO DO BAIXO  
TOCANTINS: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SISTEMA DE SÍNTESE  
ESTÁTICA E AGITADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, campus Abaetetuba, como requisito final para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Produção.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Ana Áurea Barreto Maia

ABAETETUBA – PA

2019

KAREM TAMIREZ ALVES DA COSTA

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS UTILIZANDO UM RESÍDUO CAULÍNÍFICO DO BAIXO  
TOCANTINS: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SISTEMA DE SÍNTESE  
ESTÁTICA E AGITADA**

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Produção pelo corpo docente da Faculdade de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará.

Abaetetuba, 18 de dezembro de 2019.

**Banca Examinadora:**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Áurea Barreto Maia  
UFPA  
Orientadora

---

Eng.<sup>a</sup> Angelina Lobato Gonçalves  
UFPA  
Examinadora

---

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro Marques  
UFPA  
Examinador

Aos meus amados pais João Costa e Gina Reis por todo o apoio e amor incondicional desde o início de minha vida. E também aos meus queridos irmãos Karina, Robson e Kelly.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu Deus altíssimo, minha fortaleza, a quem confio minha vida. Sou eternamente grata!

À minha Nossa Senhora de Nazaré por todas as bênçãos e graças alcançadas. E ao meu senhor Jesus Cristo, o salvador da minha vida.

Aos meus pais João e Gina por me amarem e me apoiarem incondicionalmente, por toda a estrutura familiar, por ensinar os valores mais preciosos que levo comigo. Pai, obrigada por estar aqui comigo hoje e lutar a cada dia por mim, você é o meu maior exemplo de que vale a pena ser honesto e humilde. Mãe, você é a mulher que me inspira todos os dias, minha melhor amiga e amor da minha vida, obrigada por estar sempre comigo.

Aos meus irmãos Karina, Robson e Kelly por sempre me incentivarem com uma palavra de apoio ou de carinho, e por acreditarem em mim. Kelly e Robson, obrigada por me presentear com meus amados sobrinhos Jamilly, Johnatan, Rebeca, Kalebe e Ágatha.

À minha sobrinha Ágatha Vitória, em especial, por nos fazer renascer com o seu nascimento em um momento muito delicado de nossas vidas, e que nos trouxe muitas alegrias até hoje.

À minha querida avó Raimunda Reis (*in memoriam*) que me amou e cuidou de mim sempre que possível, apesar da distância. Hoje você é a minha estrela mais linda no céu.

À minha orientadora prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Áurea Maia, a quem tenho grande admiração e respeito, como pessoa e profissional. Sou grata por ter a oportunidade de trabalharmos juntas, aprendi muitas coisas e realizei sonhos que só foram possíveis com sua ajuda. Obrigada por toda a paciência, pelos conselhos e por confiar em mim.

Às minha coorientadoras do LABPEMOL da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sibeles Pergher, Dr.<sup>a</sup> Lindiane Bieseki e Dr.<sup>a</sup> Marielle Melo por terem me aceitado e me acolhido no laboratório durante o meu estágio PIBIC. Obrigada pela grande contribuição no meu trabalho.

A todos os alunos pesquisadores do LABPEMOL-UFRN pelo suporte à pesquisa e também pelas análises de Fluorescência de raios-X e Difração de raios-X. Agradeço em especial à Lamara, Thaís, Thiago, Fátima e Emanuel por me receberem e me acolherem tão bem na cidade de Natal-RN. Lamara, obrigada por me acompanhar todos os dias no laboratório.

À toda a equipe dos laboratórios de Difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências-UFPA e aos técnicos responsáveis Ademir, Gisele e Renan.

Aos meus amigos da turma de Engenharia de Produção/Industrial 2015, desde a turma inicial até a final. Obrigada pelo apoio e por fazerem parte da minha história, temos muitos momentos inesquecíveis que ficarão guardados. Jhonata, obrigada por ser o melhor amigo que poderia ter, por tantas vezes acreditar e confiar em mim, por cada palavra de conforto e pelas risadas. Lívia, obrigada por estar desde sempre comigo, por me dar sempre os melhores conselhos de vida e torcer por mim.

Aos meus companheiros de turma Paulo, Rafael, Vitor, Ermeson, Leandro Paiva, Rivanildo, Reginaldo e Luís Henrique. Obrigada pelos momentos mais divertidos juntos.

Aos amigos que fiz durante tantas idas à Abaetetuba, obrigada a todos!

À minha querida amiga Denyane, que desde sempre foi minha incentivadora na graduação para participar atividades ligadas ao curso. Muito obrigada!

A todos os professores de minha vida, em especial aos da graduação, professores Harlenn, Harley, Adalberto, Márcio Wagner, Hallan Max, Sérgio Elarrat, Elaine e tantos outros. Obrigada por contribuírem de forma tão significativa na minha formação.

À minha UFPA, em nome da PROPESP por me proporcionar a realização de muitos sonhos através da bolsa de iniciação científica PIBIC durante 2 anos consecutivos, onde tive a oportunidade de adquirir experiências que levarei para a minha vida toda.

À todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta neste trabalho. Foi com muita gratidão que escrevi estas palavras!

“Nada na vida deve ser temido, apenas compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

(Marie Curie)

## RESUMO

A atividade mineralógica presente no estado do Pará possui grande importância econômica para o país. O Pará lidera a produção de caulim no Brasil, contudo neste processo de beneficiamento são gerados resíduos sólidos classificados como rejeitos. Uma das alternativas de reaproveitamento deste resíduo, constituído essencialmente por caulinita, é a síntese de zeólitas. Isto é possível devido a configuração estrutural e a composição química da caulinita ser semelhante as das zeólitas, além de se tratar de uma matéria-prima mais econômica. Este trabalho tem por objetivo produzir zeólitas a partir do resíduo caulínico oriundo de uma empresa do Baixo Tocantins, em condições de síntese estática e agitada, realizando um estudo comparativo entre os parâmetros de síntese para se obter um produto com alto valor agregado e em condições econômicas. As zeólitas foram sintetizadas empregando este resíduo como fonte principal de Si e Al e utilizando sistema de cristalização estática e agitada, este processo se dividiu em 2 etapas. Na etapa 1, o resíduo de caulim passou por um tratamento térmico a 700°C/2h para se obter metacaulim. Na etapa 2, ocorreu o processo de síntese, obtendo-se uma mistura reacional do caulim, fontes extras de silício, água e agentes mineralizantes que foram levados em diferentes composições molares para cristalização estática e sob agitação, com temperatura constante de 150°C, variando-se o tempo. Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX, MEV, EDS e FRX. Os resultados indicaram que foi possível obter zeólitas Na-P1 e Analcima em algumas séries, destacando-se a Na-P1 que foi encontrada em uma única fase nos produtos obtidos sob agitação e com maior cristalinidade. Dessa maneira, pode-se dizer que a cristalização agitada contribuiu para uma melhor formação zeolítica do produto AGT02-4h, reduzindo em 50% o tempo de cristalização e utilizando menos reagente.

**Palavras-chave:** Zeólita. Na-P1. Agitação. Resíduo de caulim. Metacaulim.

## ABSTRACT

The mineralogical activity present in the state of Pará has great economic importance for the country. Pará leads the production of kaolin in Brazil, however in this beneficiation process are generated solid waste classified as tailings. One of the alternatives for reusing this waste, consisting essentially of kaolinite, is the synthesis of zeolites. This is possible due to the structural configuration and chemical composition of kaolinite being similar to that of zeolites, as well as being a more economical raw material. This work aims to produce zeolites from kaolinitic waste from a company from Baixo Tocantins, under static and agitated synthesis conditions, performing a comparative study between the synthesis parameters to obtain a product with high added value and economic conditions. The zeolites were synthesized using this residue as the main source of Si and Al and using static and stirred crystallization system, this process was divided into 2 steps. In step 1, the kaolin waste was heat treated at 700 ° C / 2h to obtain metakaolin. In step 2, the synthesis process took place, obtaining a reaction mixture of kaolin, extra sources of silicon, water and mineralizing agents that were taken in different molar compositions for static crystallization and stirring, with constant temperature of 150°C, varying in time. The obtained products were characterized by XRD, SEM, EDS and XRF. The results indicated that it was possible to obtain Na-P1 and Analcima zeolites in some series, highlighting the Na-P1 that was found in a single phase in the products obtained under agitation and with higher crystallinity. Thus, it can be said that the agitated crystallization contributed to a better zeolitic formation of the AGT02-4h product, reducing the crystallization time by 50% and using less reagent.

**Keywords:** Zeolite. Na-P1. Stirring. Kaolin waste. Metakaolin

## LISTA DE ILUSTRAÇÃO

<b>Figura 1</b> - Formação estrutural da caulinita.....	16
<b>Figura 2</b> - Placas de caulinita pseudo-hexagonal encobrendo uma placa de quartzo .....	16
<b>Figura 3</b> - Mina de caulim RCC em Ipixuna, Pará .....	18
<b>Figura 4</b> - Mina de caulim PPSA em Ipixuna, Pará .....	18
<b>Figura 5</b> - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim.....	20
<b>Figura 6</b> - Lagoa de sedimentação de caulim próximo a uma cidade .....	21
<b>Figura 7</b> - Unidade de Construção primária de uma zeólita $[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ .....	24
<b>Figura 8</b> - Unidades Secundárias de Construção .....	25
<b>Figura 9</b> - Unidades poliédricas.....	26
<b>Figura 10</b> - Representação da cavidade $\beta$ (sodalita) formando algumas zeólitas.....	26
<b>Figura 11</b> - Estrutura da zeólita Na-P1 .....	30
<b>Figura 12</b> - Fluxograma dos processos de sínteses do trabalho.....	32
<b>Figura 13</b> - Resíduo de caulim industrial utilizado na síntese.....	33
<b>Figura 14</b> - Fontes de Silício adicionais utilizadas na síntese .....	34
<b>Figura 15</b> - Fontes de íons de compensação .....	34
<b>Figura 16</b> - Procedimento de secagem para a retirada da umidade do resíduo .....	35
<b>Figura 17</b> - Processo de calcinação do caulim.....	36
<b>Figura 18</b> - Fluxograma do processo de síntese da 1ª série experimental.....	37
<b>Figura 19</b> - Fluxograma das etapas de síntese da 2ª série experimental.....	41
<b>Figura 20</b> - Fluxograma das etapas de síntese da 3ª série experimental.....	43
<b>Figura 21</b> - Preparação da amostra para análise no difratômetro de raios-X .....	46
<b>Figura 22</b> - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS acoplado .....	47
<b>Figura 23</b> - Equipamento de Fluorescência de raios-X .....	48
<b>Figura 24</b> - Gráfico de DRX do resíduo de caulim (KC) e metacaulim (MKC).....	49
<b>Figura 25</b> - Imagens de MEV do resíduo do caulim e do metacaulim .....	50
<b>Figura 26</b> - Gráfico de DRX nas amostras EST01-6H e EST02-8H.....	51
<b>Figura 27</b> - Gráfico de DRX nas amostras EST03-8H e EST04-8H.....	51
<b>Figura 28</b> - Gráfico de DRX das amostras AGT01-4H e AGT01-6H.....	52
<b>Figura 29</b> - Gráfico de DRX das amostras AGT02-4H e AGT02-6H.....	53
<b>Figura 30</b> - Gráfico de DRX das amostras AGT03-4H e AGT03-6H.....	53
<b>Figura 31</b> - Gráfico de DRX das amostras AGT04-4H e AGT04-6H.....	54
<b>Figura 32</b> - Gráfico de DRX das amostras AGT05-4H e AGT05-8H.....	55
<b>Figura 33</b> - Imagens de MEV das zeólitas P1 e Analcima na amostra EST01-6H .....	56
<b>Figura 34</b> - Imagens de MEV da zeólita P1 nas amostras AGT01-6H(a) e AGT02-4H (b)...	56
<b>Figura 35</b> - Imagens de MEV dos cristais de P1 na amostra AGT05-4H .....	57

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição química do resíduo industrial, caulim e caulinita teórica.....	21
<b>Tabela 2</b> - Classificação dos grupos de acordo com as unidades secundárias de construção .	25
<b>Tabela 3</b> - Classificação de zeólitas através da estrutura adotada pela IZA.....	27
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros de síntese da 1ª série experimental .....	36
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros de síntese da 2ª série experimental .....	40
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros de síntese da 3ª série experimental .....	42
<b>Tabela 7</b> - Resultado da análise química EDS da caulinita e metacaulinita.....	50
<b>Tabela 8</b> - Microanálise química da composição elementar das amostras .....	57
<b>Tabela 9</b> - Índice percentual de óxidos presentes nas amostras.....	58

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>13</b>
1.1.1 Objetivo geral .....	13
1.1.2 Objetivos específicos.....	13
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 O caulim.....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Considerações iniciais .....	14
2.1.2 Constituição, estrutura do caulim e utilização .....	15
2.1.3 Reservas, processo de beneficiamento e produção .....	17
<b>2.2 Metacaulim .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Zeólitas .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Considerações iniciais .....	23
2.3.2 Estrutura e classificação .....	24
2.3.3 Propriedades e aplicações.....	27
<b>2.4 Processo de síntese .....</b>	<b>28</b>
<b>2.5 Zeólita Na-P1.....</b>	<b>30</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Materiais .....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Método .....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Tratamento do resíduo.....	34
3.2.2 Processo de síntese em sistema estático .....	36
3.2.3 Processo de síntese em sistema agitado .....	39
<b>3.3 Caracterização mineralógica .....</b>	<b>45</b>
3.3.1 Difração de raios-X .....	46
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	46
3.3.3 Fluorescência de Raios-X.....	47
<b>4 ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Materiais de partida .....</b>	<b>49</b>
4.1.1 Difração de raios-X do resíduo de caulim e metacaulim .....	49
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS do resíduo de caulim e metacaulim .....	49
<b>4.2 Zeólitas sintetizadas .....</b>	<b>50</b>
4.2.1 Difração de raios-X das zeólitas.....	50
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	55
4.2.3 Fluorescência de raios-X das zeólitas .....	57
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1 Considerações finais .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da atividade mineralógica de diversas cadeias produtivas no país e, principalmente, no estado do Pará proporciona uma vasta área de estudo acerca desses minérios. Em 2018, a indústria da mineração obteve um crescimento de 15%, em relação ao ano anterior, de participação na exportação mineral do estado. Dentre os bens minerais de maior importância para esse setor produtivo, destacam-se o minério de ferro, manganês, bauxita, níquel, caulim, ouro, alumínio, silício e ferro gusa. (SIMINERAL, 2019).

Dentro do setor mineral paraense, o caulim apresenta grande relevância, pois o estado do Pará é considerado o maior produtor de caulim no Brasil, responsável por aproximadamente 90% do beneficiamento do caulim. Segundo o último relatório disponível da *U.S Geological Survey*, o país ficou na 6ª colocação do ranking dos países produtores de caulim, com 6% da produção mundial (WEST, 2019).

O beneficiamento do caulim gera resíduos sólidos, que são classificados como rejeitos. Os resíduos são materiais resultantes dos processos de beneficiamento a que são submetidas às substâncias minerais (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2012). No processo de beneficiamento do caulim, os resíduos gerados por ano são de aproximadamente 0,5 milhões de toneladas e este é constituído essencialmente por caulinita. O principal problema desse material é sua granulometria ( $>2\mu\text{m}$ ), que é considerada fora dos padrões para a produção de papel, sendo assim considerado rejeito deste processo (MAIA, 2011).

Conforme exposta a situação do processamento de caulim, há um impasse ambiental e econômico para as empresas, pois o descarte dos resíduos sólidos necessita da construção de lagoas de sedimentação para sua armazenagem. Durante o passar do tempo, esse volume de rejeitos aumenta, exigindo um constante monitoramento e ocupação de grandes áreas para novas lagoas (SANTANA, 2010).

Dentre as alternativas encontradas pelos pesquisadores de várias áreas, o reaproveitamento do resíduo é uma opção sustentável e econômica. Isto é possível devido ao resíduo industrial ser constituído pelo próprio caulim, porém com granulometria inadequada para o processo. Contudo este material pode ser empregado como matéria-prima para diversos processos e aplicações, como produção de cerâmicas, cimentos e agregados da construção civil, pozolanas e produção de vários tipos de zeólitas. (MAIA, 2011; HILDEBRANDO; 2012).

Essa busca por materiais alternativos e de baixo custo é justificável nas últimas décadas, em que a preocupação ambiental é evidente e os processos precisam ser repensados para a utilização de menos recursos possíveis. Assim, o trabalho dos pesquisadores é propor alternativas ecologicamente sustentáveis para a minimização dos impactos ambientais e também econômicos nos diversos setores do país.

Dessa maneira, a introdução desses materiais alternativos torna a síntese de zeólitas mais econômica, e conseqüentemente gera uma possibilidade de utilização do resíduo industrial do beneficiamento de caulim, garantindo uma opção sustentável e econômica, pois o caulim apresenta  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima à desses materiais. (LUZ, 1995).

Diante disso, este trabalho visa produzir zeólitas a partir do resíduo de caulim oriundo da mineração na região do Baixo Tocantins como fonte de silício e alumínio em um estudo comparativo de síntese com cristalização estática e agitada, verificando a influência de parâmetros como o tempo, a composição molar da mistura reacional, fonte de silício (parcial) e agente direcionador de estrutura. Dessa maneira, buscando um processo de síntese dentro de condições econômicas e o desenvolvimento de um produto com alto valor agregado, contribuindo com área de alternativas para a minimização de impactos ambientais gerados pela mineração.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Sintetizar zeólitas a partir de um resíduo de caulim em sistemas de cristalização estática e agitada, comparando a obtenção dos produtos nesses sistemas, como também analisando os aspectos técnicos e econômicos da síntese para agregar valor a um produto final.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Comparar os produtos resultantes sob cristalização estática e dinâmica para a verificação de mudanças significativas na formação estrutural;
- Verificar a introdução de reagentes alternativos para o processo de síntese (sílica aerosil ou silicato de sódio e hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio) para estudo dessas variações;
- Estudar a obtenção de zeólitas utilizando relação molar de mistura  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$  e  $5$ ;
- Avaliar as alternativas de produção de materiais otimizados e econômicos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção aborda sobre alguns conceitos relevantes acerca da pesquisa, bem como sobre o argilomineral empregado na síntese, as zeólitas e seus processos de síntese. Investigou-se sobre o que os pesquisadores desta área estão realizando e suas descobertas para auxiliar na compreensão deste trabalho.

### 2.1 O caulim

#### 2.1.1 Considerações iniciais

Os termos *kaolin* e *kaolinite* originaram-se em uma localidade da província Jiangxi, chamada de “*Kau-ling*” (colina alta), hoje República Popular da China. No século XVIII, os missionários e europeus faziam referência a uma argila branca obtida naquele local, os chineses utilizavam como matéria-prima para produzir porcelana (LUZ; DAMASCENO, 1993. p. 3).

Segundo Mártires (2010) há muitos séculos o caulim foi utilizado industrialmente na produção de cerâmicos e porcelanas. A partir da década de 1920, iniciou-se a aplicação do caulim na indústria do papel, anteriormente utilizada na indústria da borracha. Dessa forma o caulim passou a ser aplicado em plásticos, pesticidas, rações, produtos alimentícios e farmacêuticos, fertilizantes etc.

O caulim é uma argila plástica macia e branca, tendo como principal constituinte um mineral de silicatos de alumínio hidratados, a caulinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  e é formado pela alteração de feldspato e moscovita (MURRAY, 2002). Segundo Ross e Kerr (1930) denomina-se caulim a rocha composta essencialmente pela argila que apresenta baixo teor de ferro e geralmente cor branca ou quase branca. A caulinita geralmente é o argilomineral que caracteriza este caulim e se encontram outros compostos denominados impurezas ou materiais que são absorvidos.

A argila do caulim, comumente mencionado como *China Clay*, é constituída por 10 a 95% de caulinita, e em geral contém mais de 85% deste mineral. O caulim comumente é composto por outros minerais além da caulinita como o quartzo, mica, feldspatos, ilita, montmorilonita (esmectita), ilmenita, anatásio, hematita, bauxita, zircão, rutilo, cianita, silimanita, grafite, atapulgita e haloisita (ADAMIS; WILLIANS, 2005). O termo caulim pode se referir tanto a rocha que contém caulinita quanto o produto obtido pelo beneficiamento. (GRIM, 1953).

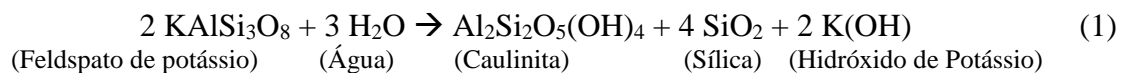
Este mineral industrial apresenta algumas características especiais, além de apresentar coloração branca, é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, apresenta ótimo poder de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixa condutividade de calor e eletricidade e possui baixo custo em relação à maioria dos materiais concorrentes (MURRAY, 1986).

Os depósitos de caulim podem ser classificados como primários ou secundários. Os depósitos primários resultam do intemperismo residual ou alteração hidrotérmica nas rochas, e os secundários de origem sedimentar. O caulim é considerado um mineral industrial importante, utilizado em muitas aplicações industriais (MURRAY, 2002).

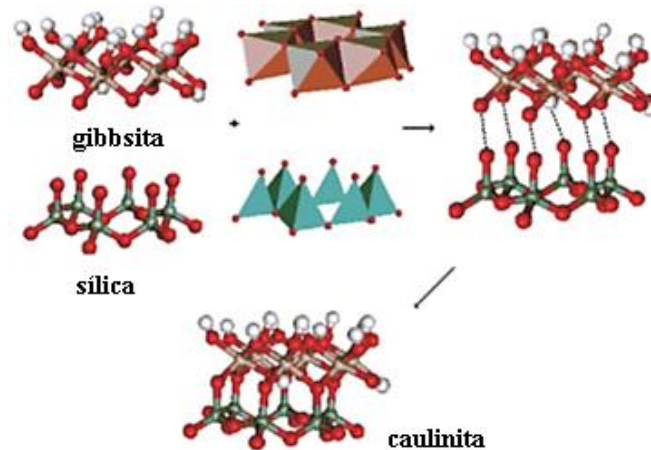
### 2.1.2 Constituição, estrutura do caulim e utilização

Caulins são silicatos de alumínio hidratados, e sua composição química é de aproximadamente  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e contém outros elementos como impureza. A caulinita, é o mineral predominante nos caulins e é definida com um silicato hidratado de alumínio, expressada pela fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (GRIM, 1953).

O caulim é formado pelo grupo de argilominerais caulinita, além da caulinita, haloisita, nacrita e diquita, e apresentam composição química uniforme: 46,54%  $\text{SiO}_2$ , 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esse grupo de minerais é tipicamente formado em três meios: intemperismo, alterações hidrotermais e rochas sedimentares. O desenvolvimento desses argilominerais podem ser associados a outros minerais como o feldspato, muscovita e quartzo. A transformação de feldspato de potássio em minerais do grupo caulim ocorre de acordo com a equação (1) (CRUZ, 1980).

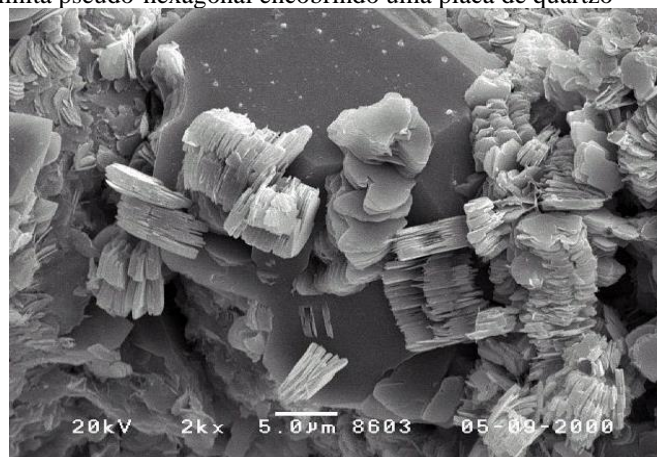


A formação da caulinita pode ser expressada pela deposição de 2 moles de gibbsita  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$  sobre 2 moles de sílica  $[\text{SiO}_2]$ , mantendo uma estrutura do tipo 1:1 (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). A Figura 1 ilustra o processo de montagem estrutural ideal da caulinita.

**Figura 1** - Formação estrutural da caulinita

**Fonte:** Adaptado de Gardolinski, Martins Filho e Wypych (2003).

A estrutura da gibbsita apresenta átomos de alumínio que se encontram posicionados nos centros dos octaedros e, nos vértices, estão posicionados os grupos de hidroxila. Somente  $2/3$  dos octaedros são ocupados e os octaedros são ligados pelas arestas, o que caracteriza a caulinita como dioctaédrica (GRIM, 1953; SANTOS, 1989). Na estrutura da sílica, os átomos de silício se posicionam nos centros dos tetraedros, onde os seus vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Essa coordenação dos tetraedros cria um buraco na região da lamela que expõe a hidroxila interna para circunstanciais reações (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003). A Figura 2 mostra a imagem da morfologia típica da caulinita.

**Figura 2** - Placas de caulinita pseudo-hexagonal encobrindo uma placa de quartzo

**Fonte:** Mineralogy Database. Disponível em: <[www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)>.

O caulim é considerado um bem mineral versátil e que apresenta um vasto campo de aplicações na indústria. (AMPIAM, 1979). As aplicações industriais mais importantes são na indústria do papel, tintas, refratários, borracha, plástico, cerâmica, cosméticos, fibra de vidro e concreto (LUZ; DAMASCENO, 1993; LUZ; LINS, 2008).

Dentre as suas principais utilizações na indústria, a do papel se destaca, pois consome 47% da produção mundial, sendo 33% para cobertura ou revestimento (*coating*) e 14% para carga (*filling*) de papel. (BARATA; DAL MOLIN, 2002). A indústria do papel requer especificações mais rígidas quanto as características do caulim a ser utilizado, como a sua granulometria, alvura e viscosidade. Já para a indústria do cimento, essas especificações são mais flexíveis, o aspecto mais relevante para esta é a sua composição química. O setor industrial da cerâmica avalia a plasticidade, cor, ponto de vitrificação (PCE) retração linear e resistência mecânica à deformação (MURRAY, 1986).

### 2.1.3 Reservas, processo de beneficiamento e produção

As reservas mundiais de caulim são abundantes e distribuídas geograficamente de forma ampla. Existem quatro países que detém 95% dessas reservas mundiais e chegam a 15 bilhões de toneladas, são estes: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (%). No Brasil, o total da reserva nacional (medida + indicada + inferida) corresponde a um total de 24,5 bilhões de toneladas, onde 9,4 bilhões são medidas. Essas reservas brasileiras se destacam devido ao altíssimo nível de alvura e pureza, por isso são reconhecidas pela sua qualidade a nível internacional, principalmente para a indústria do papel. Dentre os estados brasileiros que possuem os maiores depósitos deste mineral, destacam-se o Pará (56%), Amazonas (41%) e Amapá (2%). Esses depósitos são caracterizados como caulim do tipo sedimentar, por isso apresentam propriedades para usos industriais (MÁRTIRES, 2010; IBRAM, 2012).

O caulim da Amazônia apresenta grande potencial na indústria. Murray (2002) retrata um cenário em que a Amazônia poderia liderar as exportações do caulim, neste século. Essa possibilidade se deve ao fato de a Amazônia brasileira possuir a 2ª maior reserva mundial e ainda se estima que essas reservas giram em torno de 15 bilhões de toneladas, a maior parte delas presente no estado do Amazonas (2,7 bilhões t), o qual ainda não foi devidamente explorado (BRASIL, 2010).

Segundo a *U.S Geological Survey*, o Brasil ocupou a 6ª colocação no *ranking* da produção mundial de caulim em 2018, com 6% de participação de um total de 37 milhões de toneladas (USGS, 2019). Uma empresa localizada no estado do Pará possui participação em 71% da produção de caulim no Brasil e possui a maior planta de beneficiamento do mundo, contando com suas duas minas de exploração localizadas em Ipixuna – PA, sua planta industrial e porto privativo, ambos localizados em Barcarena – PA (BRASIL, 2019). As Figuras 3 e 4 mostram imagens dessas jazidas.

**Figura 3** - Mina de caulim RCC em Ipixuna, Pará



**Fonte:** Disponível em <<http://redesfiepa.org.br>>.

**Figura 4** - Mina de caulim PPSA em Ipixuna, Pará



**Fonte:** Disponível em <<http://www.imerysnopara.com.br>>.

Murray (1986) e Prasad *et al.* (1991) explicam que a maioria das minas de caulim do mundo realizam a extração do minério por meio de lavra a céu aberto, pois os custos de produção e as condições de mecânica de rochas desfavoráveis na maioria dos caulim, tornam o método de lavra subterrânea proibitivo, devido a questões econômicas. Geralmente, os caulins se encontram associados a diversas impurezas em seu estado natural, normalmente não atendendo as especificações do mercado. Dessa maneira, é necessário realizar um processo de beneficiamento desse material, garantindo assim a sua adequação para a indústria (YOON; SHI, 1986; PRASAD *et al.*, 1991).

O processo via seca é o mais simples e somente é realizado quando o caulim apresenta as especificações de alvura e granulometria adequadas, além de possuírem baixo teor de impurezas. Este processo consiste na britagem ou fragmentação do caulim bruto abaixo de 2,54 cm, em seguida é conduzido para a secagem em secadores rotativos. Após a secagem, o caulim é pulverizado em moinho de rolo e suas partículas são classificadas por tamanho, por meio de flotação com ar (*air flotation*), assim as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador. Contudo, dificilmente o caulim será encontrado em boas condições para o uso, logo o beneficiamento deve ser realizado via úmida (LUZ; LINS, 2008).

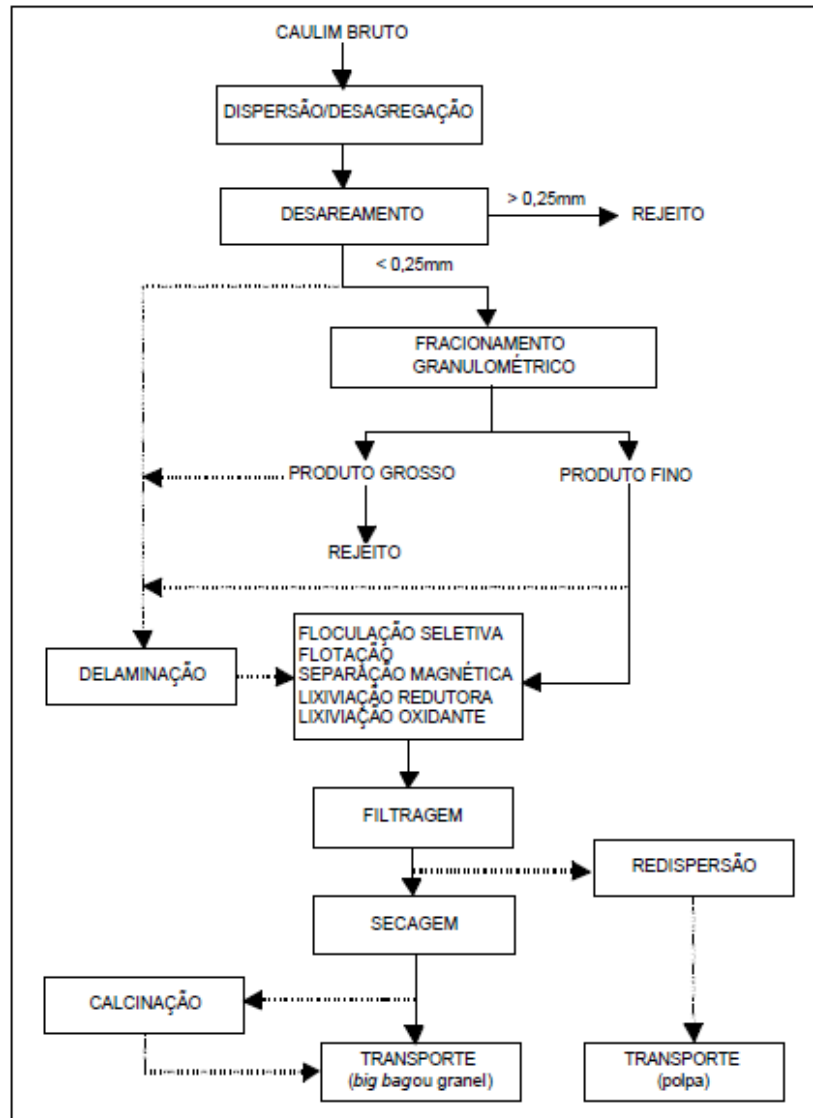
Luz *et al.* (1995) e Monte *et al.* (2001) descrevem as etapas do beneficiamento via úmida ilustrado na Figura 5. Primeiramente, na dispersão o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis denominados *blungers*, são adicionados água, dispersantes químicos e reagentes reguladores de pH. Em seguida, a polpa do caulim é levada para o desareamento, esta etapa visa eliminar impurezas com granulometria maior do que 0,25 mm (quartzo, mica, óxidos de ferro e titânio) ou densidade maior que a do caulim, utilizando tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras. A etapa fracionamento granulométrico consiste na separação por tamanho de partículas utilizando a ação da gravidade (sedimentação) ou campo centrífugo (centrífuga), é realizada para que o material não apresente variações excessivas quanto a sua distribuição granulométrica. Para o caulim apresentar elevada alvura, é necessário remover impurezas que prejudicam a cor branca como, anatásio, pirita, hematita, rutilo e a mica utilizando separação magnética.

Ainda assim em muitos casos, faz-se necessário a remoção de impurezas por meio de floculação seletiva e/ou alveamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) das frações não-magnéticas (LUZ; MIDDEA, 2004). Para a remoção das impurezas solubilizadas no alveamento químico, acontece o bombeamento da polpa para filtros do tipo prensa ou de tambor, assim parte da água é removida do caulim, juntamente com as impurezas. Após a filtragem, é realizado um processo de secagem em secadores rotativos ou esteiras, removendo a maior parte da umidade do produto final. Conforme mostra a Figura 5, o produto final pode ser obtido em forma de polpa, a granel ou em *big bags*.

Alguns processos especiais presentes no fluxo do beneficiamento são utilizados para tratamento específicos do caulim. Como a delaminação que consiste no deslocamento das partículas lamelares apresentada pela caulinita por atrito entre materiais duros, para isso utiliza-se um moinho com intensa agitação dos agregados de caulim, melhorando a capacidade de cobertura para revestimento em papéis de baixa gramatura. A calcinação visa obter um caulim

com maior resistência, opacidade e alvura por meio de tratamentos térmicos entre 650 e 1050°C que removem grupos de hidroxilas estruturais e água na forma de vapor. (CARVALHO, 1996; LUZ; LINS, 2008).

**Figura 5** - Fluxograma do processo de beneficiamento do caulim



Fonte: Monte *et al.* (2001).

O beneficiamento de caulim, como em vários outros processos minerais, necessita de tratamentos físico-químicos com a finalidade de eliminação de impurezas para que o produto final cumpra com especificações técnicas para o qual será utilizado (SANTANA, 2010). Contudo, este gera rejeitos, que são resíduos sólidos provenientes do processo em que as substâncias minerais são submetidas (SILVA; VIANA; CAVALCANTE, 2012). Têm-se dois tipos de rejeitos principais resultantes deste processos: um que se constitui em um material grosso basicamente sob a forma de quartzo, correspondendo a 10% da produção bruta, que retorna à mina e outro rejeito mais fino, formado por uma suspensão aquosa volumosa,

constituída essencialmente de caulinita, proveniente em grande parte das centrífugas, o qual corresponde a aproximadamente 26% em relação ao caulim processado, que são armazenadas em lagoas de sedimentação (MAIA *et. al.*, 2007). Este último é configurado como um problema econômico e ambiental, o resíduo não é tóxico, porém sua disposição em lagoas de sedimentação exige o desmatamento de grandes áreas para suas construções (BARATA; DAL MOLIN, 2002). Estima-se que a quantidade de resíduos caulíníticos depositados são maiores que 10 milhões de toneladas (BARATA; ANGÉLICA, 2012). A Figura 6 mostra a imagem de uma lagoa de sedimentação.

**Figura 6** - Lagoa de sedimentação de caulim próximo a uma cidade



Fonte: Disponível em: <<http://oglobo.globo.com>>.

A composição química do resíduo de caulim dessa região (Capim), bem como do próprio caulim extraído desta mina, é muito aproximado da composição de óxidos da caulinita teórica, conforme a Tabela 1.

**Tabela 1** - Composição química do resíduo industrial, caulim e caulinita teórica

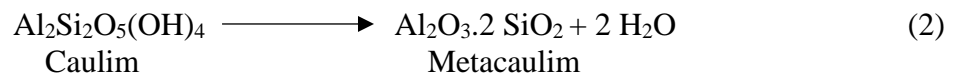
<b>Óxidos (%)</b>	<b>Resíduo de caulim (KC)</b>	<b>Caulim da região (KC)</b>	<b>Caulinita Teórica</b>
SiO <sub>2</sub>	46,50	43,16	46,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,40	39,04	39,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	1,29	-
TiO <sub>2</sub>	0,96	1,26	-
CaO	-	<0,01	-
MgO	-	0,01	-
Na <sub>2</sub> O	-	0,13	-
K <sub>2</sub> O	0,10	0,01	-
PF	13,60	14,41	13,96
<b>Total</b>	<b>100,25</b>	<b>99,34</b>	<b>100</b>

Fonte: Maia, Angélica e Neves (2008).

Este resíduo pode ser facilmente empregado em aplicações, como a síntese de zeólitas, devido ao fato de a caulinita apresentar uma relação Si/Al próxima e uma configuração estrutural semelhante à das zeólitas. (MAIA, 2007; MAIA, 2011; MAIA *et al.*, 2014; SILVA FILHO, 2014).

## 2.2 Metacaulim

O metacaulim é o material resultante de um processo de ativação térmica do caulim, mais especificamente da caulinita presente neste. Para ocorrer a ativação da argila, e assim possibilitar o seu uso na síntese, necessita-se realizar a conversão de caulim em metacaulim (representado pela equação 2) por meio da calcinação entre temperaturas que variam de 450°C a 900°C, a fim de romper a estrutura cristalina para a formação de um material amorfo. (LOIOLA, 2012).



Ross e Kerr (1930) expõem por meio de seus experimentos que até cerca de 400 °C há pouca perda de água. Na temperatura entre 400 °C e 525 °C inicia a maior parte da desidratação, variando 2 e 3% de retirada de água em 525 °C, em que essa umidade começa a ser perdida gradualmente. A partir de 750 °C e 800 °C, essa desidratação é completada. Existem variações de temperaturas de entre as caulinitas que podem ser explicadas pelas variações de tamanhos das partículas; variações de cristalinidade, uma vez que um material perde hidroxilas mais facilmente.

Portanto, esse processo de ativação térmica pode ocorrer de 500°C a 800°C, variando de acordo com a cristalinidade. Neste processo acontece a liberação de hidroxilas da sua estrutura, levando a desidratação e tornando o material amorfo, devido a essa desorganização estrutural (GRIM, 1953).

Maia (2011) realizou um estudo com resíduos sólidos de caulim, constituídos por caulinita, provenientes da mineração da região do Capim, no estado do Pará. A autora verificou que a temperatura ideal para a ativação térmica (calcinação) para a caulinita dessa região é de 700 °C.

## 2.3 Zeólitas

### 2.3.1 Considerações iniciais

Em 1756, a primeira observação sobre zeólita foi realizada pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronsted, o qual observou que um mineral rico em silicato não-identificado (estilbita) fundia em chama. Esse resultado o levou a denominar minerais que se comportavam dessa maneira de zeólitas, advindo do grego *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra) ou seja, significa “pedra que ferve”. A partir de então, mais de 40 zeólitas naturais foram descobertas (DAVIS; LOBO, 1992).

Way e Thompson em 1850, investigaram alguns tipos de solos com propriedades de troca iônica através da retenção de sais de amônia, Breck confirmou que esse fenômeno aconteceu devido a presença dos silicatos hidratados de alumínio. Em 1925, Weighel e Steinhoff relataram o primeiro efeito de peneira molecular por meio da zeólita Chabazita, em que a mesma selecionava moléculas menores para absorver. Mais tarde, em 1932 McBain denominou o termo peneira molecular para definir materiais sólidos porosos para que atuam como peneiras em escala molecular. A partir de então, os pesquisadores descreveram os fenômenos de adsorção, troca iônica, seletividade molecular e as propriedades estruturais das zeólitas, bem como as suas sínteses. (FLANIGEN, 1991; LUZ, 1995).

Uma definição clássica de zeólitas proposta por Breck (1974), estabelece que se tratam de silicatos de alumínio hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (Na, K, Mg, Ca, Ba, Sr) que possui uma estrutura tetraédrica, representada pela fórmula química:



Em que  $n$  corresponde a valência do cátion  $M$ ,  $x$  é igual ou maior que 2 e  $y$  representa a quantidade de moléculas de água existentes na estrutura.

Luz (1995) define as zeólitas como aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$ , que se interligam e formam estruturas que apresentam canais e cavidades interconectadas onde se encontram íons de compensação moléculas de água e sais. Essa estrutura permite uma transferência de matéria entre seus espaços intracristalinos.

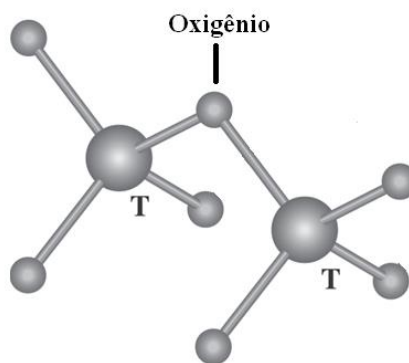
A definição de zeólita atualizada pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association*, estabelece que toda substância cristalina que apresenta estrutura

característica composta por um arcabouço de tetraedros conectados, com 4 átomos de oxigênio envolvendo um cátion. O arcabouço contém cavidades abertas, em forma de gaiolas e canais, ocupados por moléculas de água e cátions trocáveis. Esses canais possuem dimensões uniformes que permitem a passagem de elementos selecionados. (RESENDE; MONTE; PAIVA, 2008).

### 2.3.2 Estrutura e classificação

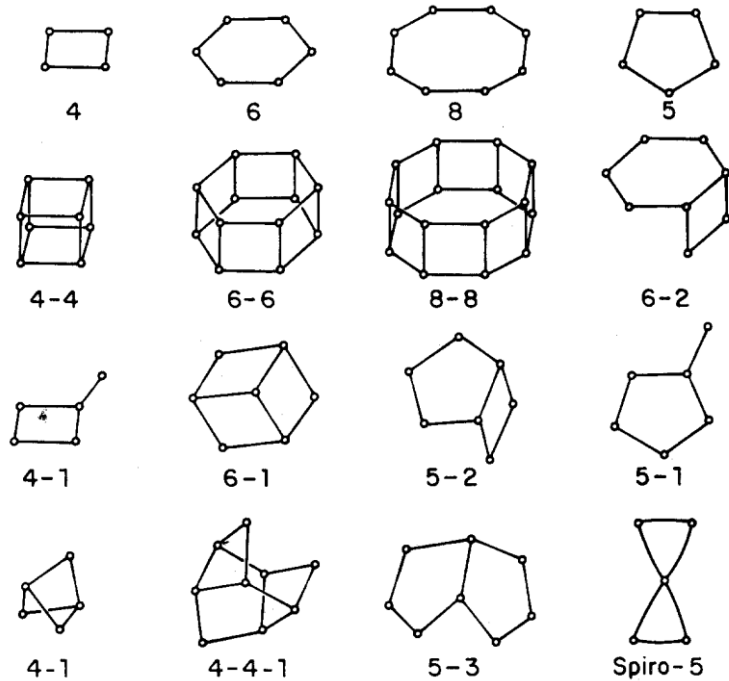
As zeólitas possuem arranjo estrutural composto por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , que se encontram ligados através de átomos de oxigênio. Alguns átomos de silício localizados em posições diferentes podem ser substituídos por alumínio devido à similaridade de seus tamanhos atômicos. A composição relativa de silício e alumínio (Si/Al) determina a estrutura tridimensional de aluminossilicato na maioria das zeólitas. (JEWUR, 1985). A Figura 7 ilustra a união desses tetraedros.

**Figura 7** - Unidade de Construção primária de uma zeólita  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  e  $[\text{AlO}_4]^{-5}$



**Fonte:** Braga e Morgon (2007).

Essas unidades tetraédricas se agrupam em unidades secundárias de construção (*Secondary Building Units – SBU*) de no máximo 16 tetraedros formando anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), conforme ilustrado na Figura 8. As zeólitas apresentam diversas estruturas e por isso criou-se uma forma de descrição e classificação estrutural através das unidades de construção secundárias. As SBUs são unidades teóricas encontradas utilizadas para descrever a estrutura. (LUZ, 1995; BRAGA; MORGON, 2007).

**Figura 8** - Unidades Secundárias de Construção

Fonte: Meier e Olson (1992).

Breck (1974) classificou as zeólitas em 7 grupos a partir da complexidade das suas SBUs, conforme a Tabela 2.

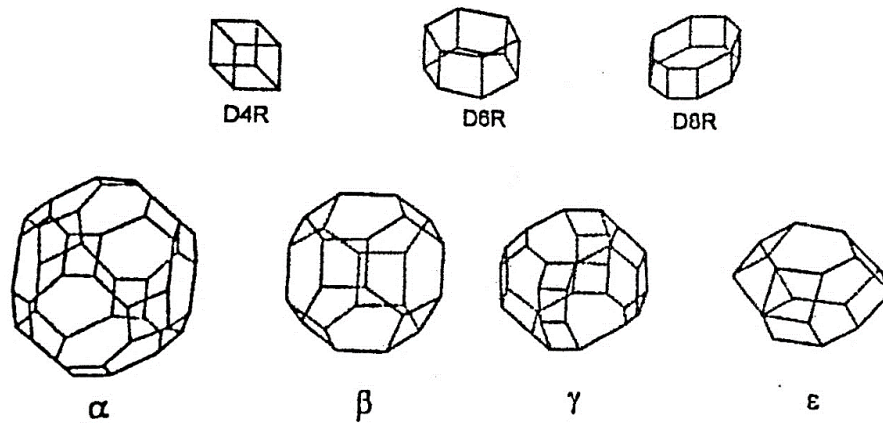
**Tabela 2** - Classificação dos grupos de acordo com as unidades secundárias de construção

Grupo	Unidade de Construção Secundária (SBU)	Exemplo
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, offretita, hidroxissodalita
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 <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ]	Natrolita, thomsonita
6	Complexa 5-1 [T <sub>8</sub> O <sub>16</sub> ]	Mordenita, epistilbita
7	Complexa 4-4-1 [T <sub>10</sub> O <sub>20</sub> ]	Heulandita, stilbita

Fonte: Clifton (1987).

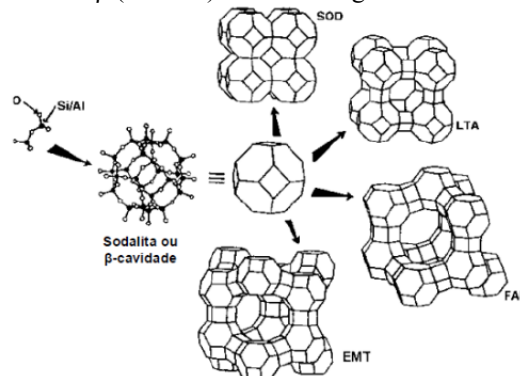
As SBUs, por sua vez podem se combinar e construir “unidades terciárias” complexas, denominados poliedros, mais conhecidos como cavidades (*cages*). Geralmente, essas famílias são representadas por letras gregas, como mostra a Figura 9 e formam as estruturas zeolíticas (Figura 10).

**Figura 9** - Unidades poliédricas



Fonte: Breck (1974).

**Figura 10** - Representação da cavidade β (sodalita) formando algumas zeólitas



SOD: zeólita sodalita; LTA: zeólita A; FAU: zeólita X ou Y; EMT: zeólita faujasita hexagonal.

Fonte: Payra e Dutta (2003).

Existe ainda a classificação recomendada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e adotada pela IZA (*International Zeolites Association*) que utiliza um código de três letras para identificar as estruturas cristalinas, independente da sua composição química. Por exemplo, a zeólita sintética Na-P1 e a zeólita Analcima possuem os códigos, GIS e ANA, respectivamente. (BAERLOCHER; McCUSKER; OLSON, 2007).

**Tabela 3** - Classificação de zeólitas através da estrutura adotada pela IZA

Nome	Código	Sistema de poros	Dimensão dos poros (Å)
Chabazita	CHA	8	3,8x3,8
Erionita	ERI	8	3,6x5,1
Faujasita	FAU	12	7,4
Gismondina	GIS	8	3,1x4,5; 2,8x4,8
Gmelinita	GME	12;8	7,0; 3,6x3,9
Linde Type A	LTA	8	4,1
ZSM-5	MFI	10	5,4x5,6; 5,1x5,5
Mordenita	MOR	12;8	6,5x7,0; 2,6x5,7
Offretita	OFF	12;8	6,7x6,8; 3,6x4,9
Stilbita	STI	10;8	4,7x5,0; 2,7x5,6

Fonte: Hildebrando (2012).

### 2.3.3 Propriedades e aplicações

A estrutura diferenciada das zeólitas proporcionam propriedades de grande importância para processos industriais, tais como: elevado grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios; estrutura cristalina estável; troca iônica; canais uniformes em seus cristais; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores; e propriedades catalíticas. (LUZ, 1995).

Mumpton (1999) elenca algumas propriedades específicas das zeólitas, como:

Adsorção, troca catiônica, desidratação e reidratação e propriedades em catálise, que contribuem diretamente ao seu uso em cimento pozolânico; agregados leves; secagem de gases ácidos; separação de oxigênio do ar; remoção de  $\text{NH}_3$  de água potável e águas residuais municipais; na extração de Cs (Césio) e Sr (Estrôncio) de resíduos nucleares e mitigação de precipitação radioativa; como suplementos alimentares para melhorar a produção animal; no solo para melhorar as capacidades de troca catiônica (CTC) e capacidade de absorção de água; como substrato zeopônico sem solo para estufas e missões espaciais; na desodorização de lixo de animais, celeiros, cinzeiros, geladeiras e calçados esportivos; na remoção de nitrogênio amoniacal da solução salina; soluções de hemodiálise; e como bactericidas, inseticidas e antiácidos para pessoas e animais.

As zeólitas vêm sendo utilizadas em várias aplicações devido as suas propriedades e estrutura. A seguir, Resende, Monte e Paiva (2008) apresentam algumas delas:

- Área ambiental: Recuperação de águas e solos contaminadas por metais pesados e combustíveis;
- Condicionadores de solo: Podem reter água e armazenar nutrientes para serem liberados gradualmente, além de facilitar a aeração do solo;
- Fertilizantes: Podem ser utilizados como cargas de nutrientes;

- Tratamento de águas poluída: Removem contaminantes sólidos de águas, atuando como um filtro;
- Controlador de odor: As zeólitas capturam compostos nitrogenados e previne odores em ambientes de criação de animais, por exemplo.
- Nutrição animal: O uso de zeólitas incorporadas na alimentação animal proporciona uma melhor conversão alimentar, como o crescimento e ganhos de peso;
- Filtragem de ar: Separam gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfúrico;
- Aquicultura: São efetivas na remoção de amônia presentes em aquários e tanques criatórios de peixes;
- Construção civil: utilizadas na indústria do cimento como pozolanas e na produção de agregados leves.

As zeólitas têm sido aplicadas principalmente em processos de adsorção por serem denominadas como ‘peneiras moleculares’, devido sua estrutura cristalina apresentar poros e cavidades com dimensões uniformes (CORIOLANO *et al.*, 2015).

Elas também apresentam alta capacidade de troca catiônica devido ao desequilíbrio das cargas em sua estrutura, a qual atrai o cátion mais próximo para manter a sua neutralidade estrutural (MENDONÇA, 2005).

O uso de zeólitas como catalisadores na indústria petroquímica também exerce um papel ambiental, pois elas são utilizadas para transformar um hidrocarboneto em refino de petróleo. (GUISNET; RIBEIRO 2004).

## **2.4 Processo de síntese**

As zeólitas podem ser sintetizadas em sistemas aquosos que contenham os componentes químicos suficientes, assim como a composição do produto que se deseja obter, formando uma mistura reacional, a qual será mantida durante um período de tempo, a uma temperatura e pressão constante (MAIA, 2007).

Breck (1974) sugere algumas condições para a obtenção de zeólitas como: materiais de partida reativos (géis precipitados ou sólidos amorfos); introdução de uma base forte para a elevação do pH; baixas temperaturas e pressão de vapor saturado; e Elevação do grau de saturação do gel para a nucleação de vários cristais.

A produção de zeólitas comerciais, geralmente ocorre a partir de dois processos básicos, da formação e cristalização de um gel de aluminossilicatos e da cristalização de um caulim calcinado (LUZ, 1995; SNIART, 1988).

As condições para as sínteses de zeólitas são, geralmente, em meios hidrotermais, que consistem no processo de cristalização do composto através de uma substância amorfa e sob agentes mineralizantes. O método mais convencional para a síntese parte-se de uma fonte de silicato e aluminato, e uma fonte de cátions sendo introduzidos em forma de base, contribuindo para a formação de íons de compensação das zeólitas (VIEIRA *et al.*, 2012).

Segundo Cejka *et al.* (2007) alguns fatores influenciam na formação de fases zeolíticas específicas, os quais são enfatizados pelo autor: o tempo, pois influencia no aumento dos cristais; a temperatura, a qual deve ser mantida dentro de uma faixa específica para ocorrer a nucleação e o crescimento de cristais; a alcalinidade, que afeta a solubilidade das fontes de aluminossilicatos; e relação Si/Al, em que impacta na composição da e na estrutura da zeólita requerida.

Cundy e Cox (2005) apresentam o processo típico de síntese hidrotermal para a obtenção de zeólitas:

- Reagentes amorfos introduzidos como fonte de Si e Al são misturados com uma fonte de cátions em meio básico (elevado pH) e um solvente;
- A mistura reacional é aquecida, geralmente em temperaturas acima de 100°C são utilizadas autoclaves;
- Após a elevação da temperatura, os reagentes permanecem amorfos durante um certo tempo;
- Passado o período de indução, as zeólitas com estrutura cristalina podem ser detectadas;
- Gradualmente, todos os materiais amorfos se transformam em uma massa igual aos de cristais de zeólitas que são percebidos na filtragem, lavagem e secagem.

A estabilidade térmica desses materiais está diretamente ligada à proporção Si/Al, por isso a estabilidade das zeólitas naturais são, geralmente, inferiores às das sintéticas. Devido a isso, as zeólitas naturais vêm sendo substituídas pelas sintéticas que apresentam maior estabilidade térmica (JEWUR, 1985).

Muitas zeólitas podem ser produzidas com SiO<sub>2</sub> maior ou menor que a sua análoga natural. O aumento de SiO<sub>2</sub> proporciona uma maior estabilidade hidrotérmica, atividade

catalítica de ácidos fortes e maior hidrofobia, como adsorventes. Em contrapartida, a sua diminuição fornece maior capacidade de troca de cátions e adsorção de moléculas polares. O controle do processo influencia na otimização da produção da zeólita para determinada aplicação (SHERMAN, 1999).

Luz (1995) relata que devido a existência de vários depósitos de caulim no país, este material se torna uma alternativa econômica para a síntese de zeólitas, devido a presença de sílica e alumina próxima a das zeólitas. Além de que também acaba se tornando uma opção sustentável para o reaproveitamento de resíduos sólidos gerados pelo beneficiamento de caulim, já que o rejeito industrial se trata do próprio caulim.

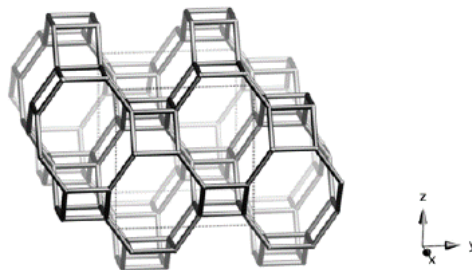
Com isso, a escolha do tipo de zeólita a ser produzida a partir de um resíduo relaciona-se com sua composição, pois quanto mais próxima à relação Si/Al de ambos, menos tratamento para a remoção de compostos indesejáveis ou adição de reagentes será necessário. (BIESEKI *et al.*, 2013).

## 2.5 Zeólita Na-P1

O "grupo de zeólitas P" é definido como um grupo composto por membros que possuem uma estrutura de aluminossilicatos ligados de maneira idêntica à da zeólita cúbica Na-P. (TAYLOR; ROY, 1964).

A zeólita Na-P1 pertence a uma família de estruturas do tipo GIS (Gismondine), que apresentam célula unitária monocíclica com um sistema tridimensional de canais de 8 anéis e as suas aberturas de canais variam entre 3 a 4 Å. Devido a essa característica estrutural de poros pequenos, sua aplicação mais comum é na adsorção. (MORAIS *et al.*, 2011). A figura 11 ilustra a estrutura do tipo GIS.

**Figura 11** - Estrutura da zeólita Na-P1



**Fonte:** Baerlocher, McCusker e Olson (2007).

Segundo a receita padrão estabelecida pela *Synthesis Commission of the International Zeolites Association*, as zeólitas do tipo P são sintetizadas a partir de caulinita, fluoreto de sódio

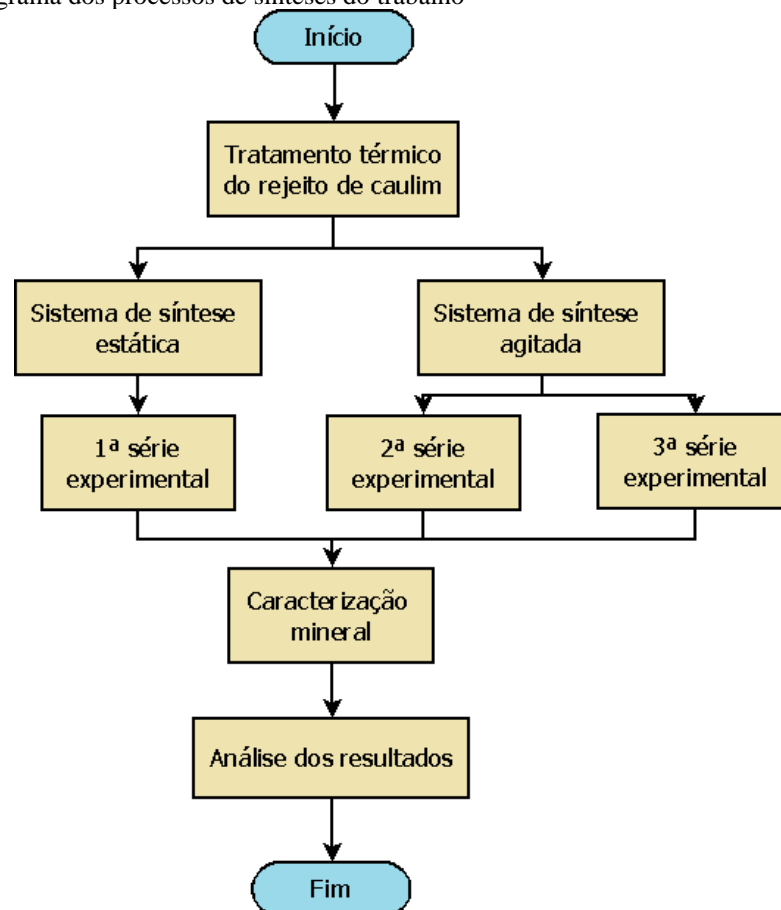
e água, na seguinte composição:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2,2  $\text{SiO}_2$  : 5,28 NaF : 105,6  $\text{H}_2\text{O}$ . As suas condições de cristalização são em temperaturas de 85°C durante 60 dias sem agitação. (MINTOVA; BARRIER, 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados dois tipos de síntese para obtenção de zeólitas: em sistema estático e agitado. O processo de síntese em sistema estático aconteceu no Laboratório de Química Experimental da Universidade Federal do Pará, campus Abaetetuba. E em sistema agitado no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, campus Natal.

Durante todos experimentos, a temperatura de cristalização se manteve constante a 150°C, variando-se parâmetros como composição molar da mistura reacional, tempo de cristalização, tipo de agente mineralizante/direcionador e tipo de fonte de silício. A figura 12 ilustra a metodologia de síntese deste trabalho.

**Figura 12** - Fluxograma dos processos de sínteses do trabalho



**Fonte:** Autora (2019).

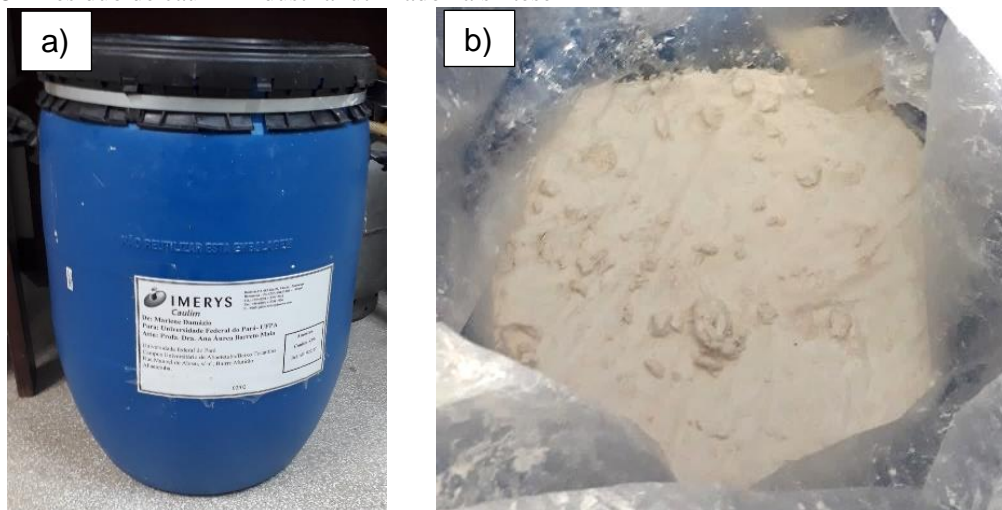
### 3.1 Materiais

Para a realização dos processos de síntese, necessita-se de alguns materiais que possuem funções específicas na reação de formação da zeólita. A seguir, essa relação de materiais empregados é apresentada.

#### a) Fonte principal de aluminossilicato:

O resíduo do caulim (46,50%  $\text{SiO}_2$ ; 38,40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), oriundo de uma empresa de beneficiamento de caulim localizada no município de Barcarena-PA, foi cedido para o Laboratório de Química da UFPA. O resíduo *in natura* se encontra em meio aquoso e é composto essencialmente por caulinita e apresenta relação Si (Silício) e Al (Alumínio) aproximadamente igual 1, ideal para a síntese de zeólitas (MAIA, 2007); (Figura 13).

**Figura 13** - Resíduo de caulim industrial utilizado na síntese



a) Galão de resíduo de caulim doado pela empresa; b) Resíduo de caulim úmido constituído por caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

**Fonte:** Autora (2019).

#### b) Fonte adicional de Sílica

Foram utilizados dois tipos de reagentes como fonte extra de Si, o Metasilicato de sódio penta hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e a Sílica Aerosil<sup>®</sup> ( $\text{SiO}_2$ ) para a formação materiais zeolíticos com composição Si/Al maiores do que 1. (Figura 14)

**Figura 14** - Fontes de Silício adicionais utilizadas na síntese



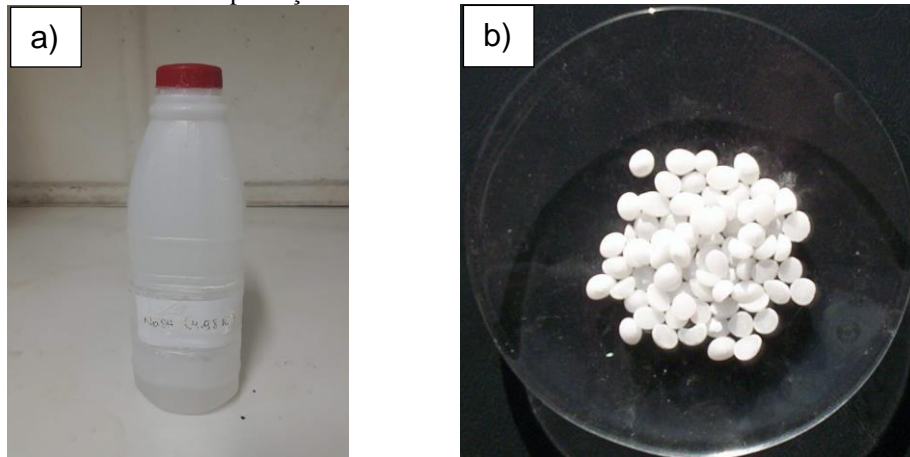
a) Sílica aerossil (100%  $\text{SiO}_2$ ); b) Silicato de sódio (28,3%  $\text{SiO}_2$ ; 29,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 42,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Fonte:** Autora (2019).

c) Agentes mineralizantes e direcionadores:

O Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e Hidróxido de Potássio ( $\text{KOH}$ ) foram introduzidos como agentes direcionadores de estrutura, fontes de cátions de compensação do tipo Na (Sódio) ou K (Potássio), respectivamente. Além disso, atuaram como agentes mineralizantes  $\text{OH}^-$  para a formação das estruturas zeolíticas. Somente o  $\text{NaOH}$  foi adicionado em forma de solução, esta base foi preparada a 5M (Figura 15).

**Figura 15** - Fontes de íons de compensação



a) Base de  $\text{NaOH}$  a 5 mols; b)  $\text{KOH}$  em pérolas.

**Fonte:** Autora (2019).

## 3.2 Método

### 3.2.1 Tratamento do resíduo

O resíduo caulínico cedido foi retirado dos galões *in natura* e passou primeiramente por uma secagem a  $100^\circ\text{C}$  por 6h em estufa para a retirada do excesso de água presente no material (Figura 16a e b). Após a retirada dessa umidade, o resíduo foi pulverizado em gral de

ágata para desagregação das partículas e assim se tornar um material em pó com granulometria adequada (Figura 16c). Dessa maneira, o material foi armazenado em vasilhas plásticas para a próxima etapa do processo (Figura 16d e e).

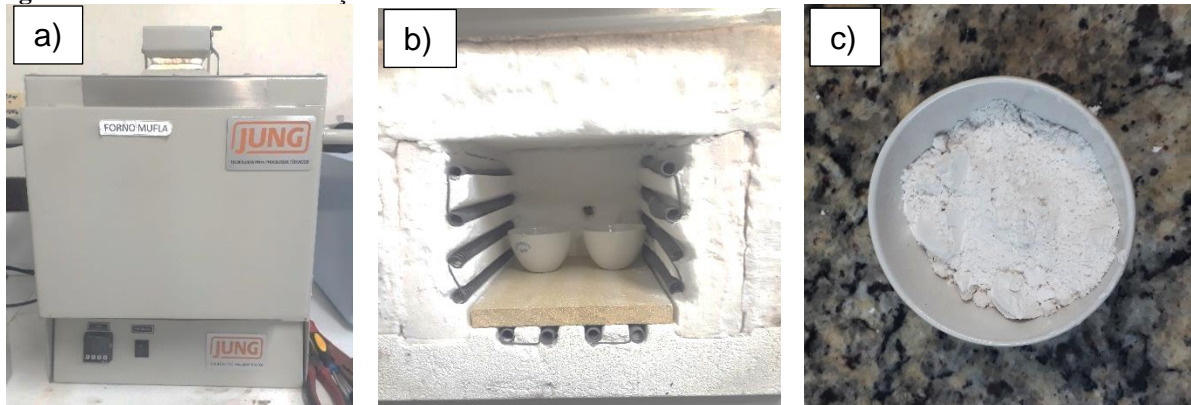
**Figura 16** - Procedimento de secagem para a retirada da umidade do resíduo



a) Resíduo de caulim úmido em um recipiente de porcelana; b) Secagem na estufa; c) Pulverização em gral de ágata; d) e e) Resíduo armazenado em uma vasilha plástica.

**Fonte:** Autora (2019).

Em seguida, o resíduo de caulim passou por seu tratamento térmico em forno tipo mufla a 700°C por 2h (Figura 17) para que a estrutura cristalina organizada da caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), constituinte principal do resíduo, se torne completamente amorfa, um material não cristalino. Esse tratamento térmico é chamado de calcinação, e consiste na desidroxilação da caulinita, removendo a água presente e a liberando em forma de vapor (ver tópico 2.2). Dessa maneira, a caulinita passa a ser denominada metacaulinita ou metacaulim ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Esse procedimento é necessário para que o material seja empregado nesta síntese, pois dessa forma ele se torna mais reativo e facilita a formação de um novo material.

**Figura 17** - Processo de calcinação do caulim

a) Forno tipo mufla; b) Resíduo de caulim no forno; c) Metacaulim após o tratamento térmico.

**Fonte:** Autora (2019).

Por fim, após a calcinação, o material foi levado para ser caracterizado por meio de técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

### 3.2.2 Processo de síntese em sistema estático

- Primeira série experimental

O processo de síntese estática ocorreu da seguinte forma: a mistura reacional contendo o metacaulim, silicato de sódio, hidróxido de sódio e água foi adicionada em autoclaves revestidas internamente com Teflon (politetrafluoretileno) em variadas proporções, para o estudo de alguns parâmetros como a composição molar de reagentes e o tempo de cristalização. A cristalização ocorreu em estufa estática em diferentes tempos e a mistura de reação continha variadas proporções de reagentes, em relação ao metacaulim (MKC). Conseqüentemente, variando a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 3$ , a Tabela 4 apresenta os parâmetros estudados em cada experimento.

**Tabela 4** - Parâmetros de síntese da 1ª série experimental

<b>Materiais</b>	<b>Exp. 1</b>	<b>Exp. 2</b>	<b>Exp. 3</b>	<b>Exp. 4</b>
MKC, H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *	1:12,74:0,83	1:12,74:0,83	1:12,74:0,64	1:12,74:0,54
NaOH **	0,25	0,13	0,25	0,25
Tempo (h)	6	8	8	8
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	2,83	2,67
Nomenclatura	EST01-6H	EST02-8H	EST03-8H	EST04-8H

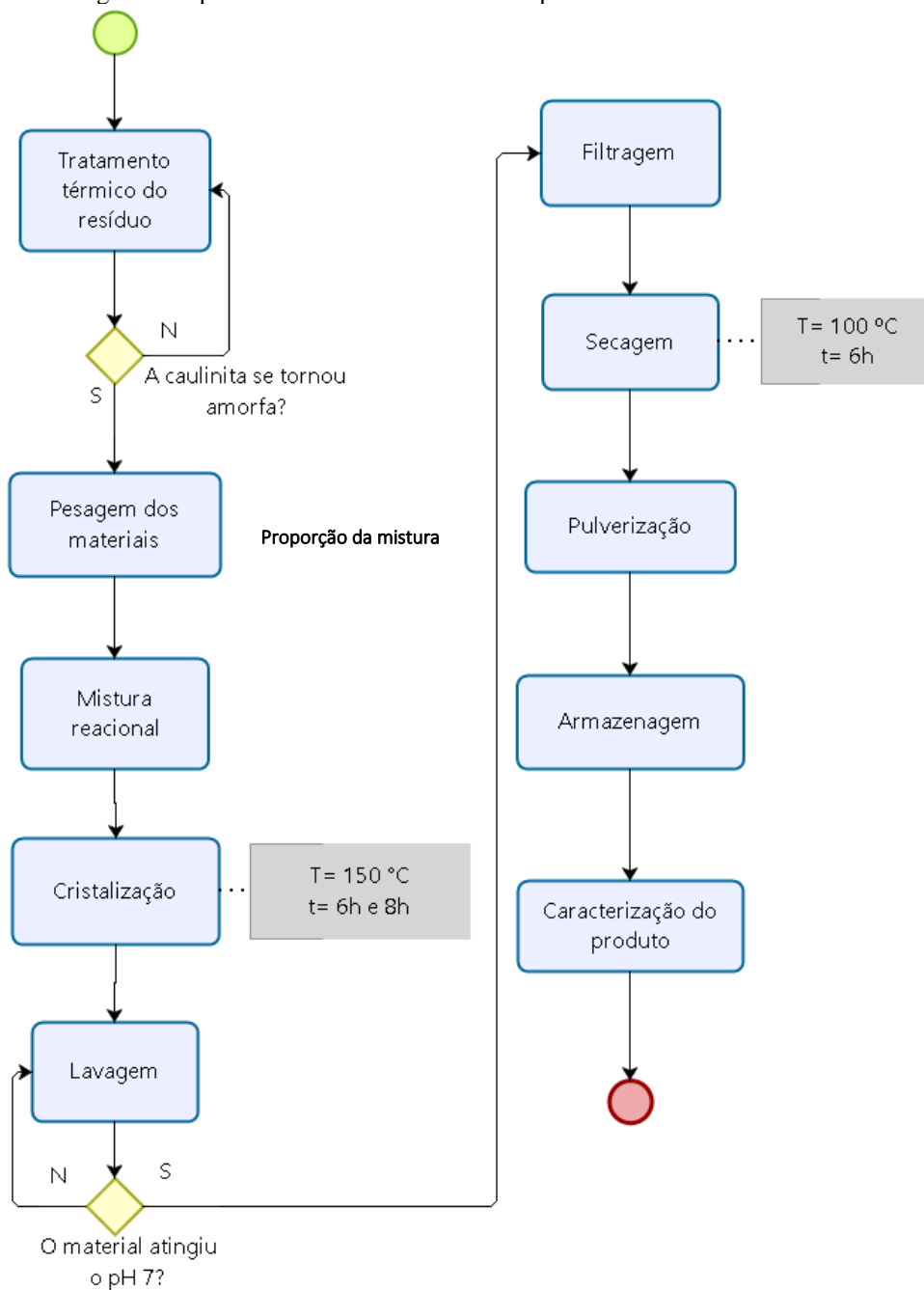
\* Metacaulim, água e silicato de sódio

\*\* Hidróxido de sódio

**Fonte:** Autora (2019).




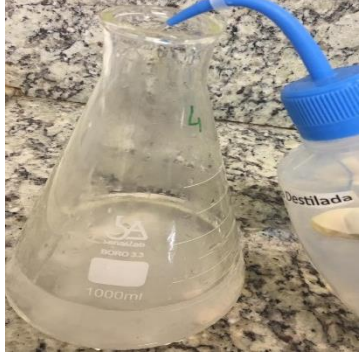
O fluxograma da Figura 18 ilustra a sequência das etapas de síntese e o Quadro 1 apresenta com detalhes o Procedimento Operacional Padrão (POP) estabelecido para este processo em estático.





**Figura 18** -Fluxograma do processo de síntese da 1ª série experimental



**Fonte:** Autora (2019).

**Quadro 1** – Procedimento operacional padrão seguido na síntese em sistema estático

Etapa	Procedimento operacional	Ilustração
Pesagem	Utilizar a balança analítica para a pesagem de cada item (metacaulim, silicato de sódio, NaOH e água) em gramas de acordo com a composição molar da mistura reacional.	
Mistura reacional	Adicionar todos os itens da mistura em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com tubos de Teflon® (politetrafluoretileno) e vedar.	
Cristalização	Inserir as autoclaves na estufa estática à uma temperatura de 150°C durante um tempo de 6h a 8h.	
Lavagem	Abrir as autoclaves e transferir o conteúdo do copo interno para vidraria tipo Erlenmeyer de 500 mL, adicionar água destilada, esperar o material sedimentar ao fundo e verificar o pH da amostra. Esse procedimento é repetido até atingir o potencial hidrogeniônico igual a 7 (neutro).	

Filtragem	Transferir a amostra lavada para outra vidraria acoplada com funil revestido com papel filtro e realizar a filtragem do material, separando-o da água.	
Secagem	Levar os papéis filtros portando as amostras em vidros de relógios para a secagem em estufa a uma temperatura de 100°C durante 4h.	
Pulverização	Adicionar a amostra em almofariz (gral) de ágata para redução à pó das partículas grosseiras presentes devido ao processo de síntese.	
Armazenagem	Acondicionar as amostras em seus respectivos recipientes e nomear da seguinte forma: inserir o código EST (estático)+Nº do experimento+Tempo de cristalização (h). Ex: EST01-6H (Estático+Experimento 01+6 horas de síntese).	

**Fonte:** Autora (2019).

### 3.2.3 Processo de síntese em sistema agitado

- Segunda série experimental

Nesta série, a proporção de materiais utilizados na síntese anterior, em sistema estático, foi mantida para fins de comparação, possibilitando estudar a formação de fases nos materiais

em novas condições de cristalização com sistema de agitação, conforme é descrito na Tabela 5. Dessa maneira, somente os tempos de cristalização foi alterado para 4h e 6h em todos os experimentos.

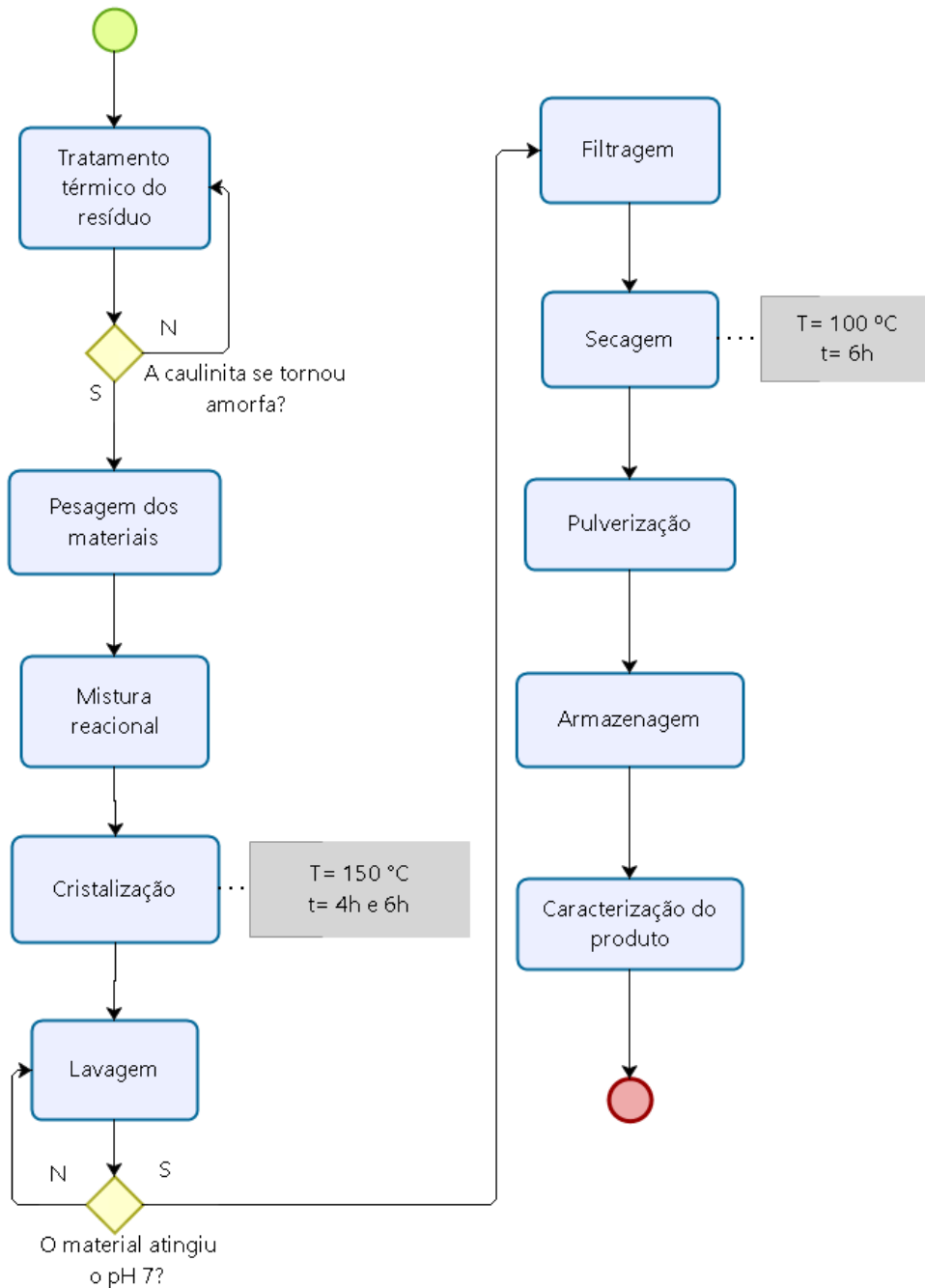
**Tabela 5** – Parâmetros de síntese da 2ª série experimental

<b>Materiais</b>	<b>Exp. 1</b>	<b>Exp. 2</b>	<b>Exp. 3</b>	<b>Exp. 4</b>
MKC, H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> *	1:12,74:0,83	1:12,74:0,83	1:12,74:0,64	1:12,74:0,54
NaOH **	0,25	0,13	0,25	0,25
Tempo (h)	4 e 6	4 e 6	4 e 6	4 e 6
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	2,83	2,67
Nomenclatura	AGT01-4H	AGT02-4H	AGT03-4H	AGT04-4H
	AGT01-6H	AGT02-6H	AGT03-6H	AGT04-6H

**Fonte:** Autora (2019).

O procedimento operacional padrão seguido foi o mesmo da 1ª série experimental, contudo sob agitação. Portanto, o fluxograma é mostrado na Figura 19 para melhor entendimento.

**Figura 19** - Fluxograma das etapas de síntese da 2ª série experimental



**Fonte:** Autora (2019).

- Terceira série experimental

A terceira série experimental foi realizada utilizando menor volume de água, com cristalização agitada, além de variar alguns parâmetros de estudo como: o tempo de síntese e aumento da composição  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ . As especificações dos parâmetros desta síntese são apresentadas na Tabela 6, como pode ser observado que o direcionador NaOH foi substituído pelo KOH nos dois experimentos. No experimento 06, decidiu-se utilizar Sílica aerosil (100%

SiO<sub>2</sub>) como fonte extra de Sílica, para estudar o comportamento da reação. Como este composto não possui teor de sódio necessário para a formação de zeólitas, foi necessário introduzir uma fonte de Na por meio da base NaOH.

**Tabela 6** - Parâmetros de síntese da 3ª série experimental

<b>Materiais</b>	<b>Exp. 05</b>		<b>Exp. 06</b>	
MKC, H <sub>2</sub> O e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ou SiO <sub>2</sub> *	1:4,6:2,35	1:4,6:2,35	1:5,6:2,35	1:5,6:2,35
KOH** e NaOH	0,19:0	0,19:0	0,19:0,46	0,19:0,46
Tempo (h)	4	8	4	8
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5
Nomenclatura	AGT05-4h	AGT05-8h	AGT06-4h	AGT06-8h

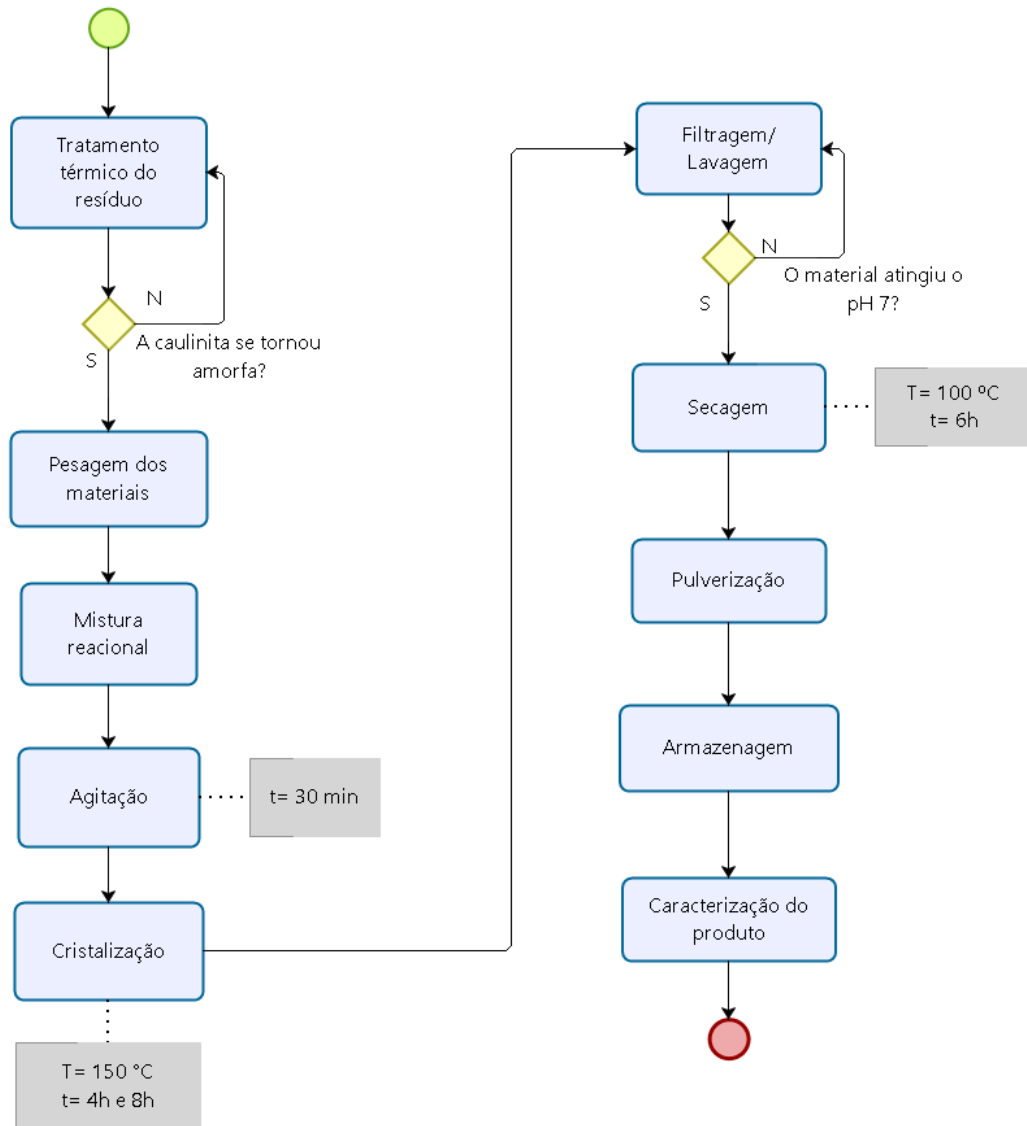
\* SiO<sub>2</sub> – Sílica aerosil

\*\* KOH – Hidróxido de potássio

**Fonte:** Autora (2019).


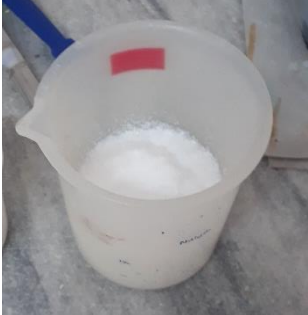



Devido à mudança de síntese, o procedimento operacional para a produção de zeólitas foi modificado, elaborando-se um novo procedimento de padronização de síntese ilustrado no fluxograma da Figura 20 e descrito no POP (procedimento operacional padrão), apresentado no Quadro 2.





**Figura 20** – Fluxograma das etapas de síntese da 3ª série experimental



**Fonte:** Autora (2019).

**Quadro 2** – Procedimento operacional padrão da 2ª série experimental com agitação

Etapa	Procedimento operacional	Ilustração
Pesagem	Utilizar a balança analítica para a pesagem de cada item (metacaulim, silicato de sódio, KOH e água) em gramas de acordo com a composição molar da mistura reacional.	
Mistura reacional	Adicionar todos os itens da mistura em um béquer plástico.	
Agitação da mistura (magnética e/ou mecânica)	Levar a mistura para um agitador magnético para sua dissolução durante 30 minutos a 200rpm (rotações por minuto). Caso o gel de síntese esteja consistente, utiliza-se a agitador mecânico a 150 rpm durante 30 minutos para a homogeneização.	
Autoclavagem	Adicionar a mistura em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente com tubos de Teflon® (politetrafluoretileno) e vedar.	
Cristalização	Inserir as autoclaves na estufa giratória à uma temperatura de 150°C a 60 rpm durante um tempo de 4h a 8h.	

Filtragem/Lavagem	Abrir as autoclaves e transferir o conteúdo do copo interno para um funil de Büchner coberto com papel filtro, acoplado a uma vidraria tipo Kitassato de 500 mL, conectada a uma bomba de vácuo para a separação da mistura heterogênea (zeólita + água alcalina). Adicionar água destilada e verificar o pH da amostra. Esse procedimento é repetido até atingir o potencial hidrogeniônico igual a 7 (neutro).	
Secagem	Levar os papéis filtros portando as amostras em vidros de relógios para a secagem em estufa a uma temperatura de 100°C durante aproximadamente 6h.	
Pulverização	Adicionar a amostra em almofariz (gral) de ágata para redução à pó das partículas grosseiras presentes devido ao processo de síntese.	
Armazenagem	Acondicionar as amostras em seus respectivos recipientes e nomear da seguinte forma: inserir o código AGT (agitado)+Nº do experimento +Tempo de cristalização em horas. Ex: AGT01-4H (Agitado+ Experimento 01+4 horas de síntese).	

Fonte: Autora (2019).

### 3.3 Caracterização mineralógica

Todos os produtos obtidos nas sínteses e os materiais de partida passaram por caracterização mineralógica para que seus aspectos mais relevantes quanto estrutura,

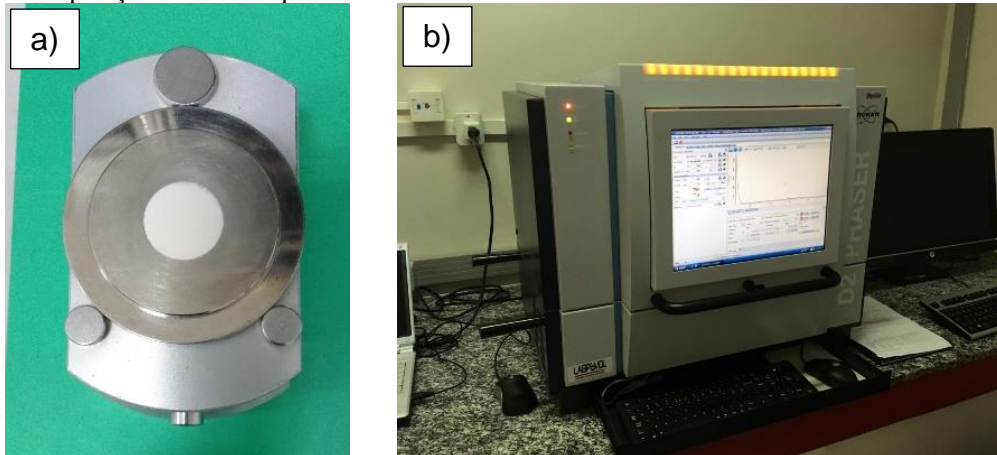
morfologia e composição química sejam analisados. As técnicas utilizadas foram a Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS).

### 3.3.1 Difração de raios-X

As amostras de zeólitas e o material de partida, caulim e metacaulim, foram caracterizados por meio de técnicas de DRX no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

Para a preparação, o produto foi acondicionado em discos metálicos por meio de um suporte com travas para fixação do disco, assim cada disco foi preenchido totalmente por cada amostra. Uma tampa circular é encaixada no disco e gira-se 180° para desencaixar do suporte e assim ser levado para ser processado no equipamento. A análise de raios-X foi realizada em um difratômetro do tipo Bruker D2Phaser com detector Lnxeye e radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ) com filtro de níquel (Ni), corrente de 10mA e voltagem de 30kV. A aquisição dos dados foi gerada por meio do *software X'pert High Score*, e assim identificada as fases cristalinas presentes. (Figura 21).

**Figura 21** - Preparação da amostra para análise no difratômetro de raios-X



a) Amostra preparada no disco metálico para análise; b) Difratômetro de raios-X.

**Fonte:** Autora (2019).

### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das amostras dos produtos obtidos e dos materiais de partida foram realizadas de forma integrada no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA.

A preparação para essa análise consistiu na fixação de partículas das amostras em suportes metálicos “stubs” que foram levados para um metalizador de ouro da marca Emitech K550X e posteriormente, para a obtenção das imagens e identificação dos elementos utilizando um equipamento de MEV Zeiss modelo LEO-1430 com EDS IXRF modelo Sirius-SD acoplado (Figura 22). As condições de operação foram, corrente do feixe de elétrons =  $90\mu\text{A}$ , voltagem de aceleração constante = 20kV, distância de trabalho = 15 mm, tempo de contagem para análise de elementos = 30 s.

**Figura 22** - Imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS acoplado



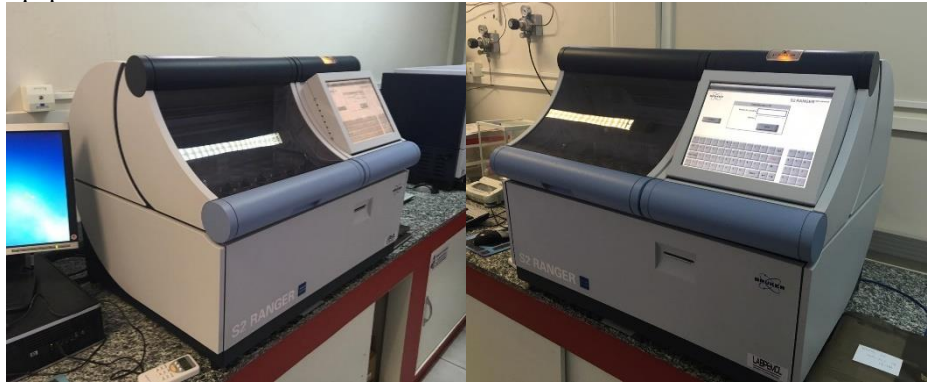
**Fonte:** Autora (2019).

### 3.3.3 Fluorescência de Raios-X

As amostras, após sua cominuição, foram prensadas manualmente de forma homogênea em pastilhas para a leitura da composição química no equipamento. Esta análise consiste na obtenção da intensidade de energia dos raios-X emitidos pelos elementos presentes no material. (BRISOLA; 2008).

A caracterização por Fluorescência de Raios-X foi realizada no LABPEMOL do Instituto de Química da UFRN. O equipamento utilizado foi o Bruker S2 Ranger utilizando radiação Pd ou Ag com potência máxima de 50 W, voltagem 50kV, corrente = 2mA e XFlash® Silicon Drift Detector (Figura 23).

**Figura 23** - Equipamento de Fluorescência de raios-X



**Fonte:** Autora (2019).

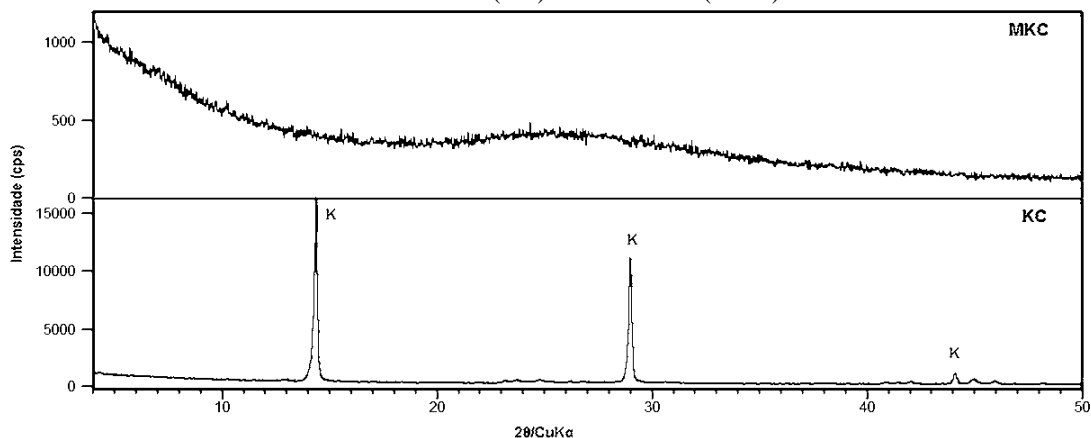
## 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 Materiais de partida

#### 4.1.1 Difração de raios-X do resíduo de caulim e metacaulim

De acordo com o resultado da caracterização da estrutura cristalina dos materiais de partida e por meio da Difração de raios-X (DRX), o caulim e o metacaulim, obtiveram resultados satisfatórios. Como pode ser observado na Figura 24, o resíduo de caulim (KC) utilizado como principal fonte de Si e Al para a síntese, é constituído essencialmente por caulinita, comprovada pelos altos picos de cristalinidade. Essa alta intensidade dos picos da caulinita mostra que o material cristalino apresenta um elevado grau de ordem estrutural. A estrutura do metacaulim (MKC), também apresentada na Figura 24, que passou por ativação térmica a 700°C/2h, transformou-se totalmente em um material amorfo. Isso pode ser verificado pela elevação do *background* e eliminação dos picos de cristalinidade do material.

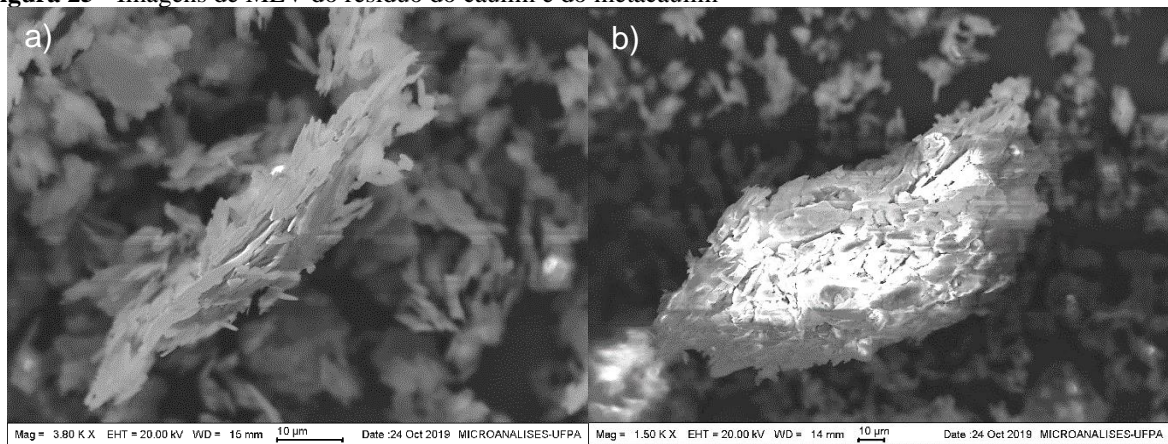
**Figura 24** – Gráfico de DRX do resíduo de caulim (KC) e metacaulim (MKC)



(K) – caulinita

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS do resíduo de caulim e metacaulim

As imagens da morfologia das amostras de caulim e metacaulim, obtidas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, são exibidas na Figura 25a. Pode-se verificar que o resíduo de caulim apresenta partículas aglomeradas, como podem ser observadas no empilhamento de placas ou lamelas hexagonais (SILVA, 2001; LUZ *et al.*, 2008). Ainda na Figura 25b, as imagens de MEV do resíduo após a calcinação a 700°C/2h, o metacaulim, tem sua morfologia pseudo-hexagonal mantida.

**Figura 25** - Imagens de MEV do resíduo do caulim e do metacaulim

a) Cristal de caulinita presente no resíduo de caulim; b) partícula presente no metacaulim;

Conforme descrito na metodologia, a Espectroscopia de Energia Dispersiva foi realizada de forma integrada à Microscopia Eletrônica de Varredura. O resultado desta microanálise química nos cristais de cada amostra é apresentado na Tabela 7, indicando que a caulinita presente no resíduo de caulim e após o tratamento térmico, apresenta alto teor de Si e Al.

**Tabela 7** - Resultado da análise química EDS da caulinita e metacaulinita

<b>Composição elementar (%)</b>	<b>Resíduo de caulim (KC)</b>	<b>Metacaulim (MKC)</b>
O	57,84	52,63
Na	0,09	0,11
Al	20,49	22,79
Si	21,59	24,46
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

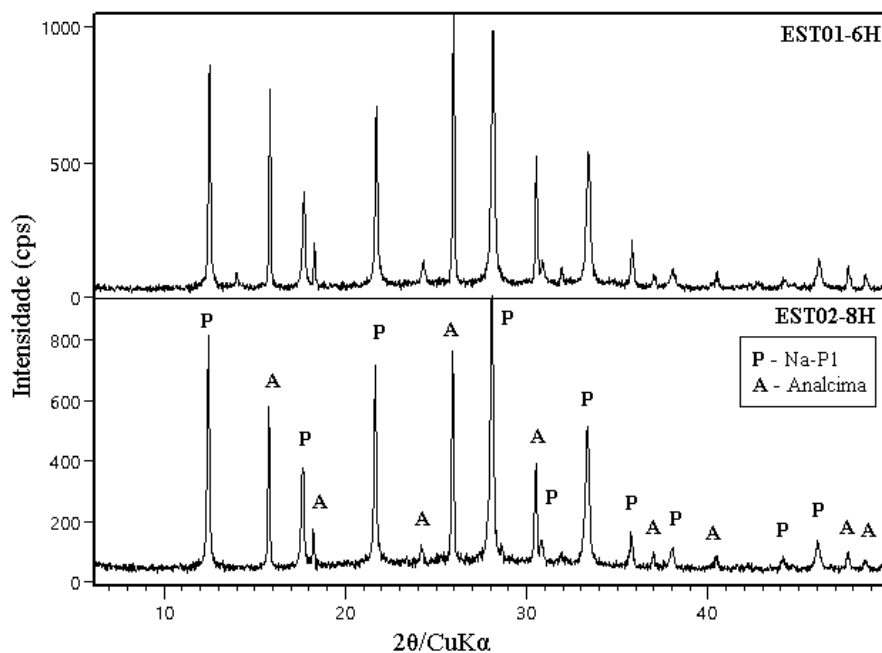
## 4.2 Zeólitas sintetizadas

### 4.2.1 Difração de raios-X das zeólitas

- Primeira série experimental estática

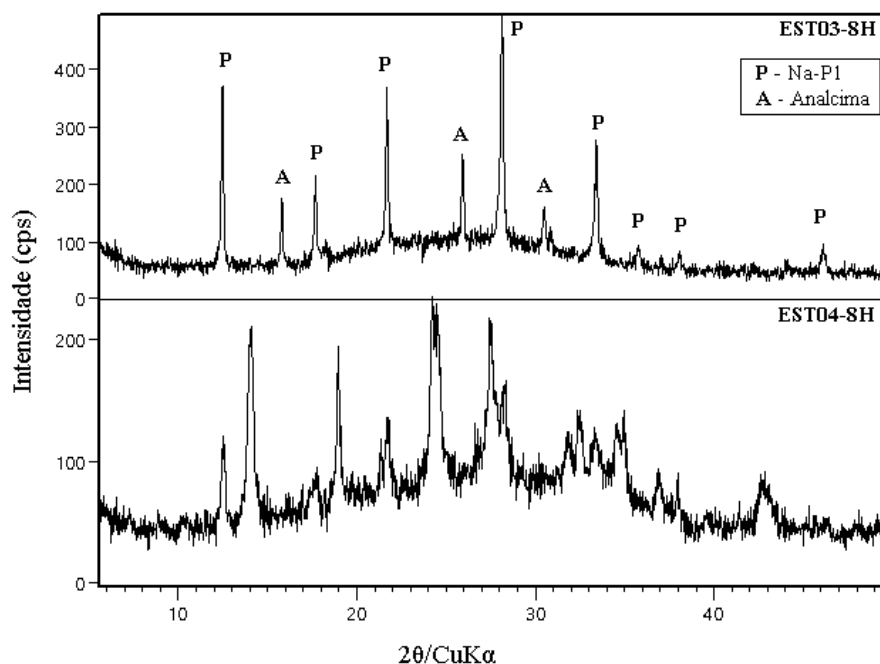
Os gráficos da difração de raios-X na Figura 26 dos produtos EST01-6H e EST02-8H apontam a presença de duas fases zeolíticas, a Analcima e a Na-P1. Entretanto, existem diferenças entre as intensidades dos picos de cristalinidade, diminuindo na amostra EST02-8H. A fase Na-P1 é mais evidente na amostra EST01-6H, com 53% de cristalinidade. Assim, o aumento do tempo de síntese não contribuiu para a produção de um produto mais cristalino.

**Figura 26** - Gráfico de DRX nas amostras EST01-6H e EST02-8H



Nos experimentos EST03-8H e EST04-8H, a mistura dessas duas fases, Na-P1 e Analcima, ainda é observada como mostra a Figura 27, porém ambas apresentam um grau de ordem estrutural menor em relação às amostras anteriores. Isto se deve ao fato da menor concentração do teor de sílica introduzido na preparação, ou seja, a redução da fonte extra de Silício (o silicato de sódio), influenciou na diminuição da cristalinidade estrutural do material.

**Figura 27** - Gráfico de DRX nas amostras EST03-8H e EST04-8H

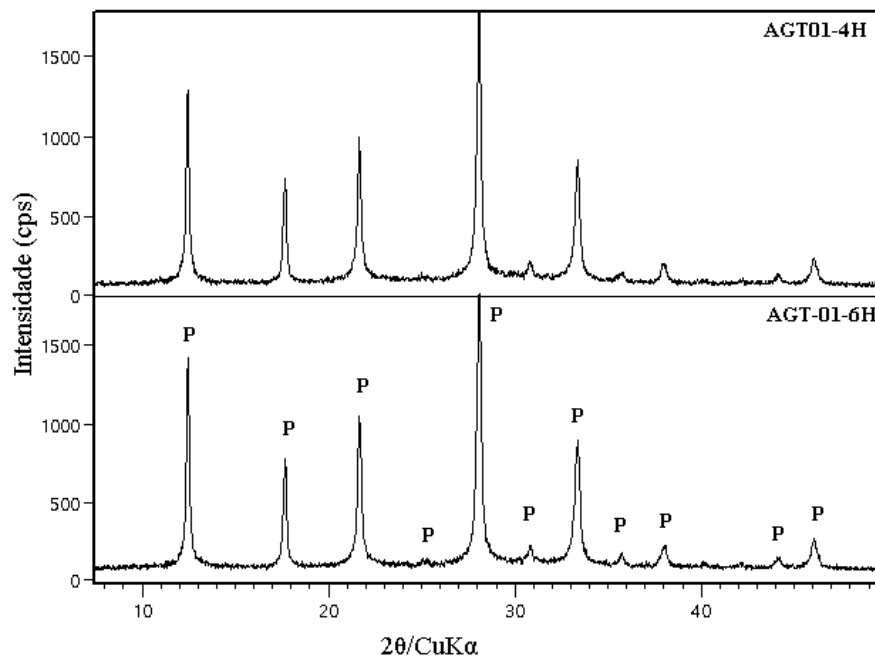


- Segunda série experimental com agitação

Os resultados da DRX de todos os produtos desta série experimental sob agitação apresentaram uma única fase de zeólita, a Na-P1, havendo algumas variações de formação e intensidade da ordem estrutural.

A Figura 28 apresenta os resultados dos experimentos AGT01-4H e AGT01-6H, é possível verificar que a formação cristalina de Na-P1(P) com alta intensidade são aproximadas nos dois tempos de síntese, logo não houveram mudanças significativas entre 4h e 6h.

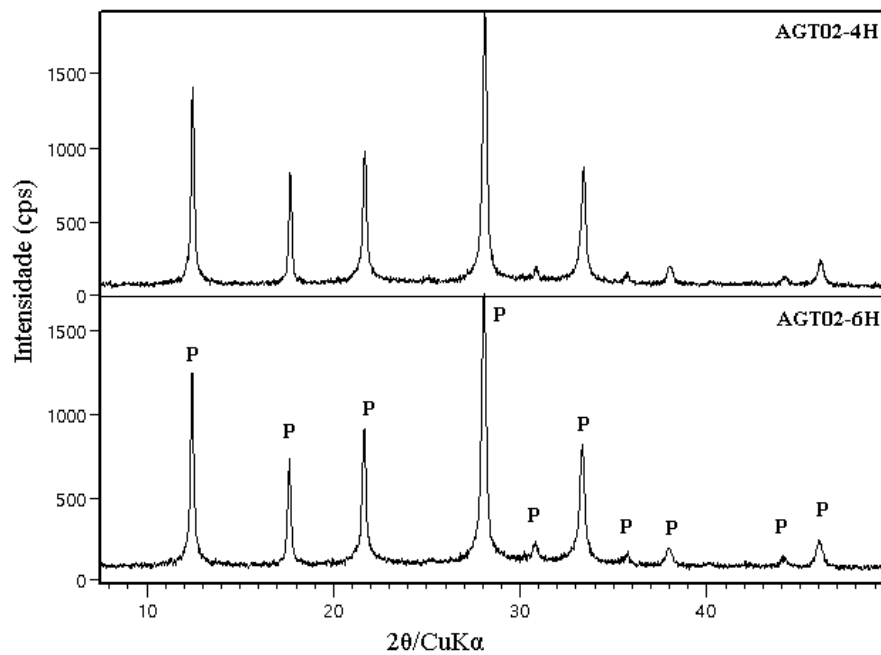
**Figura 28** - Gráfico de DRX das amostras AGT01-4H e AGT01-6H



P – Na-P1

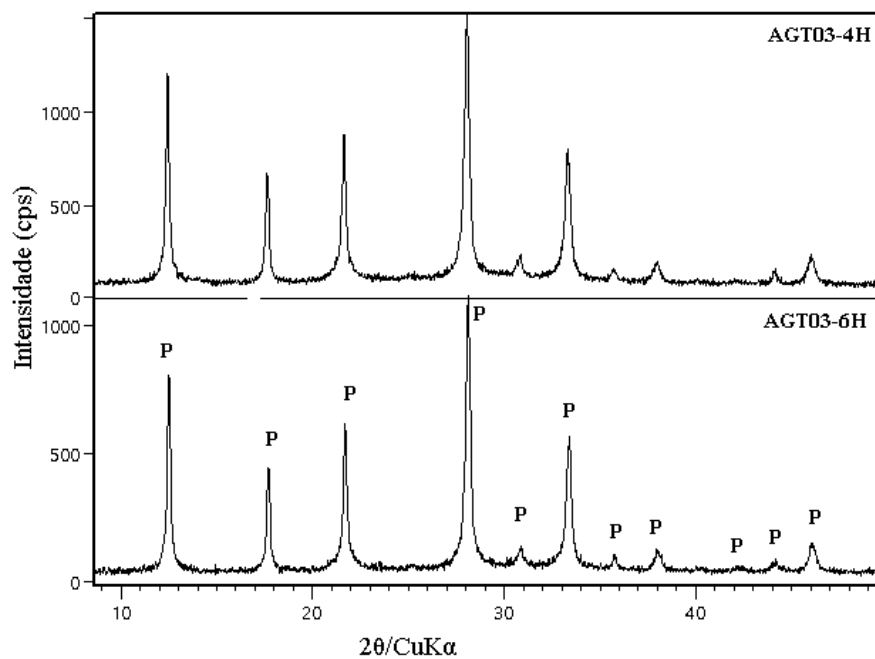
O gráfico representado na Figura 29 mantém-se semelhante ao anterior, porém mostra maior intensidade de cristalinidade de Na-P1 na amostra AGT02-4H em relação ao experimento AGT02-6H. A diminuição da quantidade de sódio e o tempo de cristalização de 4h sob agitação foram suficientes para aumentar o grau de ordem estrutural da Na-P1.

**Figura 29** - Gráfico de DRX das amostras AGT02-4H e AGT02-6H



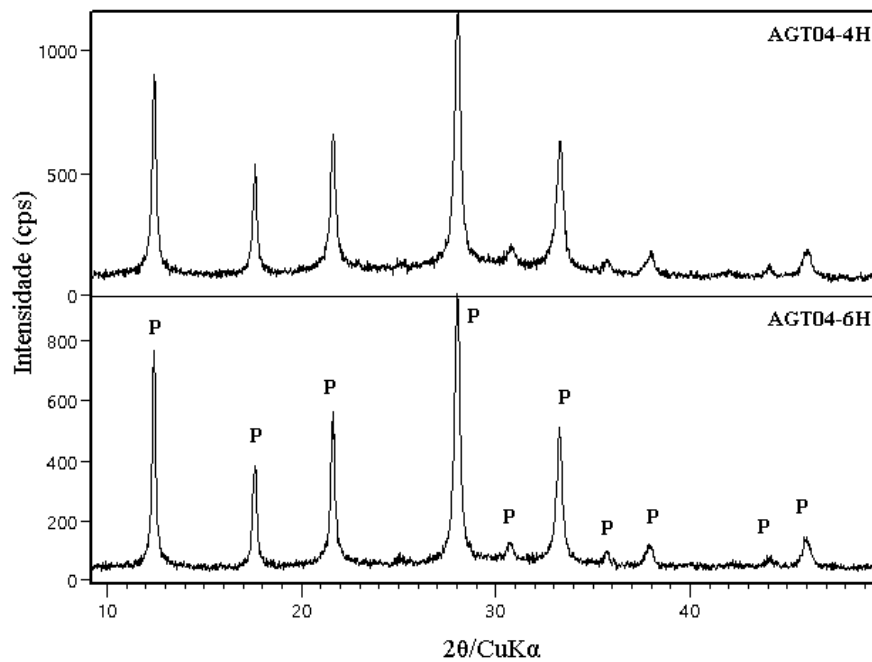
Os experimentos AGT03-4H e AGT03-6H são indicados na Figura 30, o qual evidencia que o aumento do tempo, diminuiu a cristalinidade da fase Na-P1, além de apresentarem intensidade cristalina inferior aos experimentos anteriores. Isso também pode ser explicado pelo menor teor de sílica nas misturas reacionais desses dois experimentos.

**Figura 30** - Gráfico de DRX das amostras AGT03-4H e AGT03-6H



Por fim, a Figura 31 dos produtos AGT04-4H e AGT04-6H, demonstram a perda da ordem estrutural da amostra, apontando a formação de menores picos de Na-P1. Porém, em relação ao produto da série em estático com a mesma composição de reagentes, este produto obteve maior êxito, portanto a síntese agitada contribuiu para a uma melhor formação estrutural. Como relatado anteriormente, a diminuição da quantidade de sílica extra, impactou na perda de cristalinidade em relação aos produtos anteriores.

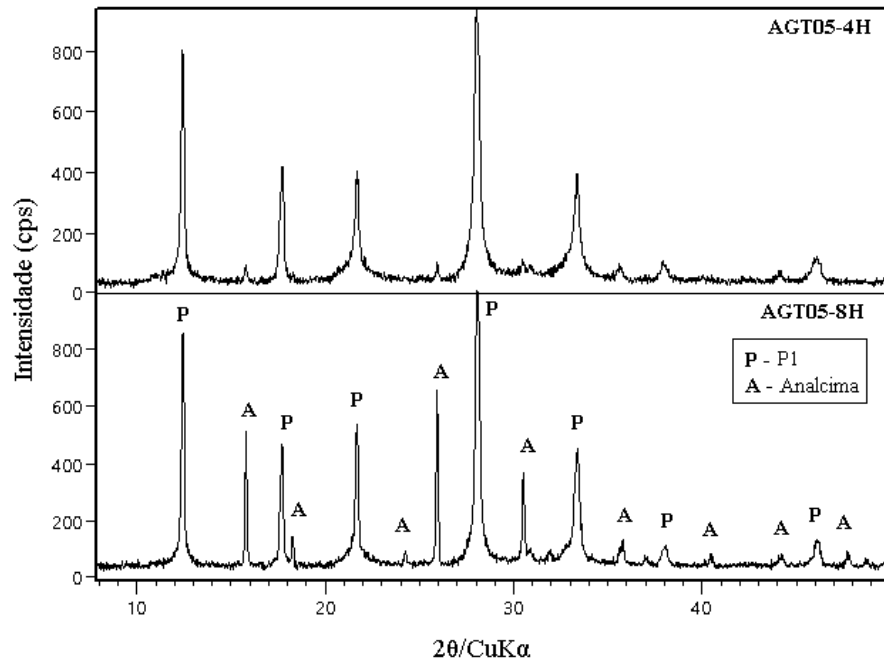
**Figura 31** - Gráfico de DRX das amostras AGT04-4H e AGT04-6H



- Terceira série experimental com agitação

Nesta terceira série experimental sob agitação, a DRX indica que a estrutura da amostra AGT05-4H formada apresenta uma combinação de fases zeolíticas, a Analcima e P1, obtendo-se a P1 como fase majoritária em 95% da amostra. Com o aumento do tempo para 8h (AGT05-8H), a formação cristalina dessas fases é visível, observa-se que o crescimento de zeólita Analcima, porém a fase predominante é a P1 com 65% de cristalinidade presente (Figura 32).

**Figura 32** - Gráfico de DRX das amostras AGT05-4H e AGT05-8H

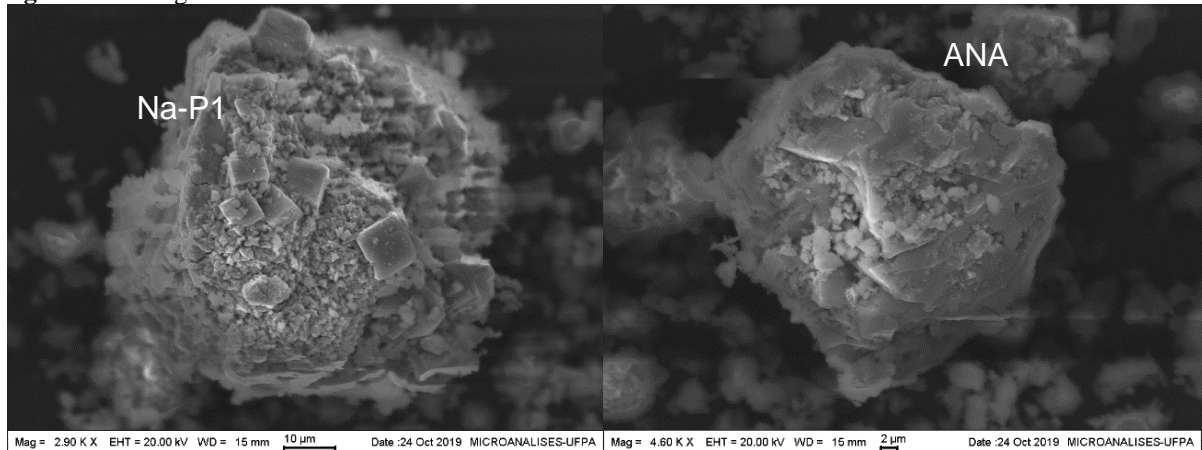


Os experimentos 06 (4h e 8h) realizados nesta série foram caracterizados e segundo os resultados de DRX não houveram formações de fases cristalinas, ou seja, o material se manteve amorfo. Isto pode ser consequência da introdução da fonte de Sílica do tipo aerosil, por se mostrar um composto não reativo dentro das condições estudadas.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A caracterização morfológica das zeólitas foi realizada por meio de MEV. A Figura 33 apresenta as imagens da amostra EST01-6H que apresenta a formação de dois cristais, a zeólita P1 que apresenta morfologia tetragonal, pseudossimétrica, e a Analcima exibindo uma morfologia trapezoédrica, porém não muito bem definida. Isso pode ser explicado pelos resultados da difração de raios-X que apontam a formação de duas fases zeolíticas, tendo a Na-P1 como majoritária.

**Figura 33** - Imagens de MEV das zeólitas P1 e Analcima na amostra EST01-6H

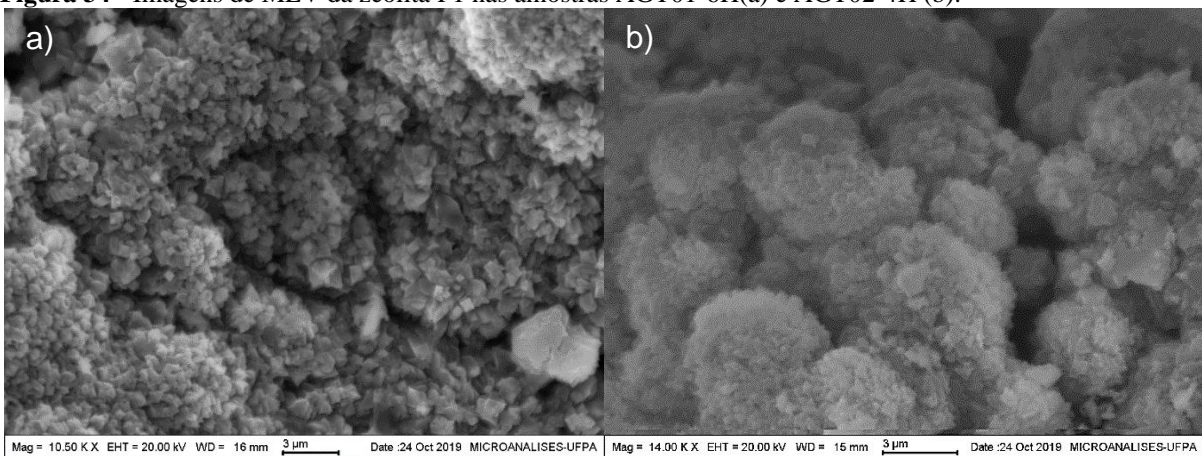


Na-P1 – zeólita Na-P1

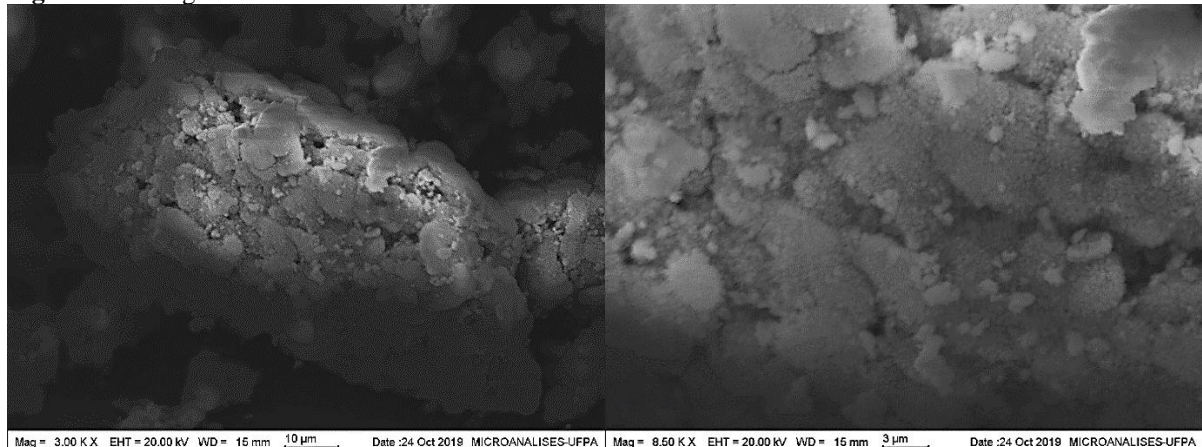
ANA – zeólita Analcima

Todos os produtos sintetizados sob sistema agitado da 2ª série experimental, exibiram a morfologia característica da zeólita Na-P1, apresentando uma forma pseudoesférica, comprovando que houve a formação dessa zeólita. (ZUBOWA *et al.* 2008). A Figura 34 apresenta as imagens das amostras AGT01-6H e AGT02-4H.

**Figura 34** - Imagens de MEV da zeólita P1 nas amostras AGT01-6H(a) e AGT02-4H (b).



Na terceira série experimental, as imagens da Figura 35 apontam a formação dos cristais em uma partícula, em uma imagem mais aproximada percebe-se a presença dessas pseudoesferas da zeólita P1, demonstrando que esta fase de zeólita é predominante na amostra AGT05-4H, conforme os resultados de DRX.

**Figura 35** - Imagens de MEV dos cristais de P1 na amostra AGT05-4H

As microanálises químicas foram realizadas em todas as amostras identificadas pela MEV. Logo, alguns pontos foram escolhidos para a verificação da composição elementar do cristal zeolítico. Nos produtos com mistura de fases apontadas no DRX, obteve-se o resultado das análises em dois pontos, um em cada cristal de zeólita. Esses resultados podem ser verificados na Tabela 8, de acordo com o nome da amostra e fase zeolítica.

**Tabela 8** - Microanálise química da composição elementar das amostras

Composição elementar (%)	EST01-6H		AGT01-6H	AGT02-4H	AGT05-4H
	P1	ANA	P1	P1	P1
O	46,43	51,52	46,96	43,56	48,26
Na	8,40	9,24	9,63	7,25	6,48
Al	17,12	14,55	17,54	17,88	15,45
Si	28,05	24,70	25,87	31,31	26,79
K	-	-	-	-	3,01
<b>Total (%)</b>	<b>100</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

#### 4.2.3 Fluorescência de raios-X das zeólitas

O resultado das análises de Fluorescência de raios-X (FRX) permitiu ponderar a composição percentual dos óxidos presentes em todos os produtos de síntese. A tabela 9 apresenta esses resultados e verifica-se a presença do alto teor dos óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , pois servem como parâmetros de conformidade para a formação de determinados tipos de zeólitas sendo o último encontrado em maior percentual no produto AGT05-4H, devido a introdução de uma fonte de potássio na mistura reacional. Esse resultado também permite constatar a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que foi aproximadamente igual a 2, o que explica a tendência da

formação de fase P1 nos produtos, pois segundo a IZA é de aproximadamente 2,2 para a zeólita P1.

**Tabela 9** - Índice percentual de óxidos presentes nas amostras

<b>Teor Óxido (%)</b>	<b>EST01-6H</b>	<b>AGT01-6H</b>	<b>AGT02-4H</b>	<b>AGT05-4H</b>
SiO <sub>2</sub>	55,83	55,33	56,34	54,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,05	29,57	28,96	26,14
Na <sub>2</sub> O	10,90	12,50	11,10	9,60
MgO	0,90	1,4	1,4	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	0,68	0,67	0,59
K <sub>2</sub> O	0,17	0,09	0,16	7,39
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,14	0,13	0,14
SO <sub>3</sub>	0,12	0,06	0,09	0,09
SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	1,9	1,9	2,1
<b>TOTAL</b>	<b>99,71</b>	<b>99,77</b>	<b>98,85</b>	<b>99,83</b>

## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 Considerações finais

Com o material empregado na síntese de zeólitas, o resíduo de caulim, constituído por caulinita, após a ativação térmica a 700 °C/2h, foi possível se obter o metacaulim mais reativo para uma nova formação estrutural. A partir disso, mostrou-se que é possível obter zeólitas do tipo P1 pura ou misturada com Analcima, com relação molar da mistura reacional  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$  e 5, utilizando este resíduo industrial. Dentre os insumos (reagentes) utilizados na mistura reacional, o Silicato de sódio e o Hidróxido de sódio se mostraram as melhores alternativas de fonte adicional de Si e agente direcionador de estrutura, respectivamente, dentro das condições estudadas.

Devido aos resultados dos experimentos sistema de cristalização estática e agitada, a síntese sob agitação contribuiu para a melhor formação estrutural dos produtos obtidos. Assim, pode-se dizer que as melhores condições de síntese para se produzir a zeólita tipo P1 neste trabalho foram com cristalização em sistema agitado durante 4h, o que significou uma redução percentual de tempo de 50% em relação ao mesmo experimento realizado durante 8h em sistema estático, e utilizando menor concentração de sódio. O produto que corresponde a esses resultados é AGT02-4H.

Dessa maneira, este trabalho contribuiu para um estudo comparativo entre sínteses com sistema de cristalização estática e agitada, permitindo identificar meios para a otimização do processo de produção de zeólitas. Pode-se dizer assim que neste estudo, a agitação contribuiu para a aceleração da reação, transformando a mesma mistura reacional utilizada em estático em uma única fase zeolítica em menor tempo, tornando o processo mais econômico.

Além disso, o material sintetizado a partir de um resíduo industrial oriundo da mineração poderá ser testado em aplicações futuras, contribuindo assim para a elaboração de alternativas sustentáveis a fim de reduzir os impactos ambientais gerados pela atividade mineral na região Amazônica, pois o resíduo de caulim pode ser uma matéria-prima economicamente promissora para a produção de novos materiais.

### 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com o intuito de aprimorar o resultado das sínteses a partir deste rejeito, propõe-se algumas sugestões de oportunidades de melhorias do processo, a fim de se obter um produto

com cristalinidade aproximada da zeólita Na-P1 padrão. A partir dos melhores resultados obtidos neste trabalho, pode-se:

- a) Adaptar a utilização do resíduo de caulim para a receita padrão da zeólita Na-P1, disponível na base de dados da IZA (*International Zeolites Association*) para assim verificar a obtenção de um produto com alta cristalinidade;
- b) Buscar otimizar o processo em uma escala maior de tempo e desenvolvê-lo para se obter um produto de alta qualidade em condições econômicas;
- c) Estudar a variação de composição molar dos reagentes da mistura reacional, porém mantendo a relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ , buscando-se evitar o desperdício de insumos para a produção do material;
- d) Verificar a influência de temperaturas abaixo de 150 °C para o estudo da formação de fases mais estáveis.

## REFERÊNCIAS

- ADAMIS, Z.; WILLIAMS, R. B. Bentonite, Kaolin and selected clay minerals. **Environmental Health Criteria 231**. United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Inter-organization Programme for the Sound Management of Chemicals. Geneva, Suíça, 2005.
- AMPIAM, S. G. **Clays**. Bureau of mines, Mineral Commodity Profiles. Flórida: UTS, 1979.
- BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolites frameworks types**. 6 ed: Elsevier, 2007. 398 p.
- BARATA, M. C.; DAL MOLIN, D.C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**, v. 2, n. 1, Porto Alegre, jan/mar. 2002. p. 69-78.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R. S. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. **Cerâmica**, v. 58, 2012. p. 36-42.
- BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **Cerâmica**, v. 59, p. 466-472, 2013.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, 2007. p. 178-188.
- BRASIL. **Anuário mineral brasileiro**. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, DF, 2010.
- BRASIL. **Sumário Mineral 2017**. Brasília: ANM, 2019.
- BRECK, D.W. **Zeolitic Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. New York: Wiley, 1974.
- BRISOLA, D. F. **Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios X**. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16., Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.
- CARVALHO, E. A. **Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim**. 1996. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds). **Introduction to Zeolite Science Practice**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).

CORIOLOANO, A. C. F.; BARBOSA, A. M. A.; LIMA, A. F.; MELO, P. M. G.; ARAUJO, A. S. Aplicações ambientais de zeólitas na indústria do petróleo. **RunPetro**, Ano 3, n. 2, p. 9-18, 2015.

CRUZ, M. D. R. Genesis and evaluation of the kaolin-group minerals during the diagenesis and the beginning of metamorphism. **Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification**, 1980. p. 41-52.

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

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, 1992. p. 756-768.

FLANIGEN, E. M. Zeolites and molecular sieves: na historical perspective. **Studies in surface Science and catalysis**. 1991. p. 13-34.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30-35, 2003.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**: McGraw-Hill Book Co., 1953.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos**: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia metalúrgica e de materiais) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7ª ed, dez. 2012. 65 p.

JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química nova**, 1985.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. Structural Analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p. 34-39, 2012.

LUZ, A. B *et al.* **Argila – Caulim**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (ed). Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 255-294, 2008.

LUZ, A. B.; MIDDEA, A. **Purificação de caulim por floculação seletiva**. In: Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, 15-18 de junho. (2004)

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**. v.68, 35p, Rio de Janeiro, 1995.

LUZ, A. B.; COSTA, L. N. S.; CHAVES, A. P. **Aspectos de alguns redutores usados no alveamento de caulins**. In: XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, vol. 1, Rio de Janeiro, p. 163-179, 1995.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. Caulim: um mineral industrial importante. **Série tecnologia mineral**, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, v. 65, 1993. 32 p.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990 p.

MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da Sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção**. 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente**. 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 2007.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, p. 345-350, 2008.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; PÖLLMANN, H.; STRAUB, C.; SAALWÄCHTER, K. Use of <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. **Applied Clay Science**. v.87, p.189-196, 2014.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, 53, p. 319-324. 2007.

MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim – Balanço Mineral Brasileiro**. DPNM, 2010. p. 474-483.

MEIER, W.M., OLSON, D.H. **Atlas of Zeolites Structure Types**. 3. ed. rev. London, Butterworth; Heinemann, 1992.

MENDONÇA, L. A. **Estudo de viabilidade técnica de recuperação de Metais a partir de Zeólitas comerciais desativadas**. 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

MINTOVA, S.; BARRIER, N. **Verified syntheses of zeolitic materials**. Professional publishing, 2016.

MONTE, M. B. M.; CARVALHO, E. A.; FERREIRA, O.; CABO, S. S. **Caulim CADAM**. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, Editores: João A. Sampaio, Adão B. da Luz e Fernando F. Lins, 398p, CETEM/MCT, 2001.

MORAIS, M. R. C.; SANTANA, D. L.; MARTELLI, M. C.; NEVES, R. F. **Síntese de zeólita P utilizando como precursor rejeito de caulim da região amazônica: aplicação**

como adsorvente na secagem de gases. In: 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas – PE, 2011.

MUMPTON, F. A. La Roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3463-3470, 1999.

MURRAY, H. H. **Clays**. In: Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. Ed. Weinheim:VHC, v. A7, p. 109-136, 1986.

MURRAY, H. Industrial clays case study. **Mining, Minerals and Sustainable Development**. London, v. 64, mar. 2002, p. 1-9.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. **Zeolites**: a primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of zeolite Science and technology. New York: Marcel Dekker, p. 12-30, 2003.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, n. 2, p. 87-119, 1991.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. Zeolitas naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990 p.

ROSS, C. S.; KERR, P. F. The kaolin minerals. **Journal of the American Ceramic Society**, n. 13, p. 151-160, 1930.

SANTANA, Daniela Lima de. **Utilização da zeólita A sintetizada a partir de rejeito de beneficiamento de caulim do estado do Pará como adsorvedor do metal Cu<sup>2+</sup> em solução**. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, v. 1, 1989.

SHERMAN, J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 7, p. 3471-3478, 1999.

SILVA FILHO, S. H. **Utilização de rejeito de caulins na síntese de zeólita A**. (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SILVA, A. P. M.; VIANA, J. P.; CAVALCANTE, A. L. B. **Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Brasília, 2012. Disponível em: <[http://ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120814\\_relatorio\\_atividade\\_mineracao.pdf](http://ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120814_relatorio_atividade_mineracao.pdf)>. Acesso em: 04 jun. 2019.

SILVA, S. P. Caulim. In: BRASIL. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: ANM/DPNM, 2001. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/balanco-mineral-brasileiro-2001>>. Acesso em: 12 nov. 2019.

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS MINERAIS DO ESTADO DO PARÁ – SIMINERAL. **8º Anuário mineral do Pará/2019**. Belém, PA, 2019. Disponível em: <[http://simineral.org.br/pdf/anuarios/8-mobile\\_pt-br.pdf](http://simineral.org.br/pdf/anuarios/8-mobile_pt-br.pdf)>. Acesso em: 03 jul. 2019.

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

TAYLOR, A. M.; ROY, R. Zeolite studies IV: Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P<sup>1</sup>. **The American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 49, n. 5-6, p. 656-682, 1964.

VIEIRA, L. O; MADEIRA, A. C; MERLINI, A; MELO, C. R; MENDES, E; SANTOS, M. G. S; ANGIOLETTO, E. **Síntese de Zeólitas “Tipo A” para adsorção de CO<sub>2</sub>**. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials. Curitiba, 2012.

WEST, D. N. Clays. In: BERNHARDT, D.; REILLY II, J. F. **Mineral Commodity Summaries 2019**. US Geological Survey. Reston, USA, 2019.

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

ZUBOWA, H. L. *et al.* Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 542-548, 2008.