



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA
FACULDADE DE ENGENHARIA INDUSTRIAL

MÁRJORYE KATHARINE AIRES DOS SANTOS

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ANALCIMA POR MEIO DO PROCESSO HIDROTHERMAL
E EMPREGANDO O RESÍDUO DE CAULIM COMO FONTE DE SILÍCIO E
ALUMÍNIO**

ABAETETUBA – PARÁ

2018

MÁRJORYE KATHARINE AIRES DOS SANTOS

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ANALCIMA POR MEIO DO PROCESSO HIDROTHERMAL
E EMPREGANDO O RESÍDUO DE CAULIM COMO FONTE DE SILÍCIO E
ALUMÍNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, campus de Abaetetuba, como requisito final para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial sob orientação da Prof.^a Dr.^a Ana Áurea Barreto Maia.

ABAETETUBA – PARÁ
2018

MÁRJORYE KATHARINE AIRES DOS SANTOS

**SÍNTESE DA ZEÓLITA ANALCIMA POR MEIO DO PROCESSO HIDROTHERMAL
E EMPREGANDO O RESÍDUO DE CAULIM COMO FONTE DE SILÍCIO E
ALUMÍNIO**

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

Data de aprovação: ___/___/___

Conceito: _____

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Áurea Barreto Maia
UFPA
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Cristiane Gomes Moraes
UFPA
Examinadora

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro Marques
UFPA
Examinador

Aos que nunca deixaram de acreditar e persistir junto a mim na concretização desse sonho. Em especial, a admirável vó Maria (in memória) que sempre esteve presente em meus pensamentos. E ao José Eduardo, por me fazer sentir o melhor amor, aquele chamado mãe e filho.

AGRADECIMENTOS

Início esse momento cheia de gratidão a Deus. Convicta que Seu amor e fé são infinitamente, maiores do que qualquer dificuldade que eu possa enfrentar. Agradeço ao Divino Espírito Santo por iluminar os caminhos e a Nossa Senhora por interceder e abençoar cada segundo de minha vida.

Nesta ocasião, não poderia deixar de agradecer as pessoas que nunca deixaram de acreditar e persistir junto a mim na busca por esse grande objetivo. A professora e orientadora Ana Áurea B. Maia, que sempre de forma atenciosa, dedicou parte de seu tempo a me orientar. Obrigada por toda contribuição, ensinamentos, pela influência em minha futura vida profissional e por tornar possível a concretização deste estudo.

Agradeço ao meu filho, minha inspiração e determinação para nunca desistir. José Eduardo, você me acompanhou em cada etapa de construção desse trabalho, sempre ao meu lado ou iluminado de maneira especial meus pensamentos. Te amo!

Obrigada Luciane Aires, pelos incentivos, orações, por nunca medir esforços físicos, emocionais e financeiros para que eu sempre tivesse a melhor educação. Nesse presente momento, lembrei-me das folhas rasgadas para que eu copiasse novamente e até dos calmantes no ano do vestibular. Mãe, agradeço de todo meu coração por viver comigo esse sonho!

A minha vó Fatinha, por estar ao meu lado, sempre ajudando de forma carinhosa e amorosa. Palavras não são suficientes para agradecer o que faz por mim todos os dias, especialmente, nos cuidados com a nossa melzinha.

Gratidão ao meu amigo e companheiro, aquele que de forma incondicional foi essencial para essa realização profissional, sempre me doando força, coragem e incentivo. Obrigada Eduardo, por todo amor, carinho, paciência e compreensão.

Também, agradeço aos outros familiares que cooperaram para o alcance dessa etapa profissional. De maneira especial a Lúcia, Lucélia, Pietra, Bira e Adailson, por todo amor e carinho que nos une, pelos incentivos e conselhos. Vocês são meus maiores exemplos!

A todos os professores, desde as primeiras séries até a faculdade, que repassaram e mostraram a importância do conhecimento.

Agradeço a turma de Engenharia Industrial 2014, pessoas com quem compartilhei conhecimentos nesses 5 anos de curso. Em especial, Angelina, Dayane e Márcio Janderson.

Agradeço a Universidade Federal do Pará. Funcionários em geral, por toda compreensão no momento em que precisei me ausentar. A técnica do laboratório de química Nathália e aos colegas de pesquisa, Karem, Denyane e Renato.

Agradeço ao Instituto de Geociências da UFPA, pela disponibilização dos materiais e equipamentos para a realização do DRX. Ao laboratório de metalografia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFPA) campus Belém, por elaborar os resultados do MEV.

Obrigada a todo, que mesmo não estando citados aqui, contribuíram para a conclusão desta etapa profissional.

“Quando a vida faz nascer o mês de outubro, eu descubro uma graça bem maior que me faz voltar no tempo e ser menino. E ao som do sino ver a vida amanhecer, ver o povo em procissão tomando as ruas, anunciando que é Círio outra vez. Que a rainha da Amazônia vem chegando, vem navegando pelas ruas de Belém.

Corda que avança o corpo cansa só pra alma descansar. É o meu olhar chorando ao ver teu olhar em mim. Tão pequenina na berlinda segues a recolher flores e amores que o teu povo quer te dar.

Ó Virgem Santa, teu povo canta Senhora de Nazaré! Tu és rainha e tens no manto as cores do açai. Soberana e tão humana, tão mulher, tão mãe de Deus. Nossa raça, nosso sangue, descendência que acolheu. O mistério encarnado continuas revelando, e por isso hoje é Círio outra vez”.

(Padre Fábio de Melo - Círio outra vez)

RESUMO

A indústria mineraria do caulim, se configura de grande importância socioeconômica para o Brasil. Apesar desse fato, ressalta-se que no processo de beneficiamento desse minério são geradas consequências ambientais e econômicas decorrentes, sobretudo, do armazenamento residual. No sentido de contribuir para a solução de tal problemática, essa pesquisa, consiste em desenvolver um processo otimizado para a síntese da zeólita Analcima, a partir do resíduo de caulim. Os métodos utilizados nesse estudo, basearam-se na metodologia experimental, iniciando pelo tratamento do resíduo que ocorreu na estufa por 4 horas a 100°C. Em seguida, o material foi calcinado gerando quatro amostras de metacaulinita, que juntamente, com o metasilicato de sódio e hidróxido de sódio, formam as misturas para a primeira série de experimentos. Nessa série, cada amostra foi sintetizada por oito horas a 150°C. Após conduzi-las ao Difratorômetro de Raio- X (DRX), foram selecionados parâmetros otimizados e o estudo seguiu a segunda parte experimental, na qual, apenas o tempo de reação variou. Com os resultados de caracterização no DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verificou-se a melhor forma, dentre as desenvolvidas no trabalho, de produção otimizada da Analcima.

Palavras-chaves: Resíduo de Caulim. Metacaulim. Síntese Otimizada. Zeólita Analcima.

ABSTRACT

The kaolin mining industry is of great socioeconomic importance for Brazil. In spite of this fact, it should be noted that in the beneficiation process of this ore, environmental and economic consequences are generated, mainly due to the residual storage. In order to contribute to the solution of this problem, this research consists in developing an optimized process for the synthesis of the Analcima zeolite from the kaolin residue. The methods used in this study were based on the experimental methodology, starting with the treatment of the residue that took place in the greenhouse for 4 hours at 100 °C. Then, the material was calcined generating four samples of metacaulinite, which together with sodium metasilicate and sodium hydroxide formed the mixtures for the first series of experiments. In this series, each sample was synthesized for eight hours at 150 °C. After conducting them to the X-ray Diffractometer (XRD), optimized parameters were selected and the study followed the second experimental part, in which only the reaction time varied. With the results of characterization in XRD and Scanning Electron Microscopy (SEM), the optimum production of Analcima was found to be the best form.

Keywords: Kaolin waste. Metacaulim. Optimized Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Formação estrutural da caulinita	20
Figura 2- Aplicação do caulim para cobertura (<i>coating</i>) de papel	21
Figura 3- Fluxograma simplificado do processo de beneficiamento do caulim	23
Figura 4- Lagoa de sedimentação	24
Figura 5- Extensas áreas de armazenamento residual	24
Figura 6- Máquina na lagoa de sedimentação onde o resíduo de caulim é depositado.....	25
Figura 7- Arranjo estrutural das hidroxilas após o tratamento térmica	25
Figura 8- Estrutura primária das zeólitas	28
Figura 9- Processo de compensação e a formação de “cavidades abertas”.....	29
Figura 10- Unidades de construções secundárias das zeólitas	30
Figura 11- Unidades de estrutura terciária das zeólitas.....	31
Figura 12- Mecanismo geral de síntese das zeólitas.....	33
Figura 13- Representação estrutural da analcima.....	36
Figura 14- Principais materiais usados para a produção da zeólita analcima	40
Figura 15- Estufa	41
Figura 16- Pulverização em gral de ágata	41
Figura 17- Forno tipo mufla	42
Figura 18- Fluxograma das etapas do processo de síntese da zeólita analcima	44
Figura 19- Etapas de preenchimento do porta amostra	45
Figura 20- Difratorômetro de Raio-X.....	45
Figura 21- Modelos do MEV e EDS	46
Figura 22- Difratorograma de Raio-X do resíduo de caulim.....	47
Figura 23- Difratorogramas de Raio-X das amostras de metacaulinita calcinada a 650°C (2 e 4 horas) e 700°C (2 e 4 horas).....	48
Figura 24- Micrografias eletrônicas de varredura do resíduo de caulim	48
Figura 25- Micrografia eletrônica de varredura do produto MET-650-2.....	49
Figura 26- Difratorogramas de Raio-X da primeira série de experimentos	50
Figura 27- Influência do tempo de autoclavagem na formação da analcima	51
Figura 28- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 8 horas	52

Figura 29- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 12 horas	52
Figura 30- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 24 horas	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeitos da mudança de temperatura no processo de calcinação	25
Tabela 2 - Classificação das zeólitas segundo Breck	31
Tabela 3- Principais estudos sobre a zeólita analcima	38
Tabela 4- Tratamento térmico do resíduo de caulim	42

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Resumo das principais descobertas históricas referentes às zeólitas	27
Quadro 2- Principais representações morfológicas da zeólita analcima	37
Quadro 3- POP para síntese da primeira série experimental	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Motivação	16
1.2	Importância da Pesquisa	16
1.3	Objetivos	17
1.3.1	Objetivo Geral	17
1.3.2	Objetivos Específicos	17
1.4	Estrutura do Trabalho	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1	O Caulim	19
2.1.1	Considerações Iniciais	19
2.1.2	Constituição e Estrutura	19
2.1.3	Produção e Utilização	20
2.1.4	Processo de Beneficiamento	22
2.1.5	Problemáticas do Resíduo	23
2.2	Metacaulim	25
2.3	Zeólitas	26
2.3.1	Considerações Iniciais	26
2.3.2	Estrutura e Classificação	27
2.3.3	Principais Propriedades e Usos	31
2.4	Síntese Hidrotermal	32
2.4.1	Fatores básicos de influência	34
2.5	Zeólita Analcima	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Materiais	40
3.2	Métodos	40
3.2.1	Tratamento do Resíduo	41
3.2.2	Processo de Síntese	43
3.3	Técnicas de Caracterização	44
3.3.1	Difração de Raio X (DRX)	44
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Material de Partida	47

4.1.1	Difração de Raios X do resíduo de caulim e do metacaulim	47
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura do resíduo de caulim e do metacaulim	48
4.2	Processo de síntese da zeólita Analcima	49
4.2.1	Difração de Raios X da zeólita analcima	49
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita analcima	51
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	54
5.1	Conclusões	54
5.2	Sugestões	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Em termos geológicos, o território brasileiro se destaca por possuir um grande reservatório mineral. Esse fato permite que empresas se instalem, a produção mineral cresça, proporcionando benefícios econômicos e sociais ao país. O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) confirma, por meio do Índice da Produção Mineral (IPM) que o Brasil apresentou nesse setor, um crescimento de 5,5% em 2017 (DNPM, 2017).

Entre os Estados brasileiros, o Pará se destaca pela produção de vários minerais, correspondendo a 37% das arrecadações dos *royalties* da mineração. Entre esses minérios, o território paraense instala as maiores empresas beneficiadoras de caulim, as quais produzem juntas, cerca de 2,8 milhões de toneladas do minério bruto e 1,6 milhões de toneladas na produção beneficiada (DNPM, 2017). Porém, deve-se advertir que algumas desvantagens acompanham os processos mineralógicos, a exemplo, da problemática de armazenamento do resíduo de caulim.

Na produção desse minério, são gerados dois resíduos, o primeiro é formado por partículas grossas denominadas de quartzo, proveniente da etapa de extração e representa 70% do total de beneficiamento. O segundo é composto de caulinita, representa 20% do beneficiamento e encontra-se disposto nas lagoas sedimentais, ocupando grandes áreas ambientais (MAIA, 2011).

Pelo exposto, verifica-se que mesmo o minério tendo grande importância econômica para o Brasil, uma grande preocupação ambiental surge em contrapartida. Nesse contexto, o principal objetivo do trabalho é utilizar um resíduo caulínico gerado nas proximidades do Campus de Abaetetuba para produção de um material com alto valor agregado.

1.2 Importância da Pesquisa

Devido aos acidentes envolvendo vazamentos de resíduos, os impactos ambientais e ações para minimizar essa problemática estão sendo, cada vez mais, objetos de estudo. Um exemplo, trata-se do aproveitamento do resíduo de caulim, que mesmo sendo classificado como não perigoso, pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), gera perdas ao meio ambiente em consequência do seu processo de armazenagem (ABNT, 1995). Também, acarretam custos indiretos as empresas beneficiadoras, pois maquinários e mão-de-obra são deslocados da produção para as áreas de escoamento residual.

Dentre as aplicações, o resíduo de caulim é usado como matéria-prima básica nos processos de síntese das zeólitas (MAIA et al., 2007, 2008, 2011, 2014, 2015; DIAS, 2015; ARAÚJO,

2015; ALVES, 2016; NEGRÃO, 2017; CASTRO, 2018; CORRÊA, 2018; PANTOJA, 2018). As zeólitas, de uma forma geral, são definidas como aluminossilicatos hidratados de metais pertencentes aos grupos I e II da Tabela Periódica. Podem ser de origem natural, ocorrendo por meio de alterações vulcânicas ou origem sintética, quando desenvolvidas em laboratórios. Fazem parte da família das peneiras moleculares, pois são materiais microporosos (BRECK, 1974; LUZ, 1994; MCCUSKER; LIEBAU; ENGELHARDT, 2001).

As zeólitas apresentam propriedades que as diferenciam de outros materiais, sendo assim, possuem um vasto campo de aplicação. Entre as principais destacam-se: capacidade de adsorção, sendo utilizada na purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; SHINZATO, 2007). Oferecem também, elevada capacidade de troca catiônica, devido a essas propriedades são usadas no tratamento de efluentes, abastecimento de água, drenagem de minerações, recuperação da energia solar e na construção civil (KALLÓ, 2001; TCHERNEV, 2001; DABROWSKI et al., 2004; DIMIRKOU, 2007; RIOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2008).

Portanto, a importância em desenvolver esse trabalho trata-se em utilizar o resíduo de caulim para a produção de zeólita Analcima e, deste modo, propor alternativas para minimizar os efeitos ambientais e econômicos provocados por seu armazenamento. Além, de produzir sinteticamente um material com baixo custo, se comparado a outros materiais químicos e que futuramente, poderá ser produto para grandes aplicações industriais.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho consiste no método de produção de zeólita Analcima, por meio de um processo hidrotermal e empregando como fonte de silício e alumínio o resíduo de caulim, proveniente do beneficiamento de uma empresa do Pará.

1.3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar o processo de calcinação para as temperaturas: 650°C (no tempo de 2 e 4 horas) e 700°C (para 2 e 4 horas);
- ✓ Analisar os efeitos de ativação térmica da caulinita na síntese da zeólita Analcima;
- ✓ Determinar as condições para a realização do processo de síntese da zeólita Analcima, tendo como base as variáveis: tempo, temperatura e mistura reacional;
- ✓ Variar o parâmetro tempo em 8, 12 e 24 horas para a síntese de zeólita Analcima;

- ✓ Selecionar o produto da síntese, levando em consideração a otimização do processo, ou seja, os menores parâmetros utilizados.

1.4 Estrutura do Trabalho

Esse Trabalho de Conclusão de Curso intitulado como: “Síntese da zeólita Analcima por meio do processo hidrotermal e empregando o resíduo de caulim como fonte de silício e alumínio”, foi dividido em cinco seções.

Na primeira seção, busca-se enfatizar as motivações e a importância em elaborar o estudo, seguido pelo objetivo geral e os principais objetivos específicos.

Na seção “Revisão da Literatura” serão destacados termos relacionados a estrutura, constituição e aplicações do caulim, além de enfatizar o estudo geral sobre as zeólitas, dando destaque a Analcima.

Em seguida, “Materiais e Métodos” mostrará os materiais utilizados e as etapas de produção da zeólita Analcima. A seção 4, ressaltará os “Resultados e Discussões” alcançados com a caracterização pelas técnicas de Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), dos produtos calcinados e da zeólita sintetizada.

Por fim, em “Conclusões” serão sumarizados os resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O Caulim

2.1.1 Considerações Iniciais

Historicamente o caulim foi descoberto na China central, região da colina *Jauchau Fu*, por isso, sua denominação resulta da palavra chinesa *Kauling* que significa colina alta (BRISTOW, 1987 apud MAIA, 2011).

Após sua descoberta, vários estudos foram traçados, constatando-se que devido suas propriedades físicas e químicas, este elemento, tem um vasto campo de utilização, desde a medicina a indústria química (SILVA, 2011). Ampiam (1979) e Murray (2007) complementam, que o caulim possui características específicas, como por exemplo, ser quimicamente inerte a uma ampla faixa de variação do pH, é flexível, pouco rugoso e apresenta baixa condutividade térmica e elétrica.

Em definição, o caulim é uma rocha de granulometria fina, cor branca, composta principalmente de caulinita e com baixo teor de ferro (GRIM, 1953). De outra maneira, Murray (2007) ressalta, que o termo caulim deve ser usado para definir tanto rocha como mineral. Ainda segundo DNPM (2002), trata-se de um mineral argiloso de grande abundância na crosta terrestre, não inflamável, não tóxico e sem reatividade química.

Quanto a sua classificação, em termos de origem, o caulim pode ser considerado em dois grupos. O primeiro trata-se dos caulins primários ou residuais, os quais são descobertos em locais que se formam pelo intemperismo ou ação hidrotermal. E o segundo é acentuado de caulins secundários ou sedimentais, como próprio nome adverte, são resultados do transporte, decomposição e purificação do grupo dos primários (BRISTOW, 1987 apud MAIA, 2011).

2.1.2 Constituição e Estrutura

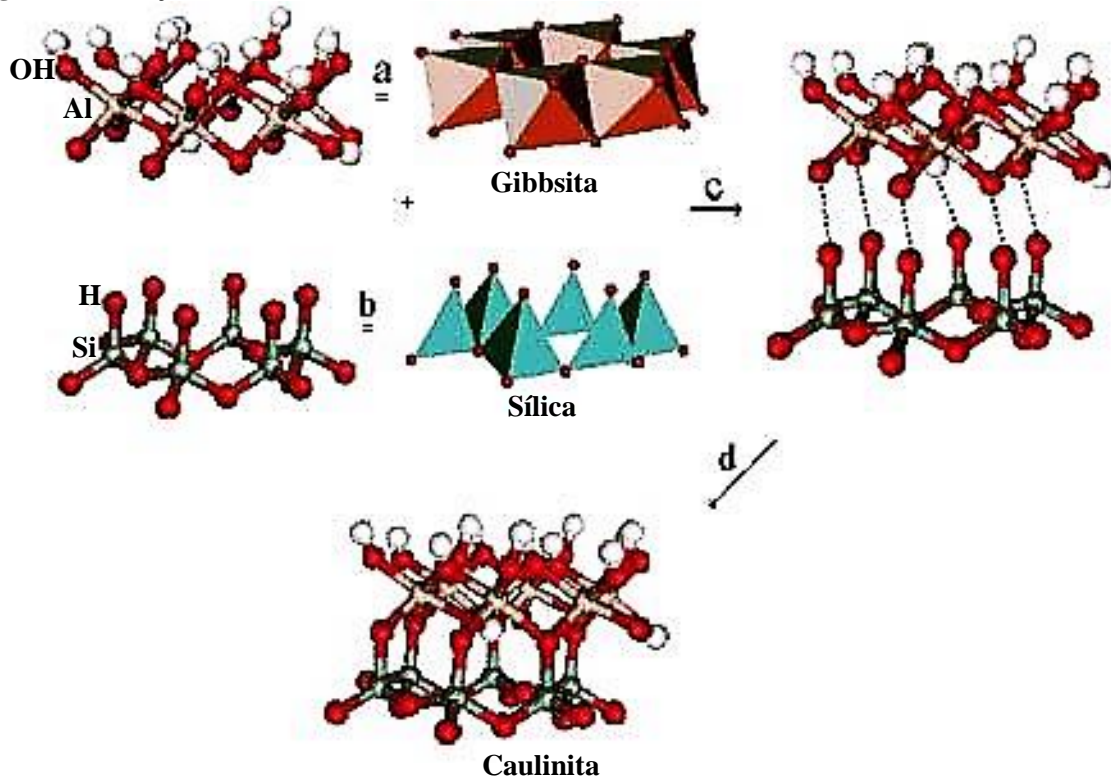
Em termos de mineral, o caulim é formado basicamente pelos argilominerais caulinita, dickita, nacrita e halloysita ou, levando em consideração como rocha é predominantemente constituído pela caulinita (MURRAY, 2007).

A caulinita é componente mais comum do caulim, apresenta composição de aproximadamente 39,5% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O . Possui estrutura cristalina de célula unitária do tipo 1:1 e constitui-se da decomposição de 2 mols de gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ sobre 2 mols de sílica $[\text{SiO}_2]$ (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003; ARAÚJO et al. 2006; MURRAY, 2007).

A formação estrutural da caulinita pode ser representada como na Figura 1. Tendo em vista que: a) estrutura da gibbsita, b) estrutura da sílica, c) processo de montagem da estrutura

e d) estrutura final da caulinita. A gibbsita é constituída por átomos de alumínio posicionados no centro dos octaedros, enquanto que nos vértices, estão os agrupamentos hidroxilas (Figura 1a). Já na estrutura da sílica, conforme a Figura 1b, os átomos de silício estão no centro dos tetraedros e os vértices são ocupados por átomos de hidrogênio (GRIM, 1962; GARDOLINSKI; WYPYCH, 2001).

Figura 1- Formação estrutural da caulinita



Fonte: Adaptado Gardolinski e Wypych (2001)

Assim sendo, como citado por Panda et al., (2010), a caulinita se forma pela junção de uma camada tetraédrica de silício oxigênio (SiO₄) e uma camada de alumínio octaédrico (Al(OH)₆).

2.1.3 Produção e Utilização

Segundo dados do anuário mineral, em 2017 a produção do caulim no estado do Pará, estabeleceu-se em 2,8 milhões de toneladas (t) para minério bruto e 1,6 milhões t para produção beneficiada. Esse mesmo levantamento indicou que as reservas desse minério, em medida, chegam a 764.574.645 t e que as empresas Imerys, Pará Pigmentos e Caulim da Amazônia são as maiores beneficiadoras (DNPM, 2017).

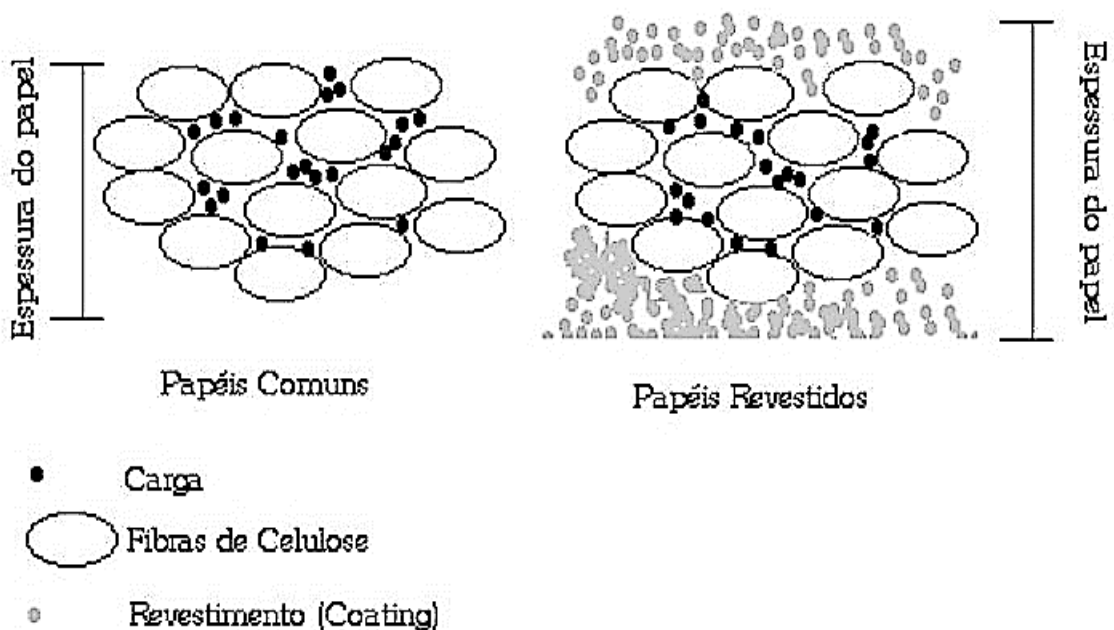
Atualmente, o caulim é um “bem mineral” de grande aplicação no meio industrial e novos usos deste, estão sendo constantemente estudados e desenvolvidos (DNPM, 2000). Esse fato se consolida, pelas propriedades específicas provenientes da sua constituição e estruturação, as quais são manuseadas conforme sua empregabilidade. Por exemplo, na fabricação de papel solicitam-se especificações rígidas, já para a indústria do cimento, a composição química é o principal fator a ser levado em consideração (MURRAY, 2000).

Em menor escala é matéria-prima básica na indústria cerâmica, usado para fabricações de porcelana e louças sanitárias, empregado também, na produção de matérias refratários, plásticos, borrachas, tintas e outros diversos fins (MARANGON, 2008).

Suas maiores aplicações, contudo, se concentram como agentes de enchimento *filler* no preparo de papel e como agentes de cobertura *coating* para o papel *couché* (MARANGON, 2008). É usado para esses fins, quando se deseja produzir um papel mais branco, brilhante, menos grosseiro e adsorvente, pois a dimensão e forma das partículas de caulinita, proporcionam brilho e melhoram a qualidade na impressão (LUZ; DAMASCENO, 1993).

Além disso, na indústria do papel, o caulim é amplamente empregado para diminuir a quantidade de fibras de celulose, melhoria na impermeabilidade e receptividade à tinta. Conforme se observa na Figura 2, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) ilustra a diferença dos papéis comuns, em que o mineral é usado como carga e dos revestidos (*coating*) com tintas à base de caulim, água e ligantes (LUZ et al., 2005).

Figura 2- Aplicação do caulim para cobertura (*coating*) de papel



Fonte: Luz et al., (2005)

2.1.4 Processo de Beneficiamento

Nas minas, o caulim é encontrado acompanhado de várias impurezas (óxidos de ferro, mica e feldspato). Quando descobertos nesse estado, não atendem as especificações para uso industrial, por isso é necessário que o minério passe por um processo de beneficiamento. Existem essencialmente, dois processos de beneficiamento que dependem do uso final do caulim, estes podem ser: por via seca ou via úmida (PRASAD; REID; MURRAY, 1991; LUZ; DAMASCENO, 1993; MONTE et al., 2001).

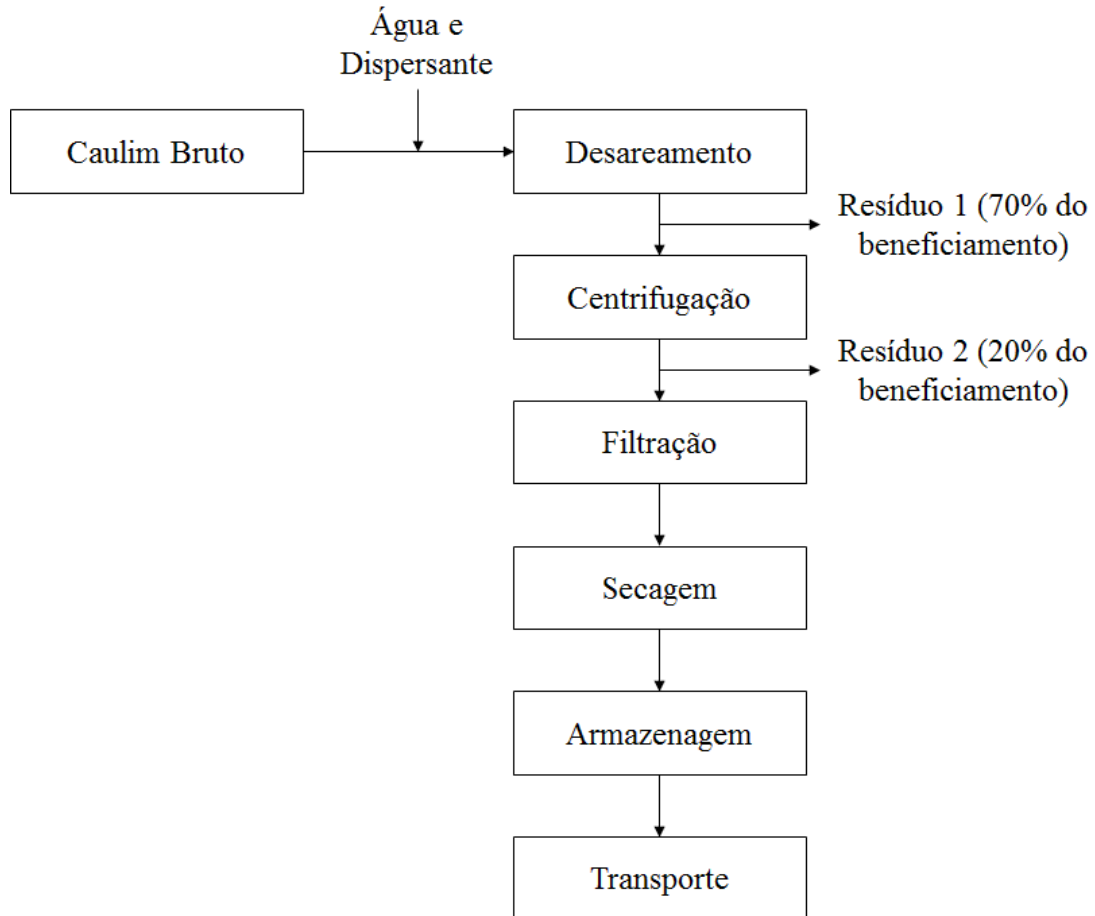
O método a seco é considerado simples em comparação com o via úmida, uma vez que o caulim já exibe brancura, distribuição granulométrica certa e baixa composição de quartzo. Portanto, o minério segue com todas essas especificações para a fragmentação, em seguida é seco e pulverizado em moinhos de rolos e encaminhado ao processo de flotação, no qual suas partículas são separadas por tamanho. Entretanto, destaca-se que raramente o caulim é encontrado nesse estado natural e, por isso na maioria das vezes, o beneficiamento é realizado por via úmida (LUZ, 1995; MONTE et al., 2001).

Segundo Barata (1998), no processo de beneficiamento úmido, que ocorre após a extração na mina, o caulim é imerso em uma solução de água e dispersante. Após isso, segue ao desareamento e produz o primeiro resíduo, constituído principalmente, por partículas de quartzo. O produto segue para centrifugação, onde acontece o branqueamento químico, a eliminação do ferro e a geração do segundo resíduo, volumoso e composto de caulinita.

Em seguida, a composição é filtrada em filtros prensa ou a vácuo para obter elevado teor de umidade. Uma parte desse produto segue a secagem e forma o Caulim *Lump*, a outra segue para os filtros e obtêm uma elevada concentração de sólidos, para então, ser enviado ao secador *spray-dryer* e formar o produto final, denominado Caulim Pré Disperso. A etapa final desse processo, ocorre quando o caulim é armazenado seco e pulverizado, ou guardado em *Big Bags* de uma tonelada (BARATA, 1998).

A Figura 3 representa, de forma simplificada, as etapas do processo de beneficiamento do caulim, destacando os dois tipos de resíduos gerados.

Figura 3- Fluxograma simplificado do processo de beneficiamento do caulim



Fonte: Adaptado Barata (1998)

2.1.5 Problemáticas do Resíduo

Como exposto anteriormente, 98% das reservas brasileiras de caulim são voltadas para o uso na cobertura de papel (DNPM, 2014; MÁRTIRES, 2006). Para esse fim, o caulim gera dois tipos de resíduos: o primeiro formado por partículas grossas denominadas de quartzo, proveniente da etapa de extração e representa 70% do total de beneficiamento e o segundo, que é derivado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, é composto de caulinita, representa 20% do beneficiamento e encontra-se disposto nas lagoas sedimentais (MAIA, 2011).

Conforme Maia et al., (2007), o resíduo constituído principalmente pela caulinita é o grande problema para o meio ambiente, pois ao ser despejado, forma as lagoas de sedimentação. Essas são definidas, como depressões na terra que com o passar do tempo são enchidas por sedimentos (LUCCI, 2012).

No caso das empresas beneficiadoras de caulim, as lagoas ou bacias são formadas quando o relevo terrestre é preenchido com o resíduo do minério, ocasionando perdas na qualidade e propriedade do ambiente, já que para suas formações, necessitam desmatar grandes

áreas que servirão de abrigo para os resíduos volumosos de caulim (MAIA, 2011; MORAES, 2014). A Figura 4, apresenta de forma ampliada, a lagoa de sedimentação em uma empresa mineradora de caulim. A imagem seguinte, exibe as extensas áreas ocupadas por essas lagoas (Figura 5).

Figura 4- Lagoa de sedimentação



Fonte: Barata (2006)

Figura 5- Extensas áreas de armazenamento residual



Fonte: Elaborado a partir do Google Earth

Conforme se observa na Figura 6, além das questões ambientais, o grande volume de resíduo gera como consequência, custos indiretos as empresas beneficiadoras de caulim, pois requerem áreas extensas (geralmente próximas à indústria), mão-de-obra e máquinas que não estão ligados diretamente à produção.

Figura 6- Máquina na lagoa de sedimentação onde o resíduo de caulim é depositado



Fonte: Moraes (2014)

Desse modo, alternativas de evitar que esse resíduo mineral rico em silício e alumínio, seja liberado diretamente no meio ambiente, alunos de mestrados e doutorados da Universidade Federal do Pará (UFPA), bem como os graduandos do curso de Engenharia Industrial do campus de Abaetetuba, utilizaram o resíduo como matéria-prima para produção de zeólitas. Entre as pesquisas, destacam-se, Araújo (2015), Dias (2015), Alves (2016), Negrão (2017) e Castro (2018), Pantoja (2018) e Corrêa (2018).

2.2 Metacaulim

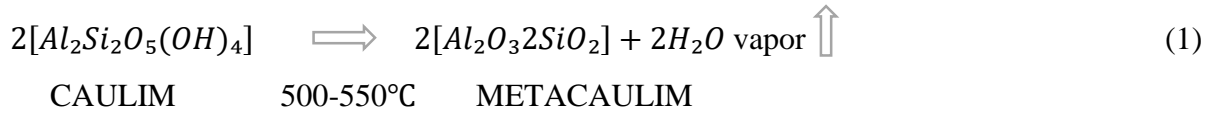
Ao longo do processo de calcinação, a caulinita passa por diferentes fases que dependem, principalmente, da temperatura aplicada durante o tratamento térmico (MAIA, 2011). A Tabela 1, reúne os principais efeitos produzidos com a mudança de temperatura na caulinita.

Tabela 1- Efeitos da mudança de temperatura no processo de calcinação

Temperatura (°C)	Efeito(s)
0 até 200	Ocorre a eliminação das partículas de H ₂ O (GRIM, 1953).
450-600	As OH são liberadas em forma de vapor e, portanto, convertem a caulinita em metacaulinita (GRIM, 1953; BRECK, 1974).
573	Transformação do quartzo- α para o quartzo- β (MORAES, 2014).
Até 950	Ocorre a liberação de sílica (SANZ et al., 1988 apud MORAES, 2014).

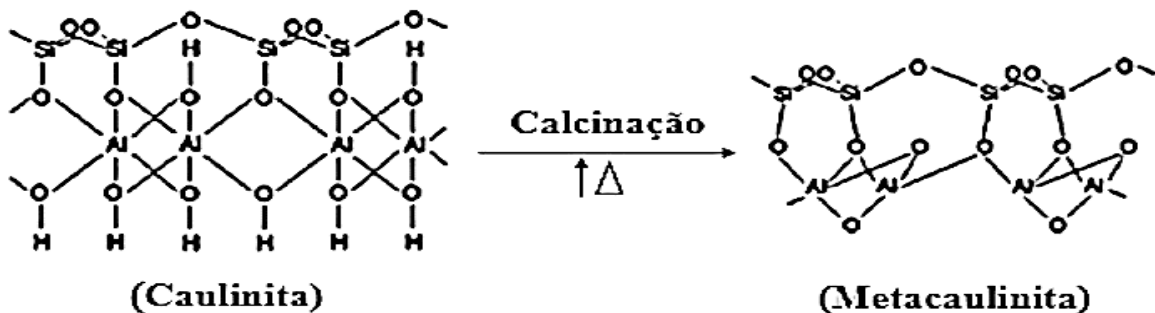
Fonte: Autora (2018)

Conforme demonstra a Equação 1, a alteração térmica da caulinita em metacaulinita é acompanhada de uma reação endotérmica e as perdas de hidroxilas na forma de vapor ocorrem entre 500-550°C. Porém, para determinados caulins essa temperatura pode ser maior (GRIM, 1953; MAIA, 2007).



De forma estrutural, a metacaulinita é um composto frequentemente usado nas sínteses das zeólitas, visto que, durante o processo de calcinação ocorre a transformação do alumínio octaédrico em tetraédrico, sendo esse último uma estrutura não cristalina apropriada para as sínteses (CARNEIRO, 2003; SILVA, 2013). Essa representação é observada na Figura 7.

Figura 7- Arranjo estrutural das hidroxilas após o tratamento térmico



Fonte: Castro (2018)

2.3 Zeólitas

2.3.1 Considerações Iniciais

De acordo com estudos históricos, a primeira zeólita descoberta por Frederick Cronstedt foi a estilibita. Esse minerador sueco denominou zeólitas, pois observou que ao aquecer esse material, ocorria a liberação de vapor. Assim, a partir das palavras gregas *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra) criou a primeira definição desse grupo de minerais: “pedra que ferve” (GUINET; RIBEIRO, 2004; MORAES, 2014).

Segundo Pace, Rendón e Fuentes (2000, p. 20, tradução da autora): “O termo ‘zeólita’ foi inicialmente usado para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares como, troca iônica e dessorção de água reversível.”

De uma forma geral, as zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados pertencentes aos grupos I e II da tabela periódica. Podem ser de origem natural quando ocorrem

por meio da precipitação ou por alterações vulcânicas, e também, de origem sintética quando desenvolvidas em laboratórios. Fazem parte da família das peneiras moleculares, pois são materiais microporosos (BRECK, 1974; LUZ, 1994; MCCUSKER; LIEBAU; ENGELHARDT, 2001).

Recentemente, o termo zeólita vem sofrendo extensões e por isso, materiais nanoporosos vem sendo frequente para incluir as zeólitas e peneiras moleculares (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010). O Quadro 1, destaca as principais descobertas históricas referentes às zeólitas.

Quadro 1- Resumo das principais descobertas históricas referentes às zeólitas

Ano	Zeólitas: Descobertas Históricas
1756	Primeiro registro histórico feito pelo mineralogista Cronstedt (GUISNET; RIBEIRO, 2004).
1797	Abbe Haiüy descobre a zeólita Analcima (KING, 2001).
1862	Primeira síntese de zeólita por Daville (BRECK, 1974).
1880	Schulten sintetiza pela primeira vez Analcima (BRECK, 1974).
1925	Weigel e Steinholf constataram que a Chabazita absorvia moléculas menores e rejeitava as maiores (LUZ, 1994).
1932	Denominação do fenômeno “peneira molecular” por McBain (LUZ, 1994).
1932-1940	Barrer e Sameshima realizaram os primeiros trabalhos envolvendo adsorção, troca iônica e desidratação (SOUZA, 2011).
1951	Barrer sintetizou e utilizou a técnica de Difração de Raio-X (LUZ, 1994).
1962	Propriedade de adsorção e “peneira molecular” caracterizaram as zeólitas (BRAGA e MORGAN, 2007).
1980	40 zeólitas naturais e várias patentes de sínteses (LUZ, 1994).
1990	Clientes exigiam mais espécies microporosas (MULLER, 2013).
1997	Rezende e Angélica estudaram as principais ocorrências de zeólitas em rochas brasileiras (REZENDE; ANGÉLICA, 1997)
Atual	Estudos experimentais mais frequentes e direcionados para aplicação das zeólitas.

Fonte: Autora (2018)

2.3.2 Estrutura e Classificação

Segundo Bieseki (2012), as aplicações industriais de diferentes zeólitas são delineadas de acordo com sua estrutura. Afonso et al., (2004) ressalta que as zeólitas possuem estruturas em “arcabouço” que estão conectados de forma tetraédrica e compartilham as extremidades com tetraedros de alumínio e silicato.

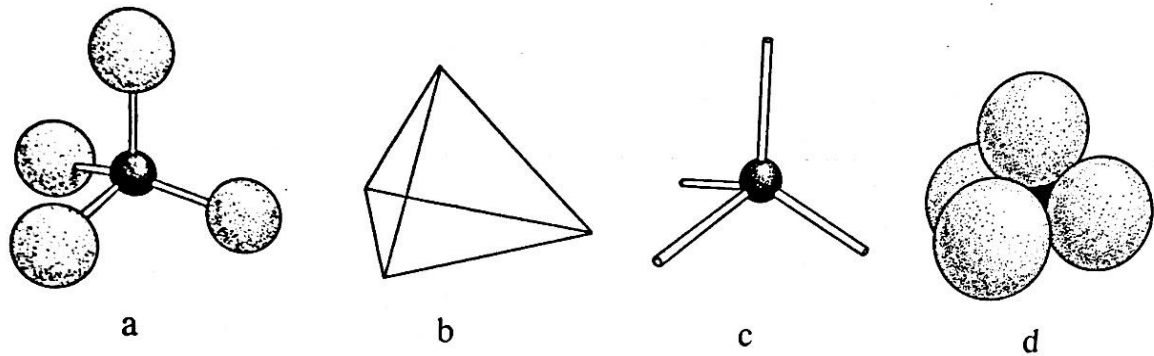
Payra e Dutta (2003) advertem, que as estruturas zeolíticas são formadas por três componentes, o primeiro denominado de cátions extra arcabouço, o segundo arcabouço e o terceiro de fase absorvida. Para Cundy e Cox (2003), as zeólitas apresentam estruturas

constituídas por “moléculas hospedeiras”, os tetraedros de silício e alumínio e por “moléculas visitantes”, os cátions e a água.

Em termos de classificação estrutural, as zeólitas podem ser: primárias ou secundárias. A estrutura primária ou PBU (*Primary Building Unit*), trata-se das redes tridimensionais composta de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al, P e outros) que tem ligado aos seus vértices, átomos de oxigênio (LUZ, 1995).

A Figura 8 representa quatro diferentes coordenações tetraédricas entre os íons de oxigênio, silício e alumínio. Têm-se em: a) tetraedro sólido, b) tetraedro esquelético, c) tetraedro espacial e d) modelo bola e bastão (BRECK, 1974).

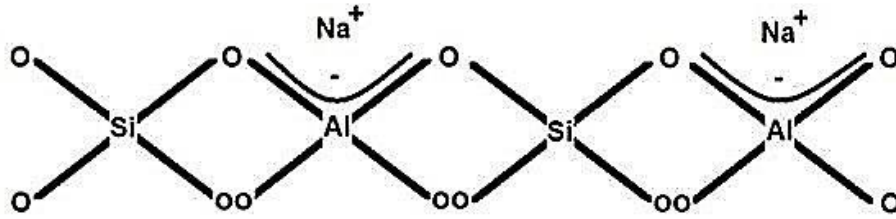
Figura 8- Estrutura primária das zeólitas



Fonte: Breck (1974)

A configuração desse tipo de estrutura ocorre nas cargas negativas dos tetraedros, formando desequilíbrio de carga entre Si e Al, os quais são compensados por cátions inorgânicos ou orgânicos que mantem a neutralidade da reação. Esse processo de recompensação possibilita a formação de “cavidades abertas”, em que, moléculas de água e outros elementos (tais como, Na, Ca^2 , Mg^2 e K) com diâmetros inferiores ao da zeólita, se movam nesse espaço intracristalino e permitem que o material realize trocas iônicas (LUZ, 1995; FALCÃO e PAIVA, 2005; PAPROCKI, 2009; FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010). A Figura 9 representa a estrutura zeolítica, tendo como cátion de compensação o sódio (Na).

Figura 9- Processo de compensação e a formação de “cavidades abertas”



Fonte: Yang (2003)

Devido às substituições que podem ocorrer na armação estrutural, a composição de célula estrutural unitária das zeólitas é delineada pela Equação 2, em que: M= cátion de compensação, j= valência do M (Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Sr), u +v= número total de tetraedros de silício e alumínio por célula unitária e z= número de moléculas de água (BRECK, 1974; PEÑA e CARLOS, 2002):



Nas estruturas secundárias ou SBU (*Secondary Building Units*), as zeólitas são formadas por combinações dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . Contém “16T” (sendo T= Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co) que levam o desenvolvimento de anéis simples ou duplo, de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R). As SBU’s são formadas pelo conjunto desses anéis, de tal modo, que nas cavidades e canais se concentram os íons de compensação que podem ser, as moléculas de água e outros elementos (PACE, 1990; MAIA, 2011; MORAES, 2014; DANTAS, 2015). Esse tipo de estrutura é ilustrado na Figura 10, conforme expõe a *International Zeolite Association* (IZA).

Observa-se ainda, que a combinação das unidades secundárias no espaço, possibilita construir unidades mais complexas, as chamadas terciárias (Figura 11). Essas, têm grande importância nos processos de síntese, pois, possibilitam o crescimento dos cristais no meio reacional e as diferentes combinações originam novas estruturas (PACE, 1990).

Além de serem relevantes na localização de cátions como contracátions, de diâmetro dos poros e também, na classificação das zeólitas (BRAGA; MORGAN, 2007).

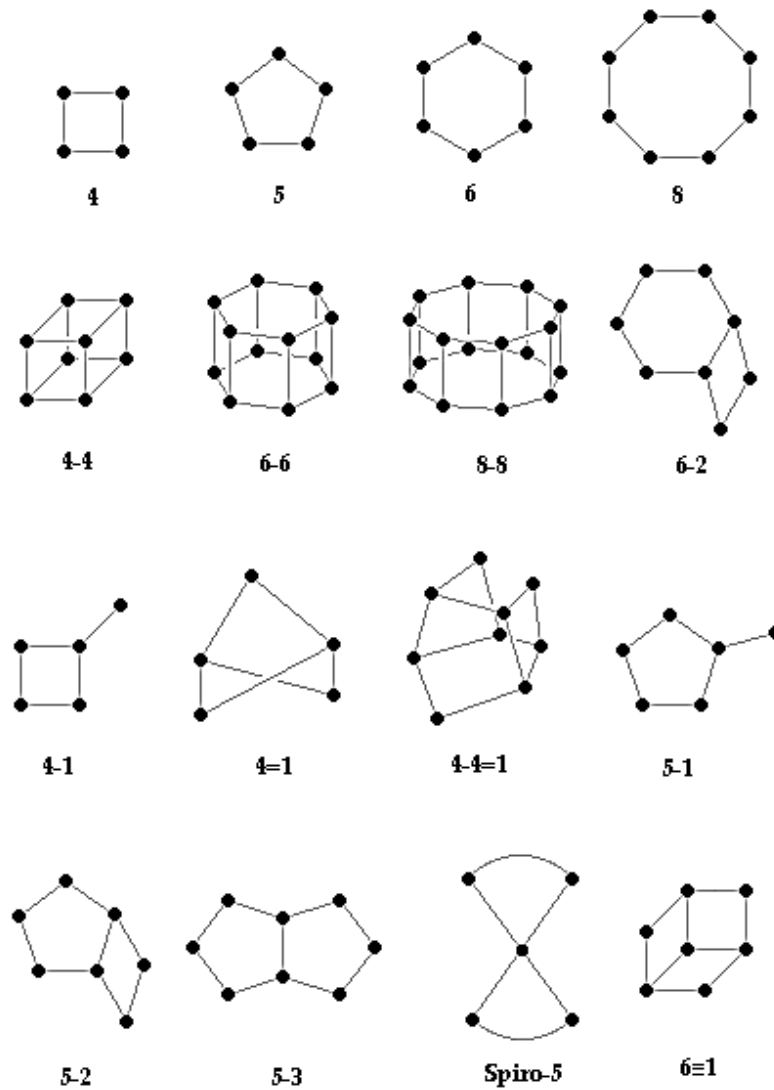
Para as multiplicidades das zeólitas existentes, são analisados, sobretudo, duas características fundamentais: a forma como os tetraedros se unem nas trocas com outros reagentes e pelo tipo de íon presente nos poros. Sendo assim, a transferência que ocorre no espaço intracristalino é cingido pelo diâmetro desses poros (LUZ, 1995).

Seguindo isso, a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classificou as zeólitas segundo seus tamanhos:

- Poros $<4\text{\AA}$ (pequenos),
- Poros 4 a 6\AA (médios);
- Poros de 6 a 8\AA (grande),
- Poros $>8\text{\AA}$ (supergrandes) e
- Poros $>20\text{\AA}$ (peneiras moleculares) (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Baseado na topologia estrutural, Breck (1974) considerou as zeólitas em sete grupos, tendo em vista, que a Tabela 2 ressalta os quatro primeiros grupamentos.

Figura 10- Unidades de construções secundárias das zeólitas

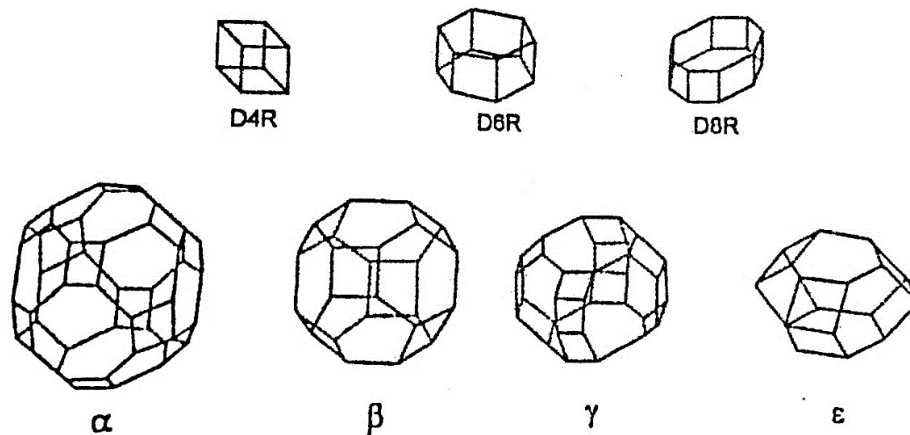


Fonte: <<http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html>>. Acessado em 22/08/2018 às 16:23h

Tabela 2- Classificação das zeólitas segundo Breck

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcina, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita

Fonte: Luz (1995)

Figura 11- Unidades de estrutura terciária das zeólitas

Fonte: Breck (1974)

2.3.3 Principais Propriedades e Usos

Devido sua estrutura e constituição, as zeólitas apresentam propriedades que as diferenciam de outros materiais. Entre as principais destacam-se:

a) Estabilidade Térmica

Segundo Rabo (1974), essa propriedade pode ser considerada quando a zeólita aquecida ultrapassa seu ponto de desidratação, mas mesmo assim, não interfere significativamente o grau de ordem da sua estrutura.

Aplicações podem ser verificadas em Maia, Angélica e Neves (2008), os quais constataram que no tratamento térmico da zeólita A, sintetizada a partir do rejeito de caulim, a mesma não sofreu transformações até 800°C. Também em Castro (2018), que realizou o estudo da estabilidade térmica para zeólita tipo Faujasita, constatando que até 600 °C a estrutura cristalina se mantém inalterada e a partir de 800 °C se tem a obtenção de fases iniciais de nefelina.

b) Elevada capacidade de troca catiônica

Esse processo consiste em retirar os íons não desejáveis do material aquoso (água, por exemplo) através da troca desses com os íons do material zeolítico. O procedimento de troca iônica é possível, pois estruturalmente as zeólitas possuem “desequilíbrio de cargas”, as quais atraem cátions próximos e mantem a neutralidade da reação (RABO, 1974; MAIA, 2011).

Devido a essa propriedade, as zeólitas são usadas: no tratamento de efluentes (indústrias e domésticos), abastecimento de água, drenagem de minerações, recuperação da energia solar e na construção civil (KALLÓ, 2001; TCHERNEV, 2001; DABROWSKI et al., 2004; DIMIRKOU, 2007; RIOS; WILLIAMS; ROBERTS, 2008).

c) Capacidade de adsorção

Segundo Pace (1990), por conta da estrutura microporosa as zeólitas são responsáveis pela seletividade da forma e se comportam como peneiras moleculares. Possuem em sua estrutura poros de tamanho uniforme e por isso, apresentam a capacidade de adsorção, pois separam compostos levando em consideração o tamanho e a forma das moléculas (BARRER, 1978; BRECK, 1974). Maia (2011) ressalta que a eficiência dessa propriedade nas zeólitas é devido a sua estrutura cristalina oferecer cavidades espaçosas.

Como adsorventes esse material é utilizado, principalmente, para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes. Nesse último, diminui a concentração de fosfatos e evita o processo de eutrofização (LUNA; SCHUCHARDT, 2001; SHINZATO, 2007).

d) Catalíticas

Essa propriedade é permitida nas zeólitas, quando as mesmas possuem superfícies ativas que garantem sistema interno de passagem e tamanho das cavidades internas (LUZ, 1995). Segundo Guisnet e Ribeiro (2004), como catalizadores, as zeólitas são aplicadas na transformação do hidrocarboneto em refino de petróleo, além de apresentarem um papel fundamental na proteção do meio ambiente, pois produzem de forma ecológica.

Luz (1995) observa que como catalizadores, as zeólitas sintéticas apresentaram seu primeiro uso comercial no craqueamento, substituindo os catalisadores amorfos de sílica-alumina. Atualmente, nesse ramo do petróleo apresentam aplicações na transformação do metanol em gasolina, alquilação, polimerização e outras.

2.4 Síntese Hidrotermal

Atualmente, sintetizar zeólitas tem se tornando bastante frequente nos laboratórios de várias universidades. Vários procedimentos foram realizados e tornaram-se padrões para a

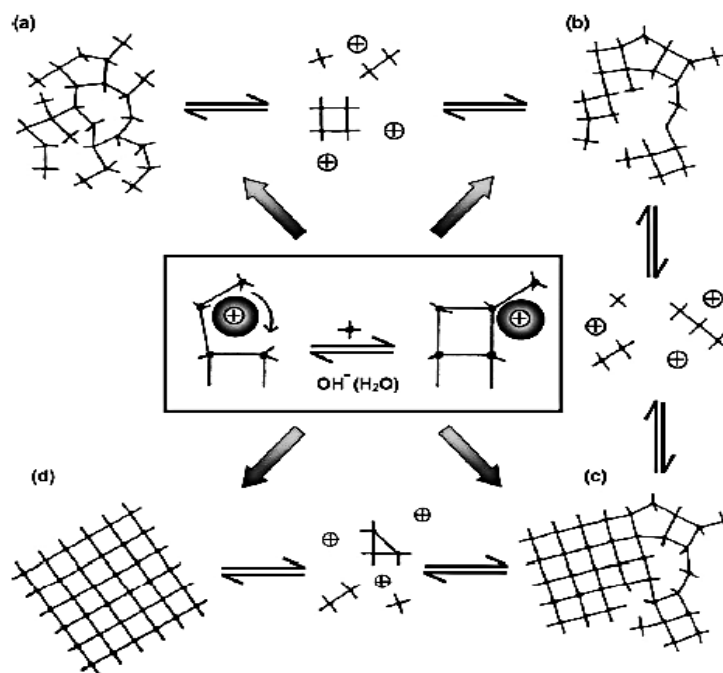
produção desse material, alguns desses estudos podem ser constatados em manuais emitidos pela IZA (BIESEKI, 2016).

As zeólitas podem ser formadas por meio de vários processos, entre eles, o hidrotermal. “O termo hidrotermal é utilizado em um sentido amplo e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contêm os componentes químicos necessários [em quantidades balanceadas, para se obter o produto final de interesse]” (BRECK, 1974, p. 245, tradução da autora). Autores como Rigo et al., (2009), ressaltam que as sínteses de zeólitas só ocorrem em condições hidrotérmicas quando:

- Utiliza-se reagentes que são fonte de silício e alumínio;
- Usa-se um agente mineralizador (por exemplo, a OH^-);
- Empregam-se moléculas orgânica que tem objetivo direcionar a estrutura e
- Cátions inorgânicos (como, Na^+ ou K^+) que neutralizam a carga da estrutura zeolítica.

Para Cundy e Cox (2003), de uma forma geral, o mecanismo de síntese das zeólitas segue o esquema descrito na Figura 12, em que: a) indica o período de indução ou início da reação, no qual, os reagentes interagem e o produto zeolítico nasce, b) há um aumento na ordenação da fase amorfa, c) inicia-se o processo de nucleação, onde as áreas são organizadas, chegam a um tamanho e iniciam o crescimento da estrutura e d) quando os reagentes são dissolvidos e os cristais param de crescer, a reação entra do estado estacionário até que o processo de síntese seja interrompido.

Figura 12- Mecanismo geral de síntese das zeólitas



Fonte: Cundy e Cox (2003)

O processo de síntese das zeólitas também, pode ser produzido partindo-se dos resíduos de caulim. Nesse procedimento, a caulinita passa por um tratamento térmico para formar metacaulinita, esta reage levando em consideração a relação $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} > 1$ e os principais fatores que influenciam nos procedimentos de síntese como, temperatura, tempo de cristalização, teor de água e outros (BRECK, 1974; SALDANHA, 2006; MAIA et al., 2007; MUZZI et al., 2008).

Quando empregado os rejeitos industriais nos processos de sínteses das zeólita, além da contribuição com o meio ambiente, existe o fato de ter baixo custo com materiais (PANTOJA, 2017). Por isso, na Universidade Federal do Pará vários estudos vêm aplicando o resíduo de caulim, como fonte de silício e alumínio nas sínteses zeolíticas. Entre esses trabalhos, ressalta-se: a síntese de sodalita em baixa temperatura (ARAÚJO, 2015), síntese da zeólita Faujasita induzida por uma solução de envelhecimento (ALVES, 2016), zeólita KA utilizando resíduo caulínico (NEGRÃO, 2017), além do estudo da influência do tempo no de envelhecimento e adição de semente na síntese da zeólita A em um sistema dinâmico (PANTOJA, 2018).

2.4.1 Fatores básicos de influência

Nos procedimentos sintéticos, foram verificados por diversos autores que existem variáveis básicas que influenciam no produto final. Portanto, em todo trabalho de síntese das zeólitas, esses parâmetros devem ser estudados cautelosamente, para que assim, ocorra sua manipulação de acordo com a zeólita desejada. Cejka et al., (2007) em seus estudos descrevem que existem numerosos fatores de influência. Dentre eles:

a) Temperatura e Tempo do processo

Assim como em outros processos químicos, a temperatura e tempo do processo são de extrema relevância nas sínteses zeolíticas. Como ressalta Hildebrando (2012), a fase da zeólita de interesse só pode ser alcançada se for utilizando uma faixa específica de temperatura e tempo.

Com mudanças na temperatura ou no tempo da síntese, novos tipos de zeólitas são formadas. Esse fato pode ser evidenciado nos estudos de Ferret (2004), o qual primeiramente sintetizou a 60°C e formou as zeólitas X e Y, por seguinte, ao aumentar a temperatura para 100°C obteve, além das espécies anteriores, as zeólitas P, chabazita e sodalita.

No presente trabalho, será possível observar que as condições de tratamento térmico da caulinita (temperatura e tempo de calcinação), também, influenciam na formação das zeólitas com relação Si/Al >1. Para síntese de zeólitas com relação Si/Al =1, segundo Maia et al.,

(2014), como a zeólita A, a metacaulinita mais reativa nesse processo será aquela que apresentar elevado teor de Al na coordenação tetraédrica.

Portanto, para zeólitas de $Si/Al = 1$ ocorre um determinado comportamento que é diferente para aquelas com relação $Si/Al > 1$. Isso será apresentado na seção Resultados e Discussões, desse trabalho.

b) Composição da mistura reacional

Além dos aspectos físicos, também deve-se levar em consideração a composição da mistura. Segundo Zhun, Sharapin e Zhang (1998 apud Pace, Rendón e Fuentes, 2000), as proporções moleculares, os reagentes que serão fonte de alumínio, silício, os cátions de compensação e os sais afetam diretamente o tamanho da zeólita.

Como ratifica Pace (1990), as condições de preparo, o estado dos reagentes e sua introdução na mistura são parâmetros utilizados para o melhor controle do processo de síntese. Ainda Mintova et al., (1996), constatou que o tamanho do cristal depende fortemente do tipo de fonte de sílica usada.

c) Teor de Água

A água se comporta como solvente da reação nas sínteses. Sofre variações de volumes dependendo do tipo de zeólita desejada e entre suas contribuições, menciona-se o fato da mesma agir como agente mineralizante na quebra das ligações primárias (Si-O-Si ou Si-O-Al) o que induz, a diminuição da viscosidade da mistura, pois aumenta a reatividade química (PACE, 1990).

Para Szostak (1989) na fase líquida, o alto teor de água corresponde nas baixas concentrações de silício e alumínio, o que resulta em uma fase menos estável. Porém, se a quantidade de água for baixa, as concentrações dos reagentes serão altas e a fase será mais estável.

2.5 Zeólita Analcima

Segundo Breck (1974), a zeólita Analcima também conhecida como analcina, analcidite, analcite, analzim e entre outras denominações é um material cristalino poroso, cujo nome resulta da palavra grega que significa “fraco”, pois quando aquecida possui fraca propriedade eletrostática. Pertence ao grupo das zeólitas, contudo em condições naturais são comumente encontradas com feldspatoídes, e por ter propriedades análogas a estes minerais, também são chamadas de feldspatoide (NAVICKAS; SPOKAUSKAS; STUOPYS, 2003).

Apresenta um diâmetro cinético de 2,6Å e sua formulação química da célula unitária é $\text{Na}_{16}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]16\text{H}_2\text{O}$, a qual também, pode ser demonstrada pela seguinte fórmula em termos de óxido: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SALDANHA, 2006).

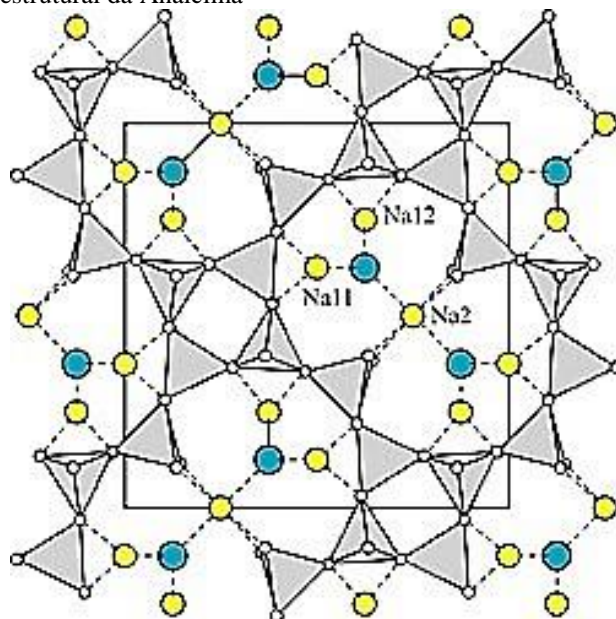
A determinação da estrutura de analcima por Taylor, representou um marco na mineralogia das zeólitas. Não só foi umas das primeiras estruturas zeolíticas a ser determinada, como também, impulsionou a descoberta de que os tetraedros (Si, Al) estão em um arranjo estrutural (IZA, 2018).

Sua estrutura é bastante complexa, mas de uma forma resumida, constitui-se por canais irregular de 4 a 6 anéis que se acoplam para criar 8 e 12 anéis (BRECK, 1974; YOKOMORI e IDAKA, 1998; AZIZI e YOUSEFPOUR, 2009). Identificar esse tipo zeolítico requer uma análise cautelosa, devido principalmente, a complexidade de sua estrutura interna.

Segundo a IZA (2018), o arcabouço analcima consiste em quatro anéis unidos, dispostos em cadeias e enroladas em torno de eixos tetraedros. As “correntes paralelas” alternam os eixos e cada anel é um componente de três cadeias mutuamente perpendiculares. Os Na (círculos amarelos) e moléculas de água (círculos azuis), estão dispostos perto onde as cadeias se interligam.

A Figura 13 representa estruturalmente essa zeólita e o Quadro 2 expõem as principais morfologias da Analcima.

Figura 13- Representação estrutural da Analcima



Fonte: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcime.htm>>. Acessado em: 12 ago. 2018.

hidratadas”, os íons de sódio permanecem coordenados em octaedros distorcidos com quatro oxigênios e duas moléculas de águas. A água presente nessa zeólita, varia linearmente com o teor de sílica (BRECK, 1974).

À medida que o teor de sílica aumenta, a população de cátions diminui e há um aumento simultâneo no número de moléculas de água. Os íons de Na^+ podem ser trocados por cátions de metais alcalinos (Li, K), NH_4^+ , Ag e alcalinos terrosos (Ca, Mg) a altas temperaturas (225°C). Se os íons são grandes, eles ocupam as posições da água. Se a substituição total de potássio é alcançada, a “zeólita” resultante não terá água intracristalina (BRECK, 1974, p. 68, tradução da autora).

Se os íons são grandes, eles ocupam a posição da água, por exemplo, se for substituído o íon sódio em analcima por potássio ou céσιο, as moléculas de água serão removidas, pois há ocupação nos sítios por um íon de um metal alcalino, logo, o grau de hidratação varia com a troca do íon (BRECK, 1974).

Em termos de síntese, essa zeólita foi produzida a partir de diversas misturas reacionais. A Tabela 3 expõe as principais produções sintéticas da zeólita analcima, empregando o método hidrotérmico.

Tabela 3- Principais estudos sobre a zeólita analcima

Ano	Método hidrotérmica	Autor
1880	Silicato de sódio e alumina á 180°C	Schulten
1882	Silicato de sódio, Aluminato de sódio a 180°C	Schulten
1883	Sílica, hidróxido de sódio, Alumina 400°C	Friedel e Sarasin
1885	Através da conversão de chabazita 200°C	Lemberg
1887	Caulim, silicato de sódio, 200-220°C	Lemberg
1936	Silicato de sódio, Aluminato de sódio, 282°C	Straub

Fonte: Breck (1974)

Estudos recentes ressaltam a produção de zeólita Analcima por meio do processo hidrotermal e empregando o caulim, como matéria-prima nas sínteses. Entre as pesquisas, estão:

- a) Saldanha (2006) que empregou além do rejeito de caulim do município de Ipixuna-PA, o hidróxido de sódio e diatomito como fonte de sílica adicional. Determinou as condições de temperatura, pressão, tempo de reação, a proporção de sílica, natureza da fonte de sílica, disponibilidade de sódio e realizou vários ensaios, com a finalidade, de identificar as influências dessas variáveis. A síntese foi efetivada a 215°C por 24 horas,

após isso, o produto passou por filtragem e secagem. O meio reacional aplicado que permitiu a “melhor condição” de síntese foi: razão Si/Al = 7,2, solução de hidróxido de sódio igual a 0,02 mol e 30 mL de água destilada. Ainda segundo esse autor, mesmo ocorrendo a cristalização de Analcima em todas as amostras sintetizadas, existem também, outros parâmetros importantes que devem ser analisadas, entre elas: intensidade dos picos que se relaciona com a quantidade de material formado, surgimento de outras fases cristalinas, o que podem ser considerados impurezas, pois suas aparições não são adequadas no estudo e, também, a pouca cristalinidade, o que é revelado no alargamento dos picos.

- b) Kwakye-Awuah et al (2007), as sínteses foram realizadas partindo-se de: 9,8 g de caulinita dissolvida em 55 mL de água destilada. Também, 14,9 g de silicato de sódio (dissolvida em 36,5 g de água destilada) e misturados com 12,2 g de Trietanolamina. Totalmente homogeneizados, as misturas foram tratadas termicamente a 200°C por 24h. Após o tratamento hidrotérmico, o conteúdo da autoclave foi lavado com 1L de água destilada, filtrado em vácuo e seco na estufa a 100°C.
- c) Mores (2010) baseou-se nos estudos de Saldanha (2006). Para a síntese, pesou-se 2,61 g de Metacaulim, 3,66 g de diatomito Celite 545, 8 mL de solução de NaOH (5 M) e 20 mL de água destilada, essa mistura foi introduzida na autoclave e a aquecimento em mufla a 210°C por 24 horas. No processo adotado por Saldanha (2006) na separação por filtração da zeólita analcima, era adquirida a zeólita (fase sólida) e uma solução de NaOH, que continha o restante do hidróxido de sódio não reagido, sendo descartada do processo e tornando-se uma problemática econômica e ambiental. Com isso, Moraes (2010) desenvolveu um processo de produção da analcima, livre do rejeito de NaOH, através da adoção de uma “formulação básica” e do “reaproveitamento” de NaOH, durante cinco ciclo de produção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais, métodos experimentais e as principais técnicas de caracterização microestruturais, empregados na construção desse estudo.

3.1 Materiais

Foram usados os seguintes materiais para a síntese da zeólita Analcima:

- ✓ Resíduo de Caulim → Como fonte de Silício (Si) e Alumínio (Al) foi empregue o resíduo derivado do beneficiamento de caulim. Nas condições “in natura”, esse minério foi cedido ao laboratório de química da Universidade Federal do Pará (UFPA), por uma empresa mineradora localizada no município de Barcarena-PA (Figura 14 a).
- ✓ Hidróxido de Sódio (NaOH) → Utilizado como fonte de Sódio (Na), em solução a 4,98M (Figura 14 b).
- ✓ Metasilicato de Sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) → Aplicado como fonte adicional de Na e Si (Figura 14 c).

Figura 14- Principais materiais usados para a produção da zeólita Analcima



a)

b)

c)

Fonte: Autora (2018)

3.2 Métodos

Os métodos utilizados nesse estudo, baseiam-se na metodologia experimental, iniciando pelo tratamento do resíduo, posteriormente ocorreram as sínteses dos materiais zeolíticos e por fim, a caracterização dos mesmos. Todas essas etapas serão descritas a seguir.

3.2.1 Tratamento do Resíduo

O caulim “in natura” passou, primeiramente, por um processo de secagem em estufa durante 4 horas e a temperatura de 100°C (Figura 15). Retirada a umidade, o material foi transferido para os procedimentos de homogeneização e quartejamento. Por seguinte, para a diminuição granulométrica e obtenção de um tamanho ideal das partículas, foi pulverizado em gral de ágata (Figura 16).

Figura 15- Estufa



Fonte: Autora (2018)

Figura 16- Pulverização em gral de ágata



Fonte: Autora (2018)

Após a pulverização, o resíduo foi levado a calcinação no forno tipo mufla (Figura 17). Esse tratamento térmico foi necessário no estudo, para promover a desidroxilação da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) por meio da liberação de água em forma de vapor, o que gera assim, a formação do metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), um material não cristalino e mais reativo que o caulim natural.

Figura 17- Forno tipo mufla



Fonte: Autora (2018)

Nessa etapa, foram realizados quatro tratamentos térmicos que resultaram no produto metacaulinita (MET). A Tabela 4, organiza os dados referentes a esse tratamento.

Tabela 4- Tratamento térmico do resíduo de caulim

Material	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Produto
Resíduo de caulim	700	4	MET-700-4
	700	2	MET-700-2
	650	4	MET-650-4
	650	2	MET-650-2

Fonte: Autora (2018)

Após tratadas termicamente, as amostras foram encaminhadas para caracterização no difratômetro de Raio X.







3.2.2 Processo de Síntese

Para o processo de síntese da zeólita Analcima, foram adotadas as seguintes séries experimentais:

- ✓ Primeira série de experimentos

Nessa série, cada síntese seguiu o Procedimento Operacional Padrão (POP) detalhado no Quadro 3. Todas as misturas foram preparadas partindo-se da relação $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,45$ e tendo na composição reacional, o metacaulim, metasilicato de sódio, hidróxido de sódio e água destilada. Respectivamente, com relação ao metacaulim, a proporção em massa foi 1:1,91:0,72:11,47.

Quadro 3- POP para síntese da primeira série experimental

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA ANALCIMA				
Ordem	Etapa	Procedimento	Finalidade	Ilustração
1	Preparação	Pesar a composição reacional.	Obter a mistura reacional.	
2	Processo Hidrotermal	Adicionar os reatores na estufa por 8 horas à 150°C.	Ocorrer a Síntese.	
3	Lavagem	Retirar os reatores da estufa e encaminhar cada mistura a um erlenmeyer. Nessa vidraria, ocorrerão as lavagens e medições.	Atingir a decantação e um potencial hidrogeniônico na faixa de 7,0 à 8,0.	
4	Filtração	Repassar cada produto lavado para um erlenmeyer que terá um funil encaixado em sua parte superior.	Filtrar o produto da síntese.	
5	Secagem	Encaminhar o produto à estufa por 4h a 100°C.	Retirar a umidade da mistura e eficiência na caracterização.	
6	Finalização	Acondicionar o produto em potes.	Encaminhar as amostras ao DRX.	

*Reatores 1, 2, 3 e 4 continham as mesmas concentrações, porém em cada, havia um tipo de metacaulim.

Fonte: Autora (2018)

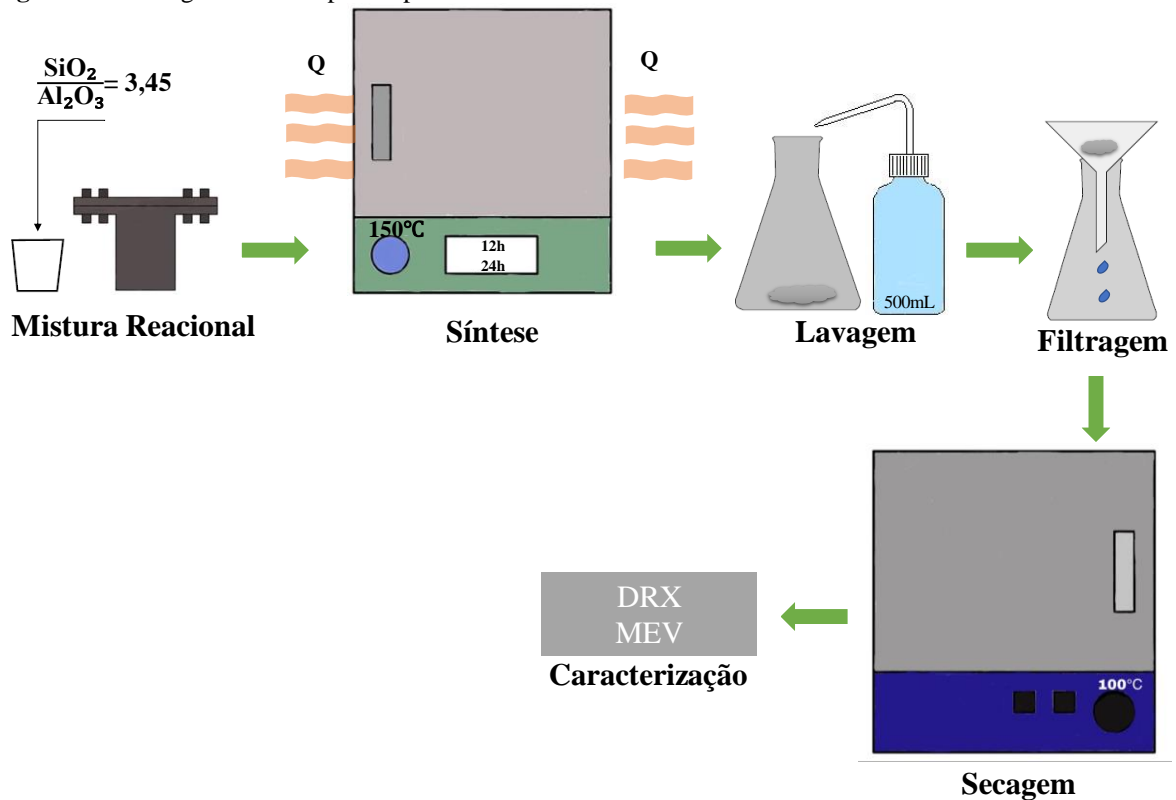
Após as sínteses, os materiais foram conduzidos a Difração de Raio X (DRX) e verificou-se que nas quatro amostras vários tipos de zeólitas foram sintetizadas. Para segunda série, variáveis serão escolhidas para verificar a possibilidade de se obter uma única fase, otimizando o processo.

✓ Segunda série de experimentos

Na segunda série de experimentos, o tempo de síntese aumentou para 12 e 24 horas, porém, a quantidade da mistura reacional e os outros fatores de influência permaneceram os mesmos. Concluída as sínteses, as amostras seguiram para a caracterização no DRX e MEV.

De forma simplificada e introduzindo as mudanças ocorridas, a Figura 18 destaca, por meio de um fluxograma, as etapas do processo de síntese da segunda série experimental.

Figura 18- Fluxograma das etapas do processo de síntese da zeólita Analcima



Fonte: Autora (2018)

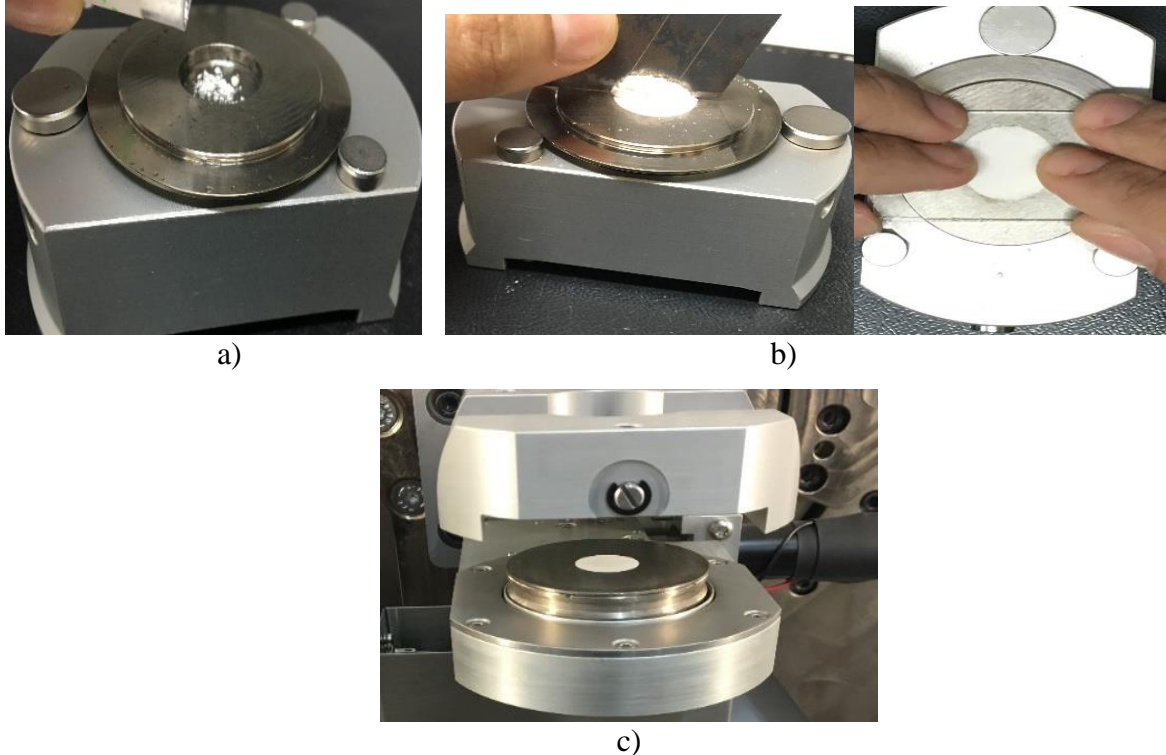
3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difração de Raio X (DRX)

Nesse estudo, as quatro amostras de metacaulim e os materiais obtidos após as sínteses, foram caracterizados no laboratório de Difração de Raio X do centro de Geociências da UFPA.

No preparo das amostras, utilizou-se um suporte que continha duas partes circulares, a primeira foi preenchida com as amostras (Figura 19 a) e para fixar melhor, uma lâmina e uma peça retangular de vidro auxiliaram no preenchimento (Figura 19 b). Por fim, a segunda peça foi acoplada a primeira, e o porta amostra passou por uma rotação em 180°, para que as peças encaixadas fossem retiradas e seguissem ao difratômetro (Figura 19 c).

Figura 19- Etapas de preenchimento do porta amostra



Fonte: Autora (2018)

A obtenção dos dados foi realizada a partir do difratômetro modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60), conforme ilustra a Figura 20. Para identificação do tipo de zeólita, empregou-se os softwares X'Pert Data Collector versão 2.1a e X'Pert HighScore versão 2.1b.

Figura 20- Difratorômetro de Raio-X



Fonte: Autora (2018)

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens anexadas neste trabalho, foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA 3 LMU da TESCAN (Figura 21 a) do laboratório de metalografia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA). A metalização estabeleceu-se em 4 minutos, utilizando uma fina película de ouro, a qual, foi inserida sobre as amostras e por meio de elétrons secundários, geraram as imagens. Para o Sistema de Microanálise (EDS) empregou o AZTec Energy X-Act (da Oxford) com resolução de 129 eV (Figura 21 b).

Figura 21- Modelos do MEV e EDS



a)



b)

Fonte: Autora (2018)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

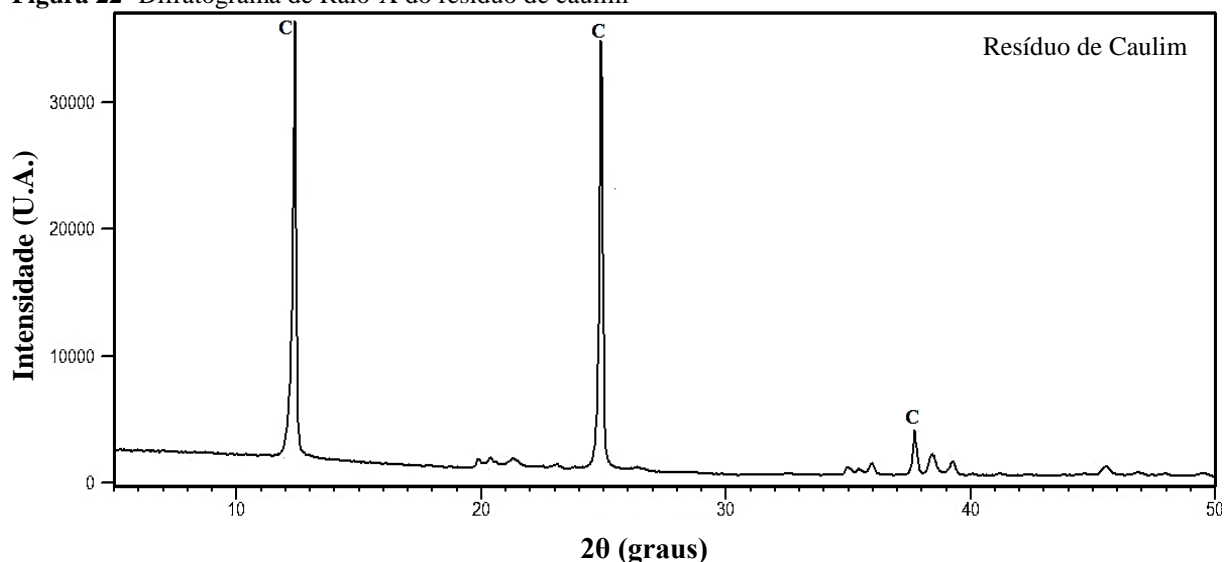
4.1 Material de Partida

4.1.1 Difração de Raios X do resíduo de caulim e do metacaulim

Através das análises por Difractometria de Raio X, o rejeito de caulim utilizado nas sínteses mostrou ser constituído exclusivamente de Caulinita (C). Confirmando-se no fato, da alta intensidade dos picos, conforme a Figura 22, característica da elevada ordem estrutural desse mineral.

Estudos de Maia et al. (2014), Araújo (2015), Dias (2015), Pantoja (2018) e Corrêa (2018), também obtiveram predominância próxima nessa fase mineralógica, ao empregarem o caulim proveniente da mesma região.

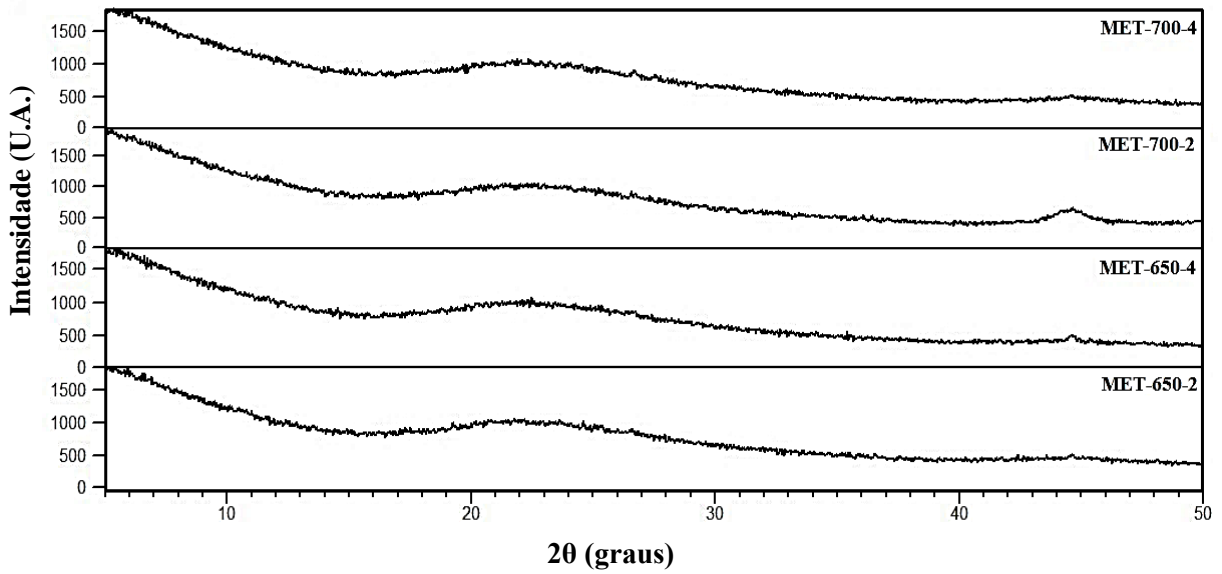
Figura 22- Difratoograma de Raio-X do resíduo de caulim



As transformações de fase para Metacaulinita (MET) ocorreram nos quatro tratamentos térmicos, segundo se observa na Figura 23.

Esse fato se consolida em função da ausência de picos de difração bem delineados, revelando-se típicos de um material amorfo, apropriado para as sínteses zeolíticas. Logo, ambas as amostras (Figura 23) se encontravam adequadas para o processo de síntese.

Figura 23- Difratomogramas de Raio-X das amostras de metacaulinita calcinada a 650°C (2 e 4 horas) e 700°C (2 e 4 horas)

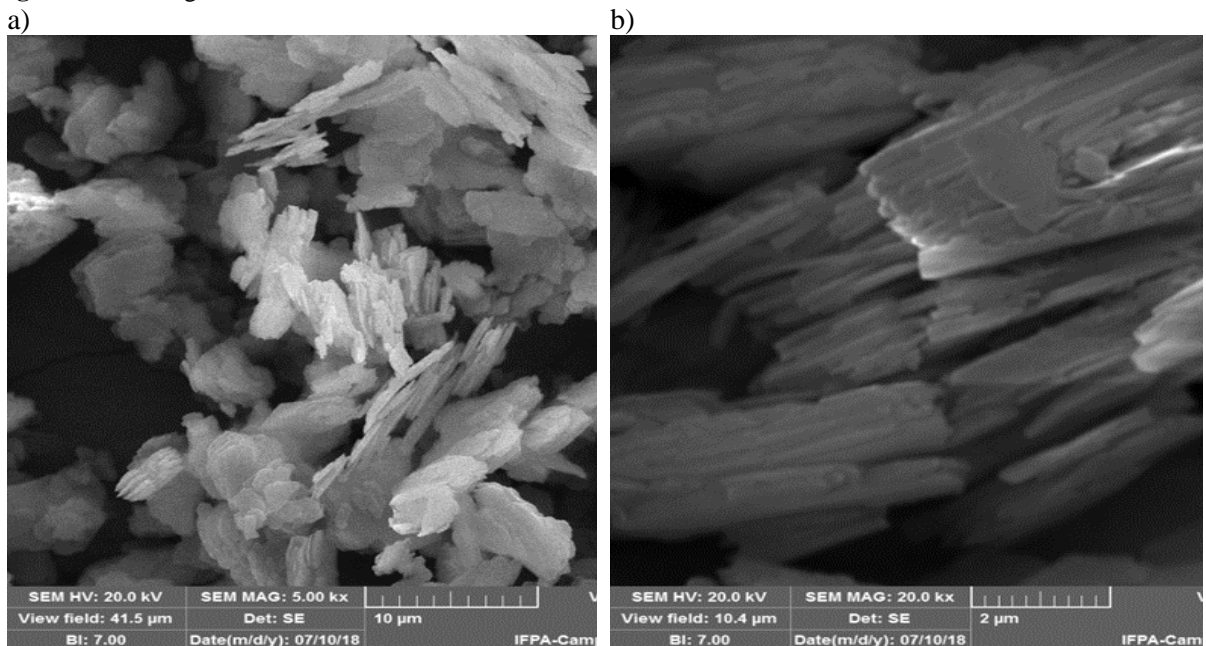


4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura do resíduo de caulim e do metacaulim

As imagens a seguir, foram geradas pela microscopia eletrônica de varredura e revelam as morfologias do resíduo de caulim (material de partida sem tratamento térmico). Na Figura 24 a, observam-se o empilhamento de “partículas grosseiras”, achatadas e na configuração pseudo-hexagonal (MAIA, 2011).

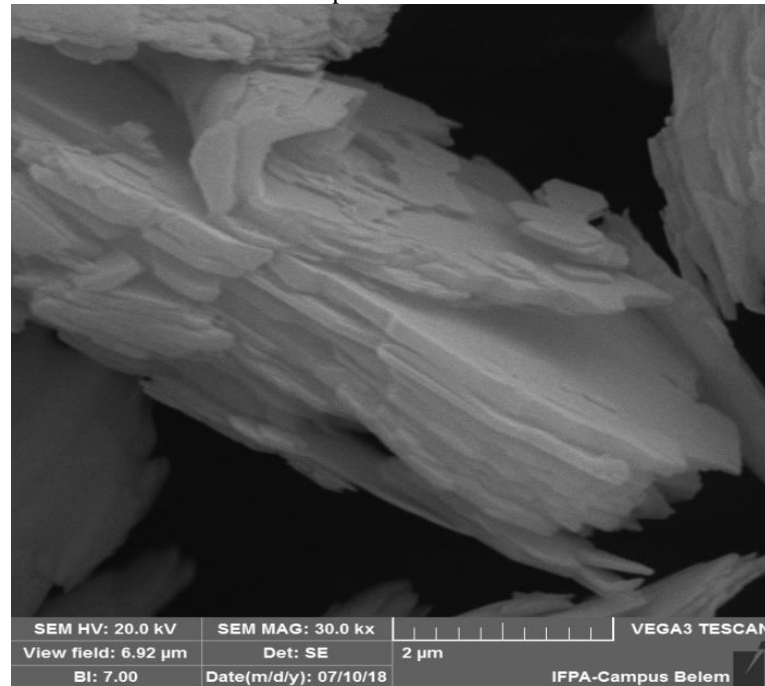
Em imagem ampliada (Figura 24 b), as partículas apresentam diferentes tamanhos e formam o que se nomeia na literatura de *booklets* ou sanfonas (SALDANHA, 2006).

Figura 24- Micrografias eletrônicas de varredura do resíduo de caulim



Na Figura 25, verifica-se que após a calcinação executada no tempo de 2 horas a 650°C, a metacaulinita formada permanece exibindo morfologia pseudo-hexagonal.

Figura 25- Micrografia eletrônica de varredura do produto MET-650-2



4.2 Processo de síntese da Zeólita Analcima

4.2.1 Difração de Raios X da zeólita analcima

Na tentativa de determinar uma condição otimizada de cristalização da analcima, esse estudo, ocorreu por meio de duas séries experimentais e formou vários tipos de zeólitas. Ratificando a afirmação de Breck (1974) que no processo de síntese da zeólita Analcima são previstas uma ampla variedade cristalina, entre os quais se destacam a phillipsita.

Os difratogramas da primeira série são expostos na Figura 26. Nessa se observa, primeiramente, que na síntese utilizando o metacaulim 700°C por 4 horas (produto ZEO-700-4) são analisados picos das zeólitas chabazita, phillipsita e analcima. Por outro lado, ao realizar a síntese com metacaulim, produzida na mesma temperatura e diminuindo o tempo para 2 horas (ZEO-700-2), observam-se picos característicos apenas da zeólita analcima. No produto ZEO-650-4, além de analcima, desenvolveu-se o cristal faujazita e o produto ZEO-650-2 apresentou picos de analcima e vários outros tipos cristalinos.

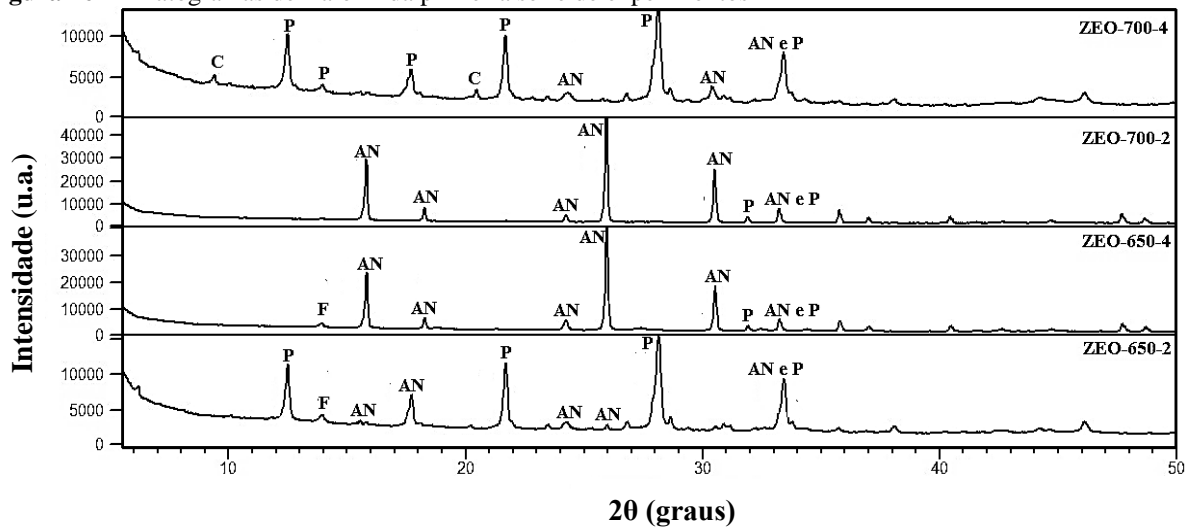
Dessa forma, para todas as condições de síntese, analcima foi produzida, ou seja, todas as amostras de metacaulins precursoras se mostraram reativas para essa zeólita. Assim, os

metacaulins preparados a 650°/2h, 650°C/4h, 700°/2h, 700°C/4h podem ser utilizados na síntese da zeólita analcima.

Como Saldanha (2006) destacou há muitos parâmetros a serem estudados na síntese da zeólita analcima, no caso desse trabalho, o objetivo seria além de diminuir a temperatura de síntese, em relação a trabalhos anteriores, também utilizar metacaulim produzido a partir de condições mais econômicas.

Sendo assim, na próxima série experimental, as sínteses foram realizadas com metacaulim preparado a 650°C/2h, com intuito de formar zeólita analcima de alto grau cristalino.

Figura 26- Difratogramas de Raio-X da primeira série de experimentos



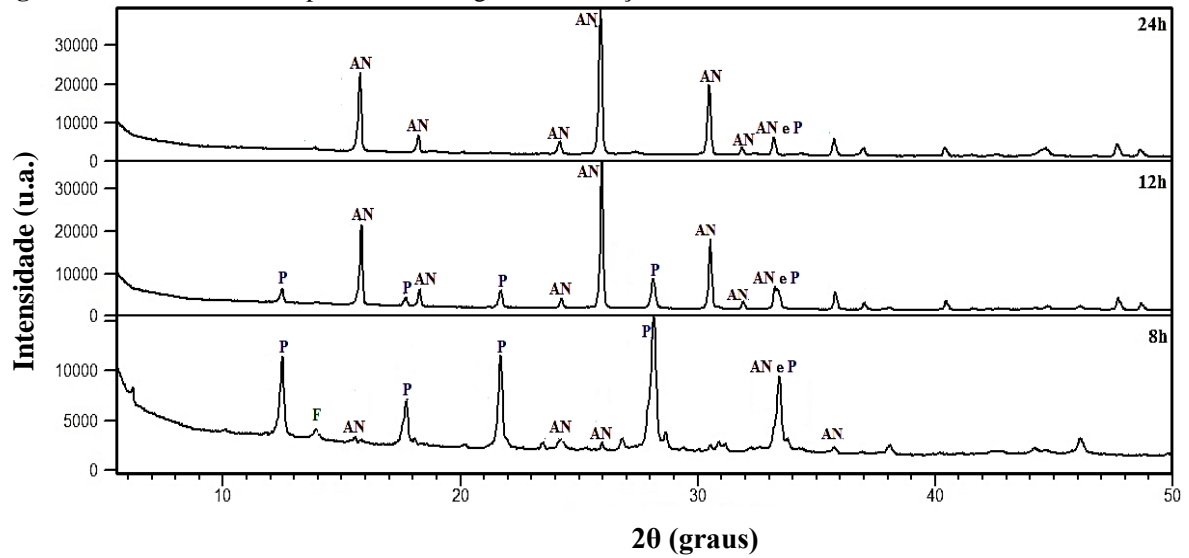
Legenda: C-Chabazita; P-Phillipsita; F-Faujzita e AN-Analcima

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas dos produtos da 2ª série de experimentos. Nessa etapa, a temperatura (150°C) e a composição reacional permaneceram iguais ao da série anterior, entretanto, o tempo de síntese aumentou para 12 e 24 horas.

Em 12 horas, nota-se que faujazita deixou de ser formada, existindo apenas analcima e alguns picos característicos da zeólita phillipsita. Quando o tempo de reação aumentou para 24 horas, não se observaram alterações significativas, apenas a inexistência de alguns picos de phillipsita. Esse fato, confirma as informações citados por Breck (1974), o qual adverte que para grandes tempos reacionais não ocorrem mudanças expressivas na qualidade de Analcima.

Deste modo, a partir de 12 horas já se teve analcima com boas condições, porém foi somente, no tempo de 24 horas que essa zeólita se tornou fase cristalina majoritária, com alta intensidade dos picos (Figura 27).

Figura 27- Influência do tempo de autoclavagem na formação da analcima



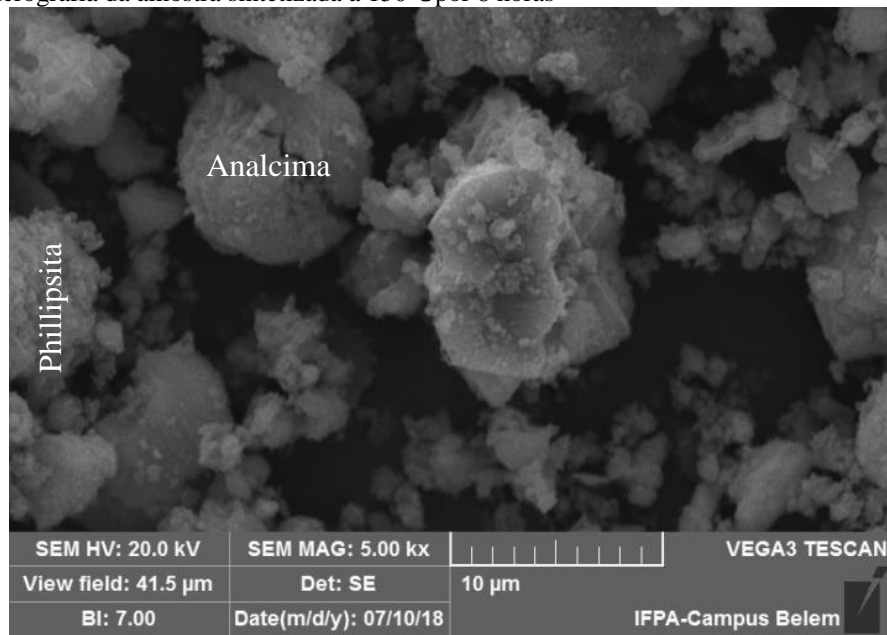
Legenda: C-Chabazita; P-Phillipsita; F-Faujazit e AN-Analcima

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita analcima

As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura dos produtos sintetizados na segunda série experimental, estão representadas nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente.

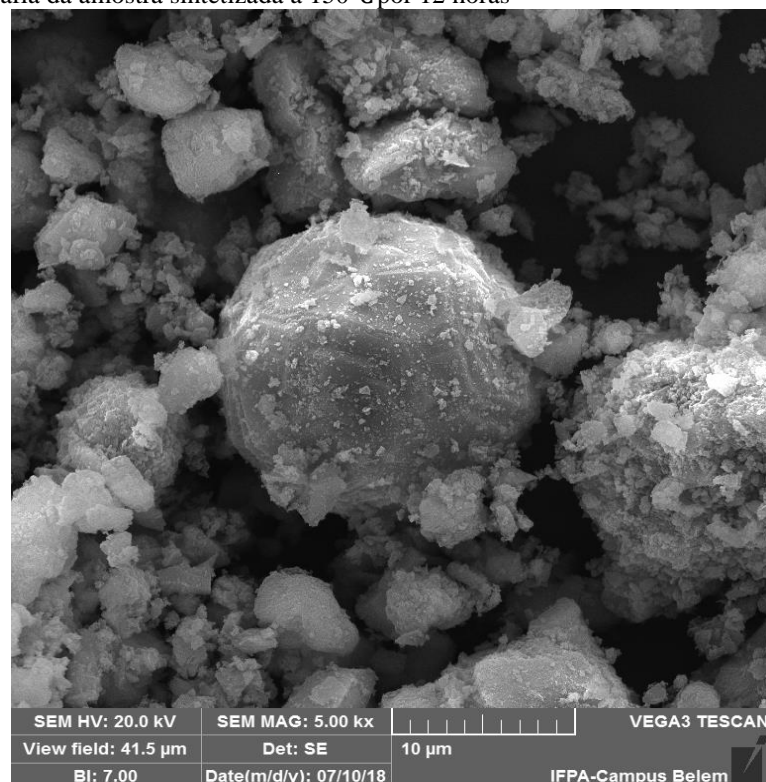
Para o produto sintetizado a 150°C por 8 horas (Figura 28) se observou a zeólita analcima na forma “*trapezohedrica* com muitos cubos”, como ressaltado por Tschernich (1992 apud Saldanha, 2006). Além disso, conforme indicando anteriormente nos resultados do DRX, phillipsita foi o cristal predominante nesse produto, ficando também, evidentes no MEV morfologias semelhantes a essa zeólita.

Figura 28- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 8 horas



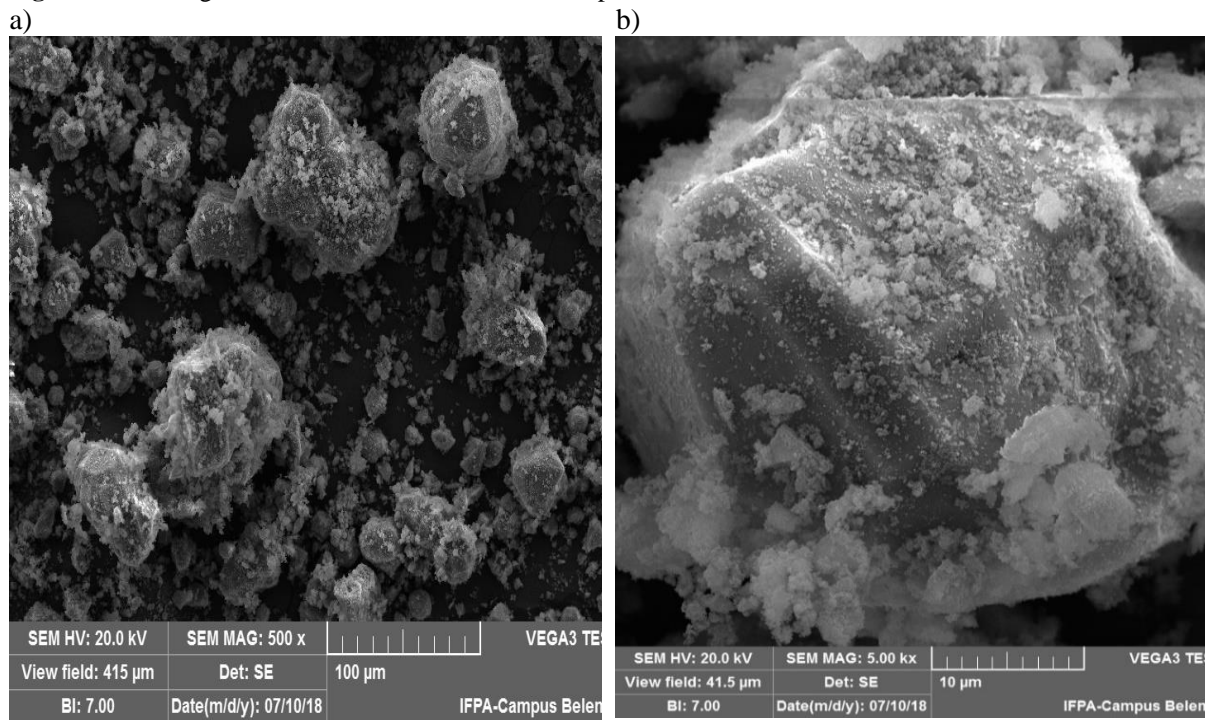
Mantendo a temperatura de síntese em 150°C e variando o tempo para 12 horas, verificou-se que a morfologia da zeólita analcima esteve mais evidente. Nesse produto (Figura 29), a forma adquirida por esse cristal foi “*trapezohedrica com cubos e doctahedrico*”, mesma citada por Tschernich (1992) apud Saldanha (2006).

Figura 29- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 12 horas



A Figura 30 expõem as imagens do produto formado com o aumento do tempo de síntese para 24 horas. Analisa-se que a zeólita analcima assumiu morfologia “Trapezohedrica dodecaedro e cubos” e mesmo não sendo o único cristal formado no produto se destaca como sendo o majoritário.

Figura 30- Micrografia da amostra sintetizada a 150°C por 24 horas



5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

Para todas as quatro amostras de metacaulins, calcinadas em temperaturas e tempos diferentes, usadas como material de partida, analcima foi produzida. Assim, os metacaulins preparados a 650°/2h, 650°C/4h, 700°/2h, 700°C/4h podem ser considerados como reativos na síntese da zeólita analcima, para as condições de cristalização estudadas.

A melhor forma dentre as desenvolvidas no trabalho, de sintetizar a zeólita Analcima, consiste em utilizar a temperatura de 150°C e o tempo de 24 horas, partindo de metacaulim calcinado a 650°/2h, como fonte de Si e Al.

Diante disso, o estudo se mostrou de grande importância para a área da pesquisa dos materiais zeolíticos, pois obteve zeólita analcima, a partir de metacaulim preparado em temperaturas menores que já usadas em outros trabalhos.

Além disso, uniu conhecimentos da Engenharia Industrial e da Química, com o objetivo de desenvolver um produto que emprega resíduo industrial para produção de alto valor agregado. Uma vez que, com a otimização do processo, o produto formado gera economia para as indústrias beneficiadoras de caulim, contribuição para o meio ambiente e baixo custo de fabricação, se comparado a outros materiais.

5.2 Sugestões

Como ressaltado no trabalho, a zeólita Analcima tornou-se majoritária, conforme o tempo de síntese aumentava. Em 24 horas e a temperatura de 150°C, grande parte do produto formado consistiu nesse cristal, porém, em pequena quantidade, houve a formação de Phillipsita. Logo, com a finalidade de melhorar cada vez mais esse processo de síntese, propõem-se as seguintes sugestões:

- ✓ Aumentar o tempo de síntese, com o intuito de tornar Analcima a única fase zeolítica no produto;
- ✓ Definir parâmetros de envelhecimento e aplicá-lo antes do processo hidrotermal;
- ✓ Alterar a relação Si/Al da mistura reacional, com a finalidade de avaliar os efeitos dessa relação na estrutura da Analcima;
- ✓ Analisar a possibilidade de aplicar a zeólita, sintetizada nesse estudo, em processos industriais, tais como: removedor de metais pesados, adsorventes, catalisadores químicos e outros.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. Rio de Janeiro: Química Nova, v. 27, n. 2, p.315-319, 2004.
- ALVES, M. **A síntese da zeólita faujasita induzida por uma solução de envelhecimento a partir do rejeito de caulim.** 2016. Trabalho de conclusão de curso -Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.
- AMPIAM, S. G. **Bureau of mines, mineral commodity profiles.** USA: 1979.
- ARAÚJO, J.C. et al. Caracterização da microestrutural de caulinitas pela difração de raios-X. Revista Matéria, v. 11, p. 361-371, 2006.
- ARAÚJO, J. M. **Síntese de sodalita em baixa temperatura a partir de rejeito de caulim.** 2015. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR10004:** Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro, 2004.
- AZIZI, S. N.; YOUSEFPOUR, M. Synthesis of Aluminum-Rich Analcime Using an Ethylene Diamine Derivative as Template. Z. Anorg. Allg. Chem, v. 635, n. 11, p. 1654-1658, 2009.
- BARATA, M. S. **Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas).** 2006. Tese de Doutorado -Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- BARRER, R. M. **Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.** Academic Press, 1978.
- BIESEKI, L. **Síntese de zeólitas e argilas ácidas a partir e matérias primas naturais.** 2012. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BRAGA, A.A.C., MORGAN, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. Química Nova, v.30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- BRECK, D.W. **Zeolitic Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use.** New York: Wiley, 1974.
- BRISTOW, C. M. **Kaolin paper underpins current demand.** Industrial Minerals, 1987.
- CARNEIRO, B. S. **O caulim duro da região do Rio Capim, Pará:** Mineralogia, geoquímica e avaliação das propriedades das cerâmicas. 2003. Dissertação - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

CASTRO, P. **Estudo da estabilidade térmica da zeólita do tipo faujasita sintetizada a partir de um resíduo de caulim proveniente da região norte do Brasil**. 2018. Trabalho de conclusão de curso apresentado a Faculdade de Engenharia Industrial, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

CEJKA, J. et al. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CORRÊA, R. **Síntese a zeólita phillipsita sódica a partir e um resíduo caulinitico o Estado do Pará**. 2018. Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Engenharia Industrial, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

CUNDY, C.S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history a development from the earliest days to present time. *Chemical Reviews*, v.103, p. 663-701, 2003.

DABROWSKI, A. et al. Selective removal of heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange methods. *Chemosphere*, v. 56, p. 91-106, 2004.

DANTAS, E.R.S. **Estudo da temperatura de fusão alcalina na síntese de zeólita A utilizando pó de vidro residual como fonte alternativa**. 2015. Monografia - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral Brasileiro (SMB)**, 2000. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>> acessado em 19 mar. 2018.

_____. **SMB** (2002). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>> acessado em 10 abr. 2018.

_____. **SMB** (2014). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>> acessado em 17 mai. 2018.

_____. **SMB** (2017). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>> acessado em 9 jul. 2018.

DIAS, R. N. **O uso de rejeito de caulim na cristalização da zeólita NaA induzida por uma solução de envelhecimento**. 2015. Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

DIMIRKOU, A. Uptake of Zn²⁺ ions by a fullyiron-exchanged clinoptilolite. Case study ofheavily contaminated drinking water samples. *Water Research*, v. 41, p. 2763-2773, 2007.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de (NH₄)₂SO₄. **XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XII_jic.htm>. Acesso em 21 ago. 2018.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim, 2010.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação comuréia. *Química Nova*, v. 24, p. 761-767, 2001.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, v. 26, 2003.

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

GRIM, R.E. **Applied Clay Mineralogy**. 2.edição. New York: McGraw-Hill, 1962.

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

HIDELBRANDO, S. C. A. **Efeito do tempo de síntese de zeólita A a partir de caulim amazônico, conformação por extrusão e verificação desta na eficiência de adsorção de NH₄⁺**. 2012. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

KALLÓ, D. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v.45, p. 519-550, 2001.

KING, R. J. Minerals explained 34, Analcime. **Geology Today**, v. 17, 2001.

KWAKYE- AWHUA. et al. Ação antimicrobiana e eficiência da zeólita carregada com prata X. *Aplicada microbiologia*, v. 104, 2007.

LUCCI, Elian Alabi (Org.). **Geografia**: homem e espaço. 6º ano. 24ª Ed. São Paulo: Saraiva, 2012.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, 2001.

LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. **Caulim**: um mineral industrial importante. Rio de Janeiro: CETEM, 1993.

LUZ A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. CETEM/CNPq, **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, 1994.

LUZ A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. CETEM/CNPq, **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, 1995.

LUZ, A. B. et al. **Caulim**: Usos e Especificações. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2005.

MAIA, A. A. B. **Síntese da Zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia**: aplicação como adsorvente. 2007. Dissertação de mestrado - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém.

MAIA, A. A. B. et al. *Cerâmica* 53, 319, 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. **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações de adsorção.** 2011. Tese de doutorado em Geoquímica e Petrologia - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, v. 46, p. 127–136, 2011.

MAIA, A. A. B. et al. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes *Applied Clay Science*, v. 87, p. 189, 2014.

MAIA, A. A. B. et al. *Applied Clay Science*, v. 108, p. 55, 2015.

MARANGON, A. G. S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada.** 2008. Dissertação de Mestrado - UFPR, Curitiba.

MÁRTIRES, Raimundo Augusto Corrêa. **Caulim:** Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2006. Disponível em: <www.dnpm.gov.br> Acessado em: 19 abr.2018.

MCCUSKER, L. B., LIEBAU F., ENGELHARDT G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.*, v. 73, p. 381- 394, 2001.

MINTOVA. et al. deposition of zeolite a on vegetal fibers. *Zeolites*, v.16, p.31-34, 1996.

MONTE, M. B. M. et al. **Caulim:** Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil. Rio de Janeiro: Centro de tecnologia mineral, 2001.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio.** 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará, Belém.

MORAES, C.G. **Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu^{2+} .** 2014. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém.

MULLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois.** 2013. Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Brasília.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, v. 17, p. 207-221, 2000.

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

MUZZI, L. et al. Mineralogical characterization and evaluation of adsorption properties of synthesized zeolites from flint kaolin from the Rio Capim Kaolin District, Brazil. Australia: Ninth International Congress for Applied Mineralogy, p. 529-536, 2008.

NAVICKAS, A. A.; SPOKAUSKAS A. A.; STUOPYS, A. Factors that influence analcime formation. *Geologija Vilnius*, v. 42, p.19-25, 2003.

NEGRÃO, M. **Síntese de zeólita ka utilizando resíduo caulínico**. 2017. Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

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

PACE, G.G; RENDÓN, A.R; FUENTES, G.R. **Zeólitas**: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2ª edición, Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 363, p. 98–104, 2010.

PANTOJA, D. S. Relatório PIBIC 2016-2017. **A Otimização do Processo de Síntese da Zeólita A pelos Métodos de Envelhecimento e Adição de Semente**. 2017. Pró-Reitoria de Pesquisa, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

PANTOJA, D. **Estudo da influência do tempo de envelhecimento e adição de semente na síntese da zeólita a em sistema dinâmico com uso de resíduo de caulim como fonte de silício e alumínio**. 2018. Trabalho de conclusão de curso - Faculdade de Engenharia Industrial, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba.

PAPROCKI, A. **Síntese de Zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia, Física e Química, Porto Alegre.

PAYRA, P; DUTTA, P.K. **Zeolite**: A primer. Handebook of zeolite science and technology. New York: Deekker, 2003.

PEÑA, U.; CARLOS, J. **Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002. Tese Doutorado - Universitat Politénica de Catalunya (UPC), Barcelona.

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

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

REZENDE, N. G. A. M. e ANGÉLICA, R. S. **Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil**. Brasília: DNPM/CPRM, vol. 4-B, p. 193-212, 1997.

RIOS, C.A.; WILLIAMS, C.D.; ROBERTS, C.L. Removal of heavy metals from acidmine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2008.

RIGO, R. T. et al. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, v. 32, p. 21, 2009.

SALDANHA, E. **Síntese e caracterização da zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. 2006. Dissertação de mestrado - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Belém.

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

SANZ, J. et al. *Am. Ceram*, v.71, p. 418, 1988.

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

SILVA, L. N. **Desenvolvimento do processo de síntese de sodalita a partir de rejeito de caulins da região amazônica**. 2013. Dissertação de mestrado - Programa de pós graduação em geologia e geoquímica, Instituto de geociências, Universidade Federal do Pará.

SOUSA, D. N. R. de. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. *Revista do instituto geológico*, p. 65-78, 2007.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**. New York: Van Nostrand Reinhold Catalysis series, 1989.

TCHERNEV, D.L. Natural zeolites in solar energy heating, cooling, and energy storage. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45, p. 589- 617, 2001.

TSCHERNICH, W. **Zeolites of the World**. Published by Geoscience Press, 1992.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

YOKOMORI, Y.; IDAKA, S. The crystal structure of analcime. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 365-370, 1998.

ZHUN N.; SHARAPIN; ZHANG J. **Three glucosides from *Maytenus ilicifolia***. *Phytochemistry*, 1998.

[HTTP://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcime.htm](http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Analcime/analcime.htm). Acessado em 12/08/2018 às 14:09h

[HTTP://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html](http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/structure.html). Acessado em 22/08/2018 às 16:23h