



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAFAEL DOS SANTOS FERNANDES SENA

ESTUDO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS TIPO A, X E
SODALITA EMPREGANDO REATORES VÍTREOS:
Análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir
de caulim residual da Região Amazônica

BELÉM
2013

RAFAEL DOS SANTOS FERNANDES SENA

**ESTUDO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS TIPO A, X E
SODALITA EMPREGANDO REATORES VÍTREOS:
Análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir
de caulim residual da Região Amazônica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos.

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Marlice Cruz Martelli.

BELÉM
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Sena, Rafael dos Santos Fernandes

Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e sodalita empregando reatores vítreos: análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir de caulim residual da região amazônica / Rafael Sena. – 2013

Orientador: Marlice Cruz Martelli;

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014

1. Zeólitos 2. Caulim - Amazônia 3. Resíduos industriais I.
Título

CDD 22.ed. 660.299

RAFAEL DOS SANTOS FERNANDES SENA

ESTUDO DA SÍNTESE DE ZEÓLITAS TIPO A, X E
SODALITA EMPREGANDO REATORES VÍTREOS:
Análise dos métodos dinâmico e estático de síntese a partir
de caulim residual da Região Amazônica

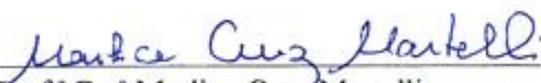
Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará, como parte
dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Inorgânicos.

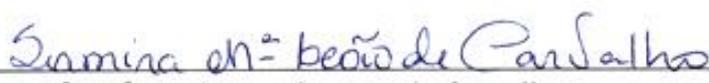
DATA DA AVALIAÇÃO: 26 / 12 / 2013.

CONCEITO: APROVADO.

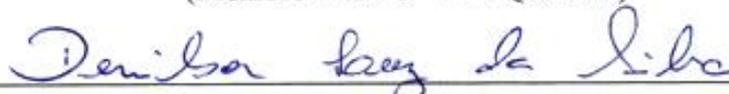
BANCA EXAMINADORA



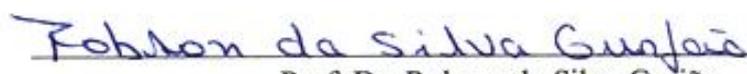
Prof.^a Dr.^a Marlice Cruz Martelli
(Orientadora – PPEQ/UFPA)



Prof.^a Dr.^a Samira Maria Leão de Carvalho
(Membro Interno – PPEQ/UFPA)



Prof. Dr. Denilson Luz da Silva
(Membro Interno – PPEQ/UFPA)



Prof. Dr. Robson da Silva Gurjão
(Membro Externo – FAUNI/Faculdade Maurício de Nassau – PA)

BELÉM
2013

*D*edico especialmente à Luiza Fernandes Sena de Araujo (meu eterno amorzinho); à Maria Luiza Sena (a quem devo muito mais que a vida) e Juliane Sena (pela sabedoria e doçura, sempre); à Julião Fernandes Sobrinho e Francisca dos Santos, in memoriam, com muito carinho. Omnia Vincit Amor.

„Wichtig ist, dass man nicht aufhört zu fragen.“

Albert Einstein.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por criar tudo o que há de mais belo, como a própria vida...

À minha família, por todo o carinho e compreensão nas horas em que mais precisei, sempre, desde o início, e pelo constante incentivo ao progresso moral e intelectual;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro;

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Marlice Cruz Martelli por sua contribuição a este trabalho;

À Prof.^a Dr.^a Samira Maria Leão de Carvalho pelo incentivo, amizade e carinho sempre;

Aos professores Dr. Davi do Socorro Barros Brasil e Dr. Denilson Luz da Silva pela amizade e ajuda nos momentos bons e ruins, e principalmente nestes últimos;

Ao Prof. Dr. Nélio Texeira Machado, que na condição de professor, coordenador e amigo, que nunca deixou faltar incentivo e compreensão;

Ao Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica, pela atenção nas aulas e sua grandiosa contribuição às análises e discussões dos resultados de DRX e FRX;

Ao Prof. MSc. Afonso Mendes, que por muito conhecimento que obteve e distribui singelamente aos outros, e que também contribuiu no direcionamento às etapas deste trabalho;

Às minhas elegantes e belas amigas Wanessa Almeida da Costa, Cristiane Morais, Izabela Reis, Ana Paula (MEV); Maria Vitória Roma; Liane; Luana Santana e Danniely Quaresma; e aos meus amigos André Reis, André Mileo Ferraiolli, Diego Hildebrando, e Fernando Aracati pela ajuda e observações em momentos oportunos;

Agradeço, enfim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que
você conquistou, mas sim pelas dificuldades que
superou no caminho.”

Abraham Lincoln

RESUMO

Empresas beneficiadoras de caulim geram resíduo caulínico que é armazenado em lagoas de sedimentação, e ocupam grandes áreas físicas. O aproveitamento deste resíduo é um fator importante do ponto de vista econômico e ambiental. Aqui é apresentado um estudo da síntese de zeólitas A, X e sodalita utilizando como matéria-prima um resíduo de caulim da Região Amazônica. O resíduo foi pré-tratado para a eliminação de matéria orgânica, cominuído e ativado termicamente a 750 °C por 2 horas. Ensaio de pré-zeolitização foram realizados em várias frações granulométricas do caulim ativado (metacaulim) a fim de se determinar a granulometria de síntese. Após esta etapa, empregou-se comparativamente dois métodos hidrotermais de obtenção de zeólitas: dinâmico e estático. Para a mistura reacional, utilizou-se a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2/1 e 3/1 para obtenção das zeólitas. Análises de caracterização por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) mostraram uma boa formação da fase zeolítica NaA para a razão 2/1, em ambos os métodos de síntese e sem envelhecimento da mistura, e boa formação da fase NaX para a razão 3/1, em síntese estática com envelhecimento de 12 horas. A fase sodalita foi obtida na mesma estequiometria da zeólita NaX, porém empregando síntese estática e sem envelhecimento.

Palavras-chave: Resíduo caulínico, zeólita, sodalita; NaA; NaX.

ABSTRACT

Kaolin processing companies generate kaolinitic residue that is stored in sedimentation ponds, occupying large physical areas. The utilization of these wastes is an important factor in the economic and the environmental terms. Here a study of the synthesis of A, X and sodalite zeolites using as raw material a kaolin waste from the Amazon Region is presented. The waste was pretreated for removal of the organic matter, comminuted and thermally activated at 750 °C for 2 hours. After selecting the optimum particle size for the synthesis by the pré-zeolitização step, two methods were tested to obtain the zeolites: dynamic and static. For the reaction mixture of the synthesis, were worked with the ratios $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of 2/1 and 3/1 to obtain zeolites. Analyses of X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes showed good phase formation for the NaA zeolite to the ratio 2/1, in the both sinthesys methods, dynamic and static, and without aging, and good phase formation for the NaX zeolite to the ratio 3/1, using static synthesis and with 12 hours aging. The sodalite phase was formed in the same stoichiometry of the NaX zeolite, but using static synthesis and without aging.

Keywords: Kaolinitic residue; zeolite; sodalite; NaA; NaX.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 2.1	Organização estrutural do argilomineral caulim.....	25
Ilustração 2.2	Eliminação dos grupos hidroxilas por tratamento térmico.....	30
Ilustração 2.3	Difratogramas do resíduo caulinítico da PPSA calcinado a (a) 600°C; (b) 700°C; (c) 800°C; e (d) 900°C.....	30
Ilustração 2.4	Unidades estruturais básicas de construção (BBU) das zeólitas: (a) tetraedro SiO_4 ; (b) tetraedro $[\text{AlO}_4]^{-1}$; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura.....	33
Ilustração 2.5	Unidades de construção secundárias encontradas em estruturas zeolíticas. Os números entre os parênteses significam a frequência de ocorrência.....	34
Ilustração 2.6	Algumas SSU's encontradas em estruturas zeolíticas; aqui encontra-se em ordem ordenada segundo o T-átomo na unidade estrutural.....	35
Ilustração 2.7	Estruturas das zeólitas A, X e Y (faujasita) e sodalita. Entre colchetes as vistas conforme os eixos xyz.....	38
Ilustração 3.1	Sistema de síntese dinâmica: (1) condensador ; (2) agitador; (3) termômetro; (4) balão de boro-silicato; (5) suporte de sustentação; (6) manta aquecedora; (7) controlador de temperatura.....	50
Ilustração 3.2	Reator para cristalização zeolítica em modo estático. Escala em milímetros.....	51

Ilustração 3.3	Reator para cristalização zeolítica em modo estático. Ilustração renderizada pelo software AutoCad® 2012, projetado a partir do reator original: (a) vedação, (b) tampa de metal; (c) reator vítreo estático.....	52
Ilustração 4.1	Difratogramas do (A) resíduo caulínico e (B) metacaulim.....	61
Ilustração 4.2	Zeolitização preliminar variando-se a granulometria: (A) acima de 32 mesh; (B) entre 32 e 150 mesh; (C) entre 150 e 325 mesh; (D) entre 325 e 500 mesh; (E) abaixo de 500 mesh.	63
Ilustração 4.3	Difratograma do ensaio F150.....	65
Ilustração 4.4	Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio F150.....	68
Ilustração 4.5	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia dinâmica e tempos de cristalização de 10 minutos (2D0(10min)), 20 minutos (2D0(20min)) e 30 minutos (2D0(30min)).....	70
Ilustração 4.6	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia dinâmica e tempos de cristalização de 45 minutos (2D0(45min)), 1 hora (2D0(1h)) e 2 horas (2D0(2h)).	71
Ilustração 4.7	Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 2D0(45min).....	75
Ilustração 4.8	Microscopia eletrônica de varredura de zeólita A sintetizada por Melo e Riella (2010).....	76
Ilustração 4.9	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia estática e tempos de cristalização de 6 horas (2E0(6h)), 12 horas (2E0(12h)) e 18 horas (2E0(18h)).....	77

Ilustração 4.10	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia estática e tempos de cristalização de 1 dia (2E0(1d)), 2 dias (2E0(2d)) e 4 dias (2E0(4d)).....	78
Ilustração 4.11	Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 2E0(18h).....	82
Ilustração 4.12	Microscopia eletrônica de varredura de zeólita A sintetizada por Maia (2007).....	83
Ilustração 4.13	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica, sem tempo de envelhecimento e com tempos de síntese de 1 hora (3D0(1h)), 2 horas (3D0(2h)), 4 horas (3D0(4h)) e 8 horas (3D0(8h)).....	85
Ilustração 4.14	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia estática, sem tempo de envelhecimento e com tempos de síntese de 1 dia (3E0(1d)), 2 dias (3E0(2d)), 4 dias (3E0(4d)) e 8 dias (3E0(8d)).....	87
Ilustração 4.15	Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 3E0(8d).....	91
Ilustração 4.16	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica, tempo de envelhecimento de 12 horas e tempos de cristalização de 1 hora (3D12(1h)), 3 horas (3D12(3h)) e 6 horas (3D12(6h)).....	93
Ilustração 4.17	Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia estática, tempo de envelhecimento de 12 horas e tempos de cristalização de 1 dia (3E12(1d)), 3 dias (3E12(3d)) e 6 dias (3E12(6d)).....	95

Ilustração 4.18	Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 3E12(6d).....	98
Ilustração 4.19	Microscopia eletrônica de varredura de zeólita X sintetizada por Hildebrando (2012).....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Algumas características da zeólita A.....	39
Tabela 2.2	Algumas características das zeólitas X e Y.....	42
Tabela 2.3	Algumas características da zeólita sodalita.....	43
Tabela 3.1	Ensaio de síntese.....	49
Tabela 4.1	Composição química do resíduo caulínico.....	60
Tabela 4.2	Lista completa de picos principais do resíduo caulínico.....	62
Tabela 4.3	Lista completa de picos da metacaulinita.....	62
Tabela 4.4	Lista de picos principais do difratograma do Ensaio (E), entre 5° e 55° 2θ.....	64
Tabela 4.5	Lista de picos principais do difratograma do ensaio F150.....	66
Tabela 4.6	Composição química do ensaio F150.....	66
Tabela 4.7	Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(45min), entre 5° e 35°[2θ].....	72
Tabela 4.8	Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(1h), entre 5° e 35°[2θ].....	73
Tabela 4.9	Composição química do ensaio 2D0(45min).....	73
Tabela 4.10	Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(18h), entre 5° e 35° [2θ].....	79
Tabela 4.11	Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(1d), entre 5° e 35° [2θ].....	80
Tabela 4.12	Composição química do ensaio 2E0(18h).....	80
Tabela 4.13	Lista de picos do difratograma do ensaio 3D0(8h), entre 5° e 70° [2θ].....	86

Tabela 4.14	Lista completa de picos do difratograma do ensaio 3E0(8d)....	89
Tabela 4.15	Composição química do ensaio 3E0(8d).....	89
Tabela 4.16	Lista de picos do difratograma do ensaio 3D12(6h), entre 5° e 30° [2θ].....	94
Tabela 4.17	Lista de picos principais do difratograma do ensaio 3E12(6d).	96
Tabela 4.18	Composição química do ensaio 3E12(6d).....	97
Tabela AN1	Pressões parciais da água em soluções aquosas de hidróxido de sódio.....	112
Tabela A1	Lista de picos do difratograma do resíduo caulínítico, entre 5 e 60° [2θ].....	113
Tabela A2	Lista de picos do difratograma do Ensaio (E), entre 5 e 60° [2θ]	114
Tabela A3	Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(45min), entre 5 e 57° [2θ].....	115
Tabela A4	Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(18h), entre 5 e 60° [2θ].....	116
Tabela A5	Lista de picos do difratograma do ensaio 3D12(6d), entre 5° e 47° [2θ].....	117
Tabela B1	Relações em massa obtidas a partir dos melhores ensaios de síntese zeolítica.....	118

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 2.1	Beneficiamento do caulim por via úmida.....	28
Fluxograma 3.1	Processos de pré-tratamento do resíduo caulínico e zeolitização preliminar.....	47
Fluxograma 3.2	Fluxograma das metodologias de síntese dinâmica (a) e estática (b) empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2.....	54
Fluxograma 3.3	Fluxograma das metodologias de síntese dinâmica (a) e estática (b) na síntese zeolítica empregando razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Al_2O_3	Alumina.
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Metacaulinita.
BBU	(<i>Basic Building Units</i>) Unidades de Construção Básicas.
CADAM	Caulim da Amazônia S.A.
CBE	Companhia Brasileira de Equipamento.
$d [\text{Å}]$	Espaçamento dos planos atômicos ou distância interplanar basal do cristal, em angstrom.
DIPLAN	Diretoria de Planejamento.
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral.
DRX	Difração de raios-X.
EDS	(<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>) Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X .
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.
hkl	Índices de Miller.
$I [\%]$	Intensidade relativa dos picos no difratograma obtido na análise de difração de raios-X, em percentual.
ICDD	(<i>International Center for Diffraction Data</i>) Centro Internacional de Dados de Difração.
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim.
IZA	(<i>International Zeolite Association</i>) Associação Internacional de Zeólitas.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.

NaA	Zeólita A sódica.
NaOH	Hidróxido de sódio.
NaX	Zeólita X sódica.
NBR	Norma Brasileira (normalização técnica da ABNT).
P [$^{\circ}$ 2 θ]	Posições dos picos do cristal obtidas a um ângulo 2 θ no difratômetro, na análise de difração de raios-X.
PDF	(<i>Powder Diffraction File</i>) Arquivo de Difração de Pó.
PPSA	Para Pigmentos S.A.
SBU	(<i>Secondary Building Units</i>) Unidades de Construção Secundárias.
SiO ₂	Dióxido de silício (sílica).
μm	Micrometro (igual a 10 ⁻⁶ m).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1. ARGILOMINERAIS.....	24
2.1.1. Caulim	24
2.1.1.1. Aplicações	25
2.1.1.2. Beneficiamento do caulim.....	26
2.1.1.3. Resíduos	29
2.2. METACAULIM	29
2.3. ZEÓLITAS	31
2.3.1. Unidades de Construção Básicas - BBU	32
2.3.2. Unidades de Construção Secundárias - SBU	33
2.3.3. Subunidades Estruturais – SSU	35
2.3.4. Processos de Síntese	35
2.3.5. Aplicações	37
2.3.6. Zeólita A	38
2.3.7. Zeólitas X e Y (Faujasita)	41
2.3.8. Sodalita	43
3. METOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	44
3.1.1. Quantificação da Matéria-prima	44
3.1.2. Preparação do Metacaulim	44

3.1.3. Sistema Experimental de Síntese utilizando Método Dinâmico	44
3.1.4. Sistema Experimental de Síntese utilizando Método Estática	45
3.2. REAGENTES	45
3.3. PRÉ-TRATAMENTO DO RESÍDUO CAULÍNICO	45
3.3.1. Eliminação de Impurezas	46
3.3.2. Tratamento Térmico	46
3.4. ZEOLITIZAÇÃO PRELIMINAR	46
3.5. SÍNTESE DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS	47
3.5.1. Ensaios de Síntese	47
3.5.2. Sistema Experimental	49
3.5.2.1. Condições experimentais	49
3.5.2.2. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica	53
3.5.2.3. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese estática	54
3.5.2.4. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica	55
3.5.2.5. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese estática	57
3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	57
3.6.1. Difração de Raios-X – DRX	58
3.6.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX	58
3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	59
3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	59

3.7.1. Resíduo Caulinítico.....	59
3.7.2. Metacaulim.....	59
3.7.3. Produtos Zeolíticos	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO CAULINÍTICO	60
4.1.1. Análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.....	60
4.1.2. Análise de Difração de Raios-X.....	60
4.2. ZEOLITIZAÇÃO PRELIMINAR.....	63
4.3. ENSAIOS DE SÍNTESE	69
4.3.1. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 2 e Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica	69
4.3.1.1. Análise de difração de raios-X	69
4.3.1.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X.....	73
4.3.1.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	74
4.3.2. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 2 e Utilizando a Metodologia de Síntese Estática	76
4.3.2.1. Análise de difração de raios-X	76
4.3.2.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X.....	80
4.3.2.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	81
4.3.3. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica e Sem Tempo de Envelhecimento	83
4.3.3.1. Análise de difração de raios-X	83
4.3.4. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Estática e Sem Tempo de Envelhecimento.....	86

4.3.4.1. Análise de difração de raios-X	86
4.3.4.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X.....	89
4.3.4.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	90
4.3.5. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica e Com Tempo de Envelhecimento.	92
4.3.5.1. Análise de difração de raios-X	92
4.3.6. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Estática e Com Tempo de Envelhecimento.	94
4.3.6.1. Análise de difração de raios-X	94
4.3.6.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X.....	96
4.3.6.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	97
5. CONCLUSÃO.....	100
REFERÊNCIAS	101
ANEXO A – Pressões parciais da água em soluções aquosas de hidróxido de sódio	112
APÊNDICE A – Lista de picos dos difratogramas do Resíduo Caulínico e dos ensaios: Ensaio (E); 2D0(45min); 2E0(18h); e 3E12(6d).....	113
APÊNDICE B – Relações em massa obtidas a partir dos melhores ensaios de síntese zeolítica.....	118

1. INTRODUÇÃO

Na Amazônia, empresas beneficiadoras de caulim geram resíduo caulínico que é armazenado em lagoas de sedimentação, ocupando grandes áreas ambientais. Essas indústrias geram dois tipos de resíduos, o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cerca de 10% da produção bruta, e é repostado no próprio local da lavra. O segundo tipo é composto por uma solução aquosa de caulinita e está em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtração, sendo o mesmo bombeado para lagoas de sedimentação (MAIA, 2007; MARTELLI, 2006), ocupando uma área originalmente da floresta. Portanto, o aproveitamento destes resíduos é fator fundamental do ponto de vista econômico e ambiental; bem como determinante nos índices de avaliação de desenvolvimento dessas indústrias.

Caulim é uma excelente matéria-prima para a síntese de zeólitas de baixa-sílica porque o conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 é relativamente semelhante entre si. Os produtos mais comuns preparados de caulim termicamente ativado (caulim calcinado), ou metacaulim, são as zeólitas A e P (HASSAN *et al.*, 2002). Zeólita X é outro produto importante que pode ser preparado a partir de caulim e uma fonte adicional de sílica (AKOLEKAR *et al.*, 1997).

Zeólitas são geralmente sintetizadas sob condições hidrotérmicas, a partir de soluções de aluminato de sódio, hidróxido de sódio e silicato de sódio. As principais propriedades da zeólitas são como trocadores iônicos, peneiras moleculares e catalisadores. A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. Zeólitas tipo A, X e Y têm dominado a utilização comercial de zeólitas para fins de separação e purificação de gases e permuta de íons desde a sua invenção (YANG, 2003).

Atualmente, o uso de zeólitas tem se intensificado em vários setores da sociedade, principalmente por suas propriedades de troca de íons e nas reações de catálise. As variadas aplicações de zeólitas incluem separação e recuperação de hidrocarbonetos parafínicos, tratamento de gás natural, solubilização de enzimas, no manejo de licores radioativos, entre outras. É de grande importância o conhecimento da

melhor rota de síntese desses materiais zeolíticos, sobretudo quando se utilizam rejeitos industriais.

Este trabalho propôs a síntese de zeólitas utilizando como fonte de silício e alumínio um resíduo caulínico gerado por uma empresa localizada no Rio Capim, Estado do Pará, na Região da Amazônia Legal brasileira. Houve o estudo da cristalização de zeólitas sódicas do tipo A, X e sodalita analisando fatores como o tipo de metodologia de síntese empregada (se dinâmica ou estática), o tempo de envelhecimento, a relação estequiométrica silício/alumínio do meio reacional e tempo de cristalização. O uso de reatores vítreos na obtenção das fases zeolíticas também foi analisado.

O resíduo caulínico foi caracterizado por difração de raios-X e espectrometria de fluorescência de raios-X. Os produtos sintetizados de melhor cristalinidade para as zeólitas em estudo foram caracterizados por difração de raios-X, espectrometria de fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ARGILOMINERAIS

Argilominerais são os minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Entende-se como mineral todo corpo orgânico, de ocorrência natural na crosta terrestre, homogêneo, podendo conter impurezas em pequenas proporções, e que tem uma composição química definida e estrutura cristalina característica (SANTOS, 1989). Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, podendo conter quantidades variáveis de ferro, magnésio, potássio, sódio, lítio etc; sendo formados geralmente por lamelas constituídas por estratos ou lâminas de tetraedros de SiO_4 e octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$, possuindo cristalinidade variável. Formam-se por alteração de minerais primários das rochas ígneas e metamórficas, como feldspatos, piroxênios e anfibólios, ou são constituintes de rochas sedimentares. Possuem propriedade de adsorver as superfícies de suas partículas quantidades variáveis de água e íons. Os principais grupos de argilominerais são: caulinita, micas hidratadas e esmectitas (ABNT, 1995).

2.1.1. Caulim

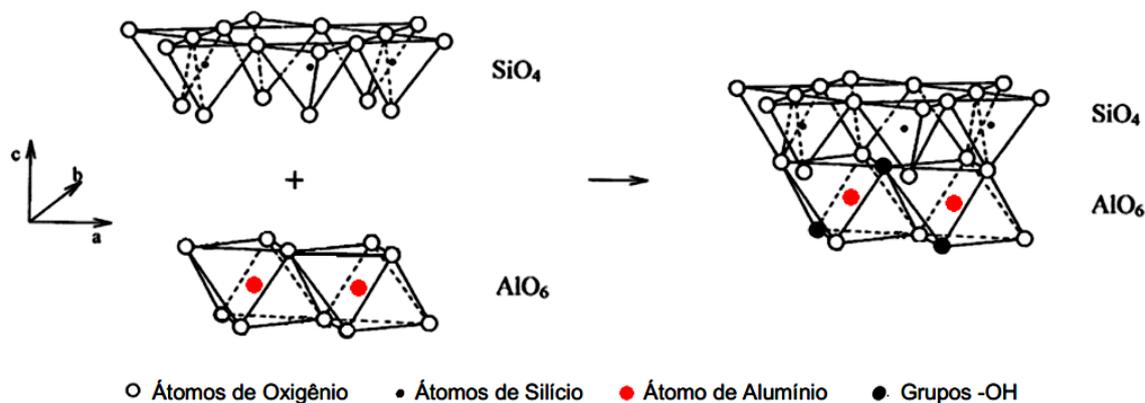
Trata-se de um material argiloso constituído por elevada percentagem de caulinita, sendo esta definida como um silicato hidratado de alumínio pertencente ao grupo das caulinitas, caracterizado por estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina (ABNT, 1995). Segundo Santos (1989), além da presença de caulinita em grande quantidade no caulim, estão presentes os argilominerais dickita, nacrita e haloisita, estes em menor percentagem.

Os caulins são resultantes da alteração de silicatos de alumínio, particularmente de feldspatos, e ocorrem em dois tipos de depósitos: primário ou residual (eluvial) e secundário (LUZ e DAMASCENO, 1993). O caulim residual se forma *in situ*; é um produto direto da degradação das rochas e, portanto, raramente se encontra um produto final de caulim puro, sem que haja uma mistura de caulim, de feldspato parcialmente decomposto, e minerais rochosos inalterados. Caulim secundário é um material argiloso que provém da lavagem de massas rochosas que se depositam em camadas pela ação da água. A purificação se dá tanto durante o transporte como no

depósito. Estes minerais se distribuem de forma que a caulinita e a muscovita, mais finos, e se depositem nas águas tranquilas de lagos, pântanos e lagoas. Também ação floculante da água salgada precipita as partículas mais finas quando chegam às águas salobras (NORTON, 1975).

A caulinita possui fórmula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que resulta em uma composição teórica de 39,8% de Al_2O_3 , 46,3% SiO_2 e 13,9% de H_2O (NORTON, 1975). A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas tipo 1:1 (T-O). A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada por uma camada (folhas) de sílica tetraédrica (T) de óxido de silício (SiO_4) e uma camada (folhas) de alumina octaédrica (O) de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (MONTE *et. al.*, 2003; *apud* SANTANA, 2010), resultando em uma estrutura fortemente polar (SANTOS, 1989). A Ilustração 2.1 mostra-nos a organização lamelar do caulim.

Ilustração 2.1 – Organização estrutural do argilomineral caulim.



Fonte: GOMES, 1996.

A caulinita é um argilomineral branco, e o termo caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita quanto para o produto resultante do beneficiamento da mesma (LUZ e DAMASCENO, 1993).

2.1.1.1. Aplicações

Como todos os íons da caulinita são incolores, o cristal da caulinita é incolor; portanto, o pó constituído por cristais incolores de caulinita com dimensões da ordem de $2 \mu\text{m}$ é branco. Essa cor branca do caulim é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial (COELHO *et al.*, 2007; *apud* MORAIS, 2008). As principais aplicações da caulinita são como agentes de enchimento (*filler*) e cobertura (*coating*) no preparo de papel e na composição das pastas cerâmicas. Em

menor escala o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores e detergentes (MÁRTIRES, 2010).

Caulim também é uma excelente matéria-prima para zeólitas de baixa-sílica porque o conteúdo de SiO_2 e Al_2O_3 é relativamente semelhante entre si (ISMAEL, 2010). Os produtos mais comuns preparados de caulim termicamente ativado (caulim calcinado), ou metacaulim, são as zeólitas A e P (MIRFENDERESKI *et al.*, 2006; HASSAN *et al.*, 2002; GUALTIERI *et al.*, 1997). Zeólita X é outro produto importante que pode ser preparado com caulim e usualmente com uma fonte adicional de sílica (CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 1999; AKOLEKAR *et al.*, 1997; ELENA *et al.*, 1995). O processo de síntese de uma zeólita X de baixa-sílica (LSX) é mais trabalhoso, requerendo um maior cuidado no controle das condições de formação (AKOLEKAR *et al.*, 1997; BASALDELLA e TARA, 1995).

2.1.1.2. Beneficiamento do caulim

Normalmente, os caulins ocorrem associados a diversas impurezas e, geralmente, no seu estado natural, não atendem às especificações de mercado, sendo necessário submetê-los a processos de beneficiamento eficientes, para adequá-lo ao uso industrial (YOON e SHI, 1986; PRASAD *et al.*, 1991). Existem basicamente dois processos de beneficiamento do caulim: *via seca* e *via úmida*.

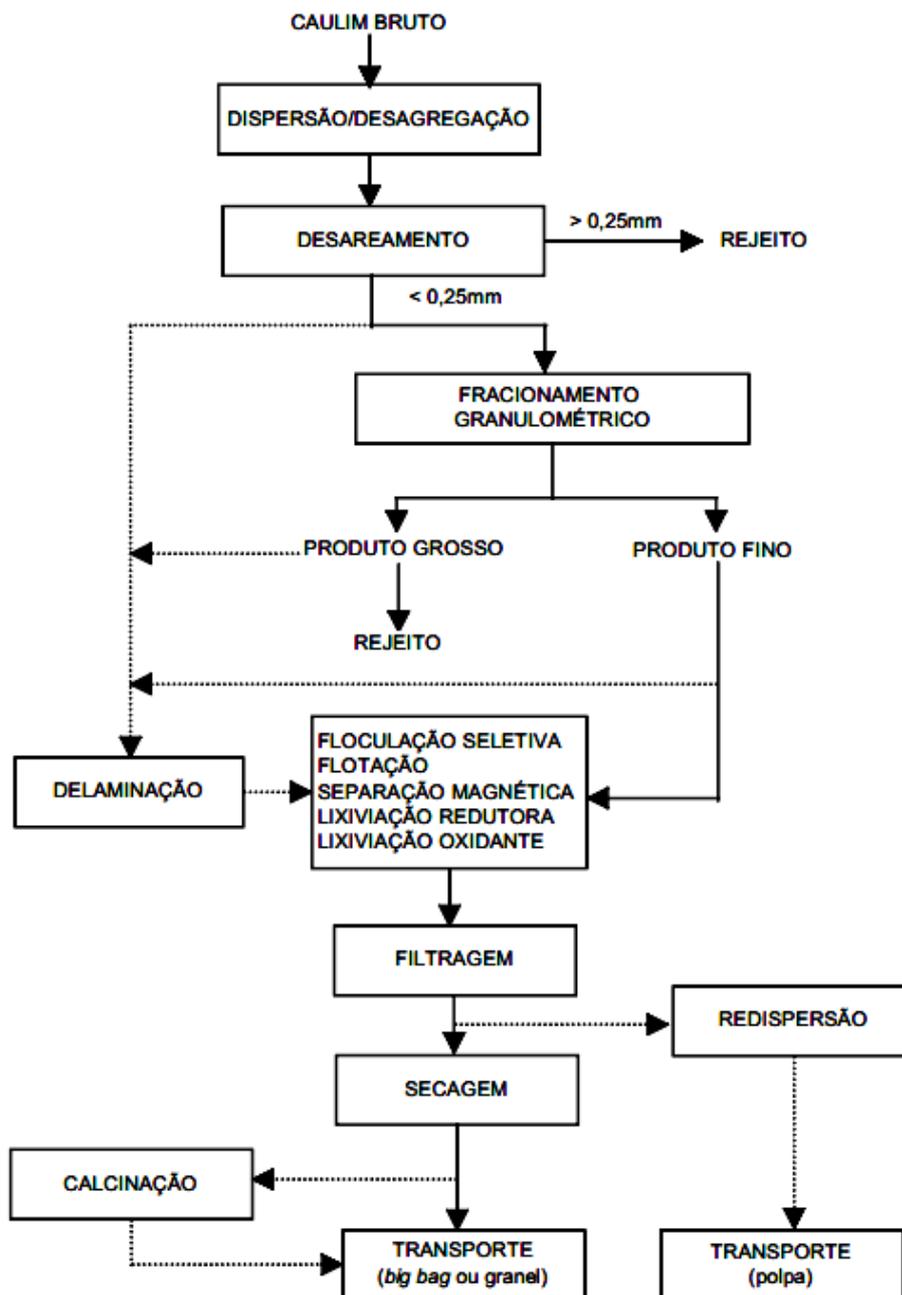
- Via seca: O processo de beneficiamento a seco é mais simples, sendo realizado quando o caulim já apresenta alvura e distribuição granulométrica adequadas e com baixo teor de quartzo. Nesse processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado em britadores, sendo conduzido para secagem em secadores rotativos. Após seco, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado, por tamanho, através do processo de flotação com ar (*air flotation*), onde as partículas mais finas são conduzidas para o topo do aero-separador por uma corrente de ar quente. (LUZ *et al.*, 2005). No entanto, dificilmente se encontram caulins, no estado natural, com esses pré-requisitos, predominando, assim, o beneficiamento realizado a úmido.

- Via úmida: processo que envolve as etapas de dispersão, desareamento, fracionamento em hidrociclone ou centrífuga, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem. O Fluxograma 2.1 mostra as principais etapas deste processo de maneira simplificada. Na dispersão, o caulim bruto é transformado em polpa em agitadores móveis (*blungers*), através da adição de água,

dispersante químico (hexametáfosfato de sódio ou poliacrilatos) e reagentes reguladores de pH (hidróxido de sódio ou carbonato de sódio). Em seguida, a polpa de caulim é conduzida para a etapa de desareamento, onde são usados tanques de sedimentação, classificadores hidráulicos ou peneiras visando a remoção de impurezas com granulometria superior a 0,25 mm. Essa etapa é capaz de remover materiais como o quartzo, a mica e alguns óxidos de ferro e de titânio. Logo após, o caulim passa pela etapa de separação por tamanho das partículas, para uniformização da granulometria, em que é utilizado o princípio de sedimentação, seja pela ação da gravidade (tanques de sedimentação ou hidroclassificadores) ou mediante a ação de um campo centrífugo (hidrociclones ou centrífugas) (LUZ *et al.*, 2005).

A remoção de impurezas como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita é feita mediante a utilização de equipamentos de separação magnética. Em muitos casos, após a separação magnética, o caulim ainda não apresenta alvura compatível com o seu uso, sendo necessária a remoção das impurezas remanescentes através de floculação seletiva e/ou alveamento químico (lixiviação oxidante ou redutora) da fração não magnética. A lixiviação oxidante é utilizada quando se deseja remover a matéria orgânica remanescente no caulim após a separação magnética. Na lixiviação redutora são utilizados agentes redutores enérgicos, capazes de provocar a redução do ferro presente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos, para uma valência +2 (ferroso), onde o ferro é solúvel em água, podendo ser removido em uma operação de filtragem (CARVALHO, 1996). Após a filtragem, a umidade do caulim é reduzida para valores entre 30 e 55%, dependendo do equipamento utilizado e também de como será realizado o processo de secagem. Se o processo de secagem for realizado em secadores rotativos ou de esteiras, é comum a utilização de filtros prensa, produzindo “tortas” de caulim com umidade entre 30 e 40%. A delaminação é capaz de transformar os agregados de caulim em várias placas de pequena espessura e de grande diâmetro, com um elevado fator de forma (*aspect ratio*), além de melhorar a capacidade de cobertura e de reforçador. A flotação é aplicada ao caulim quando a quantidade de quartzo ou rutilo/anatásio se mostra elevada e em granulometria muito fina (LUZ *et al.*, 2005).

Fluxograma 2.1 – Beneficiamento do caulim por via úmida.



Fonte: LUZ *et al.*, 2005.

Em 2010, a produção brasileira de caulim beneficiado foi de 2,2 milhões de toneladas, quantidade 10,7% superior a de 2009 quando foram produzidos 1,98 milhões de toneladas. A Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC) manteve a liderança da produção nacional respondendo por 54,2%, seguida pela empresa Pará Pigmentos S.A. (PPSA) com 26,6%, Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) com 13,7%, Companhia

Brasileira de Equipamento (CBE) com 2,7%, Caulim Caiçara Ltda com 1,6% e HORII Ltda com 1,2%. As reservas brasileiras somam 7,3 bilhões de toneladas (DNPM, 2012).

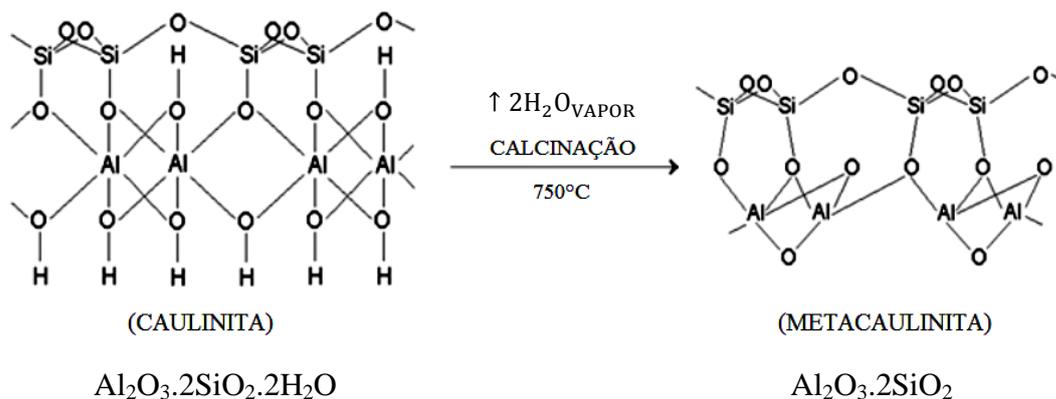
2.1.1.3. Resíduos

No beneficiamento de caulim por via úmida geram-se dois tipos de resíduos, o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cerca de 10% da produção bruta, e é repostado no próprio local da lavra. O segundo tipo é composto por uma solução aquosa de caulinita e está em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo o mesmo bombeado para lagoas de sedimentação. O problema desse segundo resíduo é somente seu armazenamento, pois para serem formadas as lagoas de sedimentação seria necessário desmatar grandes áreas, e que precisariam primeiramente de movimentação de terras e obras. Porém como esse rejeito é composto essencialmente de caulinita, com granulometria imprópria para uso em cobertura de papel, não apresenta perigo ao meio ambiente (MAIA, 2007; BARATA, 1998).

2.2. METACAULIM

A caulinita pode ser modificada estruturalmente por tratamento térmico (calcinação) em condições controladas, podendo ocorrer dois casos dependendo da temperatura de calcinação: (a) caulim parcialmente calcinado (obtido entre 650 e 750°C) para a retirada da hidroxila, transformando o material cristalino da caulinita em um material amorfo denominado *metacaulinita* ou *metacaulim*; (b) caulim de calcinação completa (entre 1000 e 1050°C), nesta situação a caulinita muda de fase se convertendo em mulita, cristobalita e sílica-alumina, sendo caracterizado pela elevação de viscosidade e abrasividade (MONTE, 2003; MURRAY, 1988). A Ilustração 2.2 nos mostra as diferenças no arranjo estrutural e na fórmula química entre a caulinita e a metacaulinita após o tratamento térmico; os grupos hidroxilas (-OH) representam a água estrutural, e sempre que esta for removida (processo de desidroxilação), a estrutura cristalina colapsa e desenvolve o estado amorfo. Observa-se ainda que a energia de ligação seja variável de espécie para espécie (GARDOLINSKI *et al.*, 2003; GOMES, 1996).

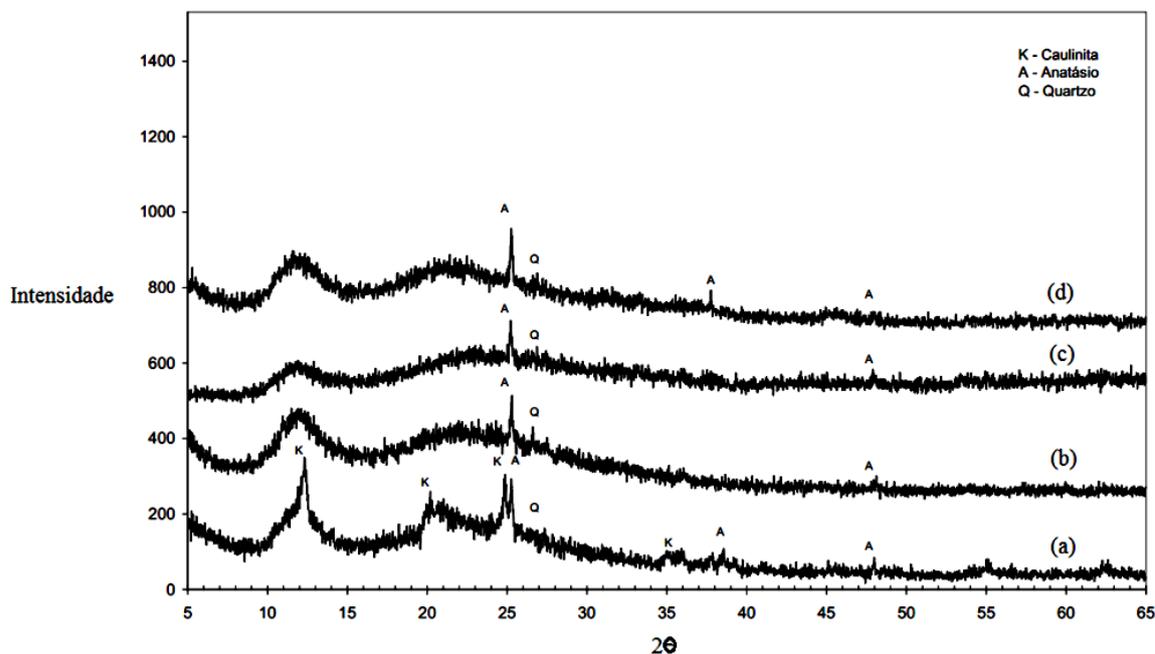
Ilustração 2.2 – Eliminação dos grupos hidroxilas por tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2009.

Segundo Martelli (2006), uma temperatura de em torno de 700°C é suficiente para desestabilizar a estrutura da caulinita presente no rejeito do processo de beneficiamento do caulim, transformando grande parte do material cristalino em metacaulim; como mostra a Ilustração 2.3.

Ilustração 2.3 – Difratogramas do resíduo caulinitico da PPSA calcinado a (a) 600°C ; (b) 700°C ; (c) 800°C ; e (d) 900°C .



Assim, a reatividade de uma determinada metacaulinita pode ser explicada em termos da diferença estrutural da mesma. Em determinadas temperaturas, a estrutura da metacaulinita apresenta um elevado teor de alumínio em coordenação 4. Porém, a elevação da temperatura provoca um colapso da sua estrutura e um material pseudo

amorfo é produzido, que é precursor da mulita, em que os átomos de alumínio estão em sua grande maioria em coordenação 6 (GUALTIERE *et al.*, 1997). E como a estrutura das zeólitas é formada por tetraedros de Si e Al, a amostra de alto teor de Al (IV) se torna altamente reativas na síntese desses materiais microporosos. Então, entre os dois materiais amorfos, a metacaulinita é mais reativa na síntese de zeólitas. (MAIA, 2011)

Embora a metacaulinita ofereça uma estrutura que a torna mais reativa que a caulinita na síntese de zeólitas, na preparação das muitas variedades de sodalita, muitos pesquisadores optaram pela caulinita (SMITH *et al.*, 2008; BUHL *et al.*, 1996, 1997; ENGELHARDT *et al.*, 1992; BARRER, 1978; BRECK, 1974). Outros como Benharrats *et al.* (2003) e Kallai e Lapidés (2007), ao utilizar essas duas fontes de átomos de Si e Al, constataram que a sodalita é mais facilmente formada a partir de caulinita, e zeólita A cristaliza-se com mais facilidade a partir de metacaulinita. Como essas duas zeólitas são fases metaestáveis, partindo-se de metacaulinita, sodalita cristaliza após a zeólita A. Rocha e Klinowski (1990) testaram a reatividade de metacaulinitas preparadas a várias temperaturas na síntese de zeólita X e constataram que o rendimento desse material foi máximo para as amostras (metacaulinitas) preparadas no intervalo de 750-800 °C, em que o teor de alumínio hexacoordenado era mínimo e de alumínio penta e tetra- coordenado era máxima (MAIA, 2011).

2.3. ZEÓLITAS

Zeólitas são materiais de arranjo cristalino compostos por alumino-silicatos hidratados de elementos do grupo I e II da tabela periódica, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. As zeólitas apresentam ocorrência natural, porém podem ser sintetizadas sob certas condições (BRECK, 1974). Zeólitas naturais são formadas a partir de precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. Artificialmente, são produzidas por géis de aluminossilicatos com rigoroso controle de composição, temperatura, pressão e atividade das espécies iônicas (LUZ, 1995). Estruturalmente as zeólitas são estruturas de aluminossilicatos que são baseados em uma rede infinita tridimensional tetraédrica de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros através do compartilhamento dos oxigênios. Na forma de óxido, temos a seguinte fórmula (BRECK, 1974):

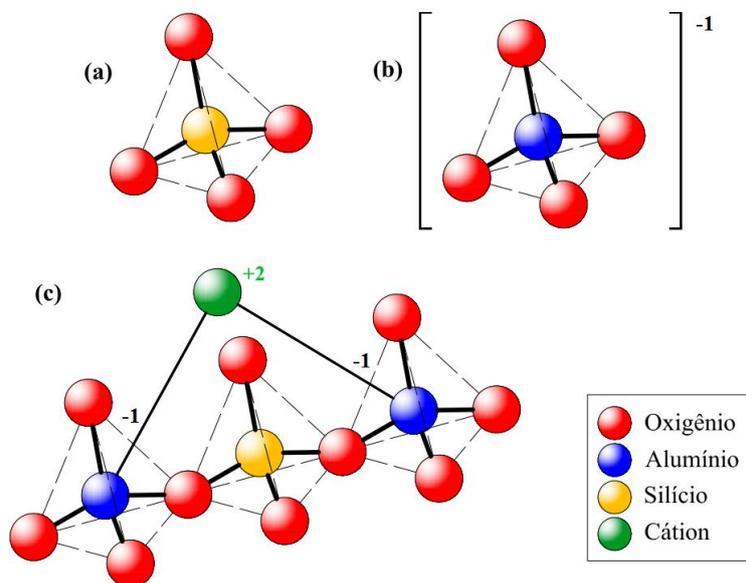


Na qual, a variável x é geralmente igual ou maior que 2, desde que os tetraedros de AlO_4 sejam unidos apenas por tetraedros de SiO_4 ; M é o cátion de valência n . A estrutura contém canais e vazios interconectados que são ocupados pelo cátion e por moléculas de água. Os cátions são bastante móveis e podem ser trocados em diferentes graus, por outros cátions. A água intracristalina zeolítica em muitas zeólitas é removida continuamente em um processo reversível. Em muitos outros tipos de zeólitas, minerais e sintéticas, a troca catiônica ou a desidratação pode produzir mudanças estruturais na cadeia. Em termos de cela unitária cristalográfica; w é número de moléculas de água e a razão x/n usualmente tem valores de 1 a 5 dependendo da estrutura. A soma $(x+y)$ é o número total de tetraedros na cela unitária. A parcela “[]” representa a composição estrutural (BRECK, 1974).

2.3.1. Unidades de Construção Básicas - BBU

As estruturas cristalinas são formadas pela combinação tridimensional de tetraedros tipo TO_4 , onde T são os átomos de Al e Si que ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Na estrutura, alternam-se os tetraedros de silício, SiO_4 , com os de alumínio, $[AlO_4]^{-1}$, e cada oxigênio de um tetraedro é dividido com o próximo tetraedro, ocorrendo a união dessas estruturas por meio dos átomos de oxigênio comuns. (LUZ, 1995; GALLEZOT *et al.*, 1988). Como o Al é trivalente, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado por outros cátions, que possuem uma grande mobilidade e são sujeitos à troca iônica. Os tetraedros TO_4 são denominados de unidades de construção básicas (**BBU**, do inglês *Basic Building Units*) ou unidades de construção primárias das zeólitas e têm a configuração de um átomo central, normalmente de Si ou Al (IZA, 2013; CLIFTON, 1987). Veja o desenho simplificado dos tetraedros na Ilustração 2.4. Cada átomo T (Si, Al) possui quatro conexões, enquanto que os oxigênios dos vértices apresentam apenas duas conexões (SMITH, 1988, *apud* BRAGA e MORGON, 2007).

Ilustração 2.4 – Unidades estruturais básicas de construção (BBU) das zeólitas: (a) tetraedro SiO_4 ; (b) tetraedro $[\text{AlO}_4]^{-1}$; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas do Al na estrutura.



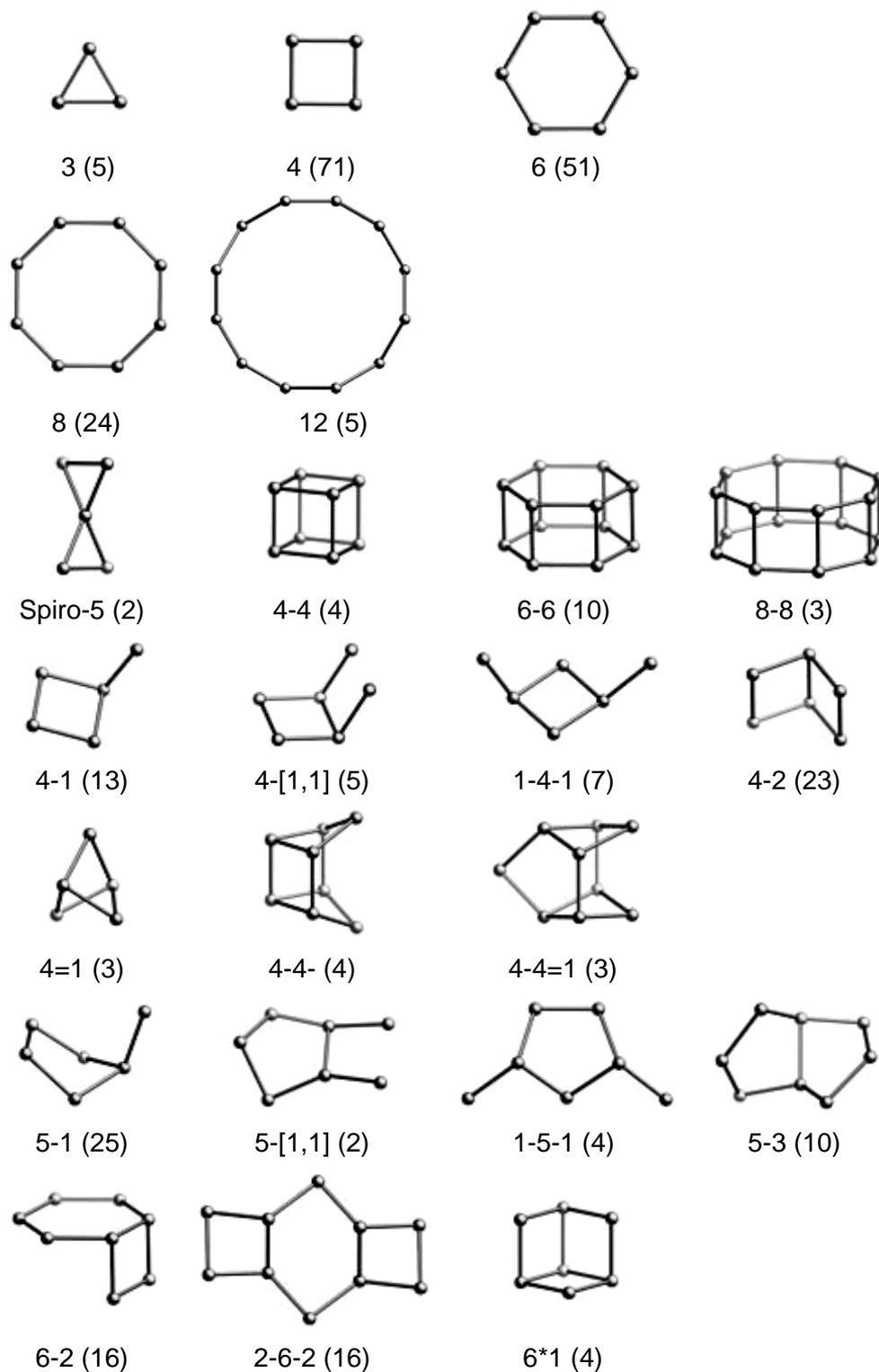
Fonte: Adaptado de: IRI, 2013; LUZ, 1995.

2.3.2. Unidades de Construção Secundárias - SBU

Sendo os tetraedros TO_4 as unidades primárias de construção, unidades teóricas mais complexas que as unidades primárias são usadas na descrição estrutural, sendo denominadas unidades de construção secundárias (**SBU**, do inglês *Secondary Building Units*), representadas na Ilustração 2.5, e de forma alguma devem ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização de zeólitas; contudo, sabe-se que é possível encontrar e isolar as SBU na ocorrência de determinados processos reacionais (BRAGA e MORGON, 2007).

As SBU's, mostradas na Ilustração 2.5, contêm até 16 átomos T, sendo este número máximo satisfatório na representação da rede cristalina zeolítica; todavia, uma combinação de SBU's pode ser encontrada. As variadas combinações de SBU's no espaço nos permitem a construção de unidades ainda mais complexas, conhecidas como subunidades estruturais, ou SSU.

Ilustração 2.5 – Unidades de construção secundárias encontradas em estruturas zeolíticas. Os números entre os parênteses significam a frequência de ocorrência.

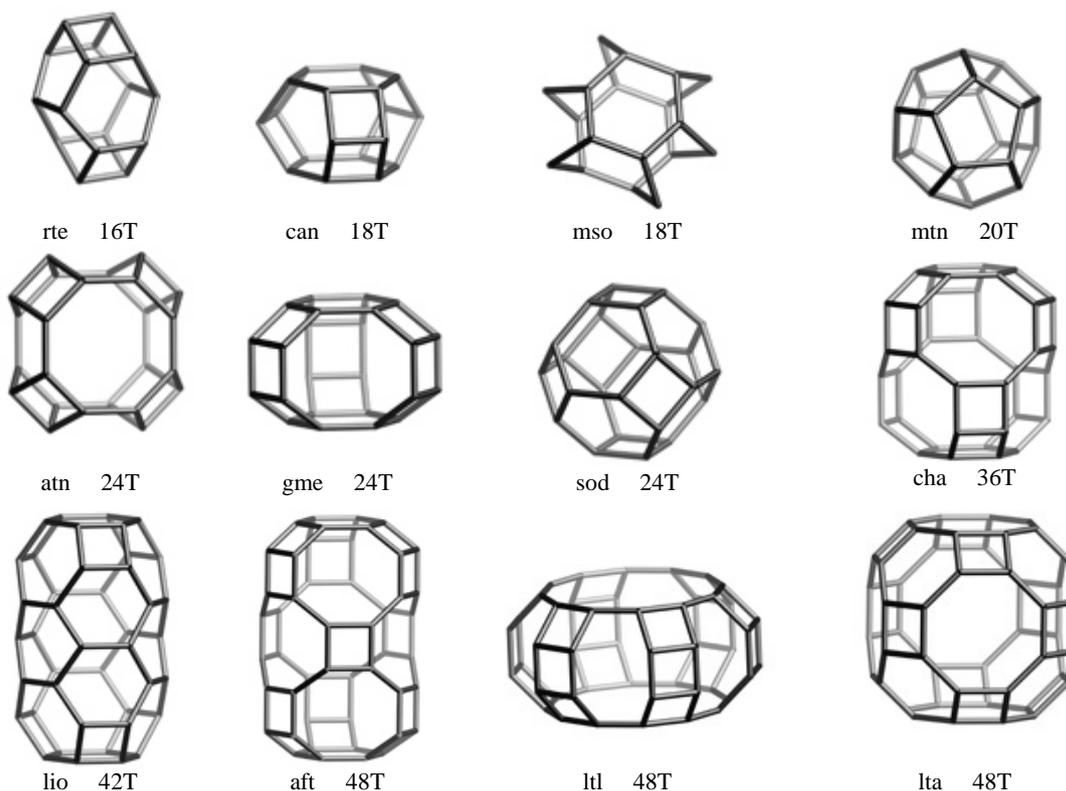


Fonte: IZA, 2013.

2.3.3. Subunidades Estruturais – SSU

Além das unidades de construção básicas e secundárias já mencionadas, a combinação das SBU's no espaço nos fornecem estruturas mais complexas denominadas subunidades estruturais (SSU, do inglês *Structural Sub-Units*), ou unidades terciárias de construção, como mostrado na Ilustração 2.6. Tais unidades podem nos fornecer possíveis precursores para o crescimento de cristais no meio reacional. As variadas combinações destas estruturas e poliedros (BRAGA e MORGON, 2007). Um bom exemplo é a cavidade β (ou gaiola β) ou cavidade sodalita mostrada na Ilustração 2.6, nesta descrita como “sod”, conforme nomenclatura adotada pela IZA (2013). A cavidade β é um octaedro truncado conhecido principalmente por estar presente nas estruturas do tipo A, X, Y e sodalita, dentre outras zeólitas.

Ilustração 2.6 – Algumas SSU's encontradas em estruturas zeolíticas; aqui encontra-se em ordem ordenada segundo o T-átomo na unidade estrutural.



Fonte: IZA, 2013.

2.3.4. Processos de Síntese

Zeólitas são geralmente sintetizadas sob condições hidrotérmicas, a partir de soluções de aluminato de sódio, hidróxido de sódio e silicato de sódio (SAYED, 2009;

CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2009 e 2008; JIMÉNEZ *et al.*, 2008; DWYER, 1984). Obtém-se zeólitas sintéticas a partir de argilominerais, resíduos de indústrias dentre outros. Todas elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as condições de síntese obtém-se zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (MELO e RIELLA, 2010). Comercialmente, existem dois processos básicos para a produção de zeólitas; sendo eles: (1) a formação e a cristalização a partir de um hidrogel de aluminossilicato; (2) e a partir de caulim calcinado. No primeiro processo, as zeólitas são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido. No segundo processo, a síntese inicia com o tratamento térmico do caulim para transformá-lo em metacaulim. Então, o metacaulim é convertido em zeólita pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a temperaturas próximas a 100°C (LUZ, 1995; SNIAR, 1988).

A síntese zeolítica utilizando minerais como fonte natural de silício e alumínio apresenta vantagens tanto de ordem econômica (GIRÃO *et al.*, 2002; CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 1999; AKOLEKAR *et al.*, 1997) quanto de ordem ambiental, para o caso do reaproveitamento de resíduos que contenham tais minerais. Ampla literatura reporta-nos para o processo de síntese zeolítica (KHATAMIAN e IRANI, 2009; YANG *et al.*, 2009; LOUNIS *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2000; BARRER, 1982; BRECK, 1974). No processo de síntese, o método hidrotérmico é um dos mais empregados, tendo este uma fase sol-gel como precursora (BAYATI *et al.*, 2008; CUNDY e COX, 2003; THOMAS e NENOFF, 2000; BARRER, 1982; BRECK, 1974); o emprego de metodologia de cristalização de modo estático em autoclaves metálicas revestidas internamente com Teflon® é bastante conhecido (MENEZES, 2011; ROCHA JÚNIOR, 2011; SILVA, 2011; MAIA, 2007 e 2011; PAZ *et al.*, 2010; SANTANA, 2010; RODRIGUES, 2010; MORAES, 2008 e 2010; BRECK, 1974), como também o emprego de reatores para cristalização dinâmica (PALČIĆ *et al.*, 2012; SANTOS, 2011; LI *et al.*, 2011; MELO e RIELLA, 2010; RIGO *et al.*, 2009; TSAI *et al.*, 2009); outras técnicas de síntese envolvendo microondas têm sido citadas em alguns trabalhos (ZHOU *et al.*, 2009; CHANDRASEKHAR e PRAMADA, 2008; WU *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2004; LIN *et al.*, 2004). A modificação estrutural zeolítica por troca catiônica ou codirecionadores de estrutura no processo de síntese ou na pós-síntese hidrotérmica é largamente estudado (SONG *et al.*, 2007; CUNDY e COX, 2003; BRECK, 1974).

Quanto às condições de síntese, além do ajuste estequiométrico de composição, fatores como a temperatura, pressão e tempo de reação são muito importantes na obtenção de zeólitas (CUNDY e COX, 2005; BEBON *et al.*, 2002; FERCHICHE *et al.*, 2001; BARRER, 1982; BRECK, 1974), pois estas são fases *metaestáveis*, ou seja, caso as condições termodinâmicas de síntese sejam alteradas, outras fases zeolíticas concorrentes à fase desejada podem ser cristalizadas, gerado um produto impuro. Estas fases, apesar de apresentarem uma composição zeolítica similar, possuem propriedades completamente diferentes uma das outras.

2.3.5. Aplicações

A inserção das zeólitas no grupo das peneiras moleculares é devido suas estruturas cristalinas apresentarem poros de dimensões uniformes, o que possibilita a fabricação de adsorventes específicos a determinada separação pela troca apropriada do cátion. Quanto à propriedade catalítica, está relacionado principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o tamanho dos poros e vazios (LUZ, 1995). Outras aplicações de zeólitas incluem separação e recuperação de hidrocarbonetos parafínicos normais, reações de catálise de hidrocarbonetos, separação de componentes do ar, remoção de dióxido de carbono e compostos sulfurados do gás natural, solubilização de enzimas, como trocadores iônicos na agricultura, na produção de detergentes, no tratamento de água e efluentes, no manejo de licores radioativos (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; WEITKAMP, 2000; RUTHVEN, 1984; CIOLA, 1981; BRECK, 1974).

A aplicação de zeólitas como trocadoras de cátions para a recuperação de metais e proteção ambiental é descrita em diversificada literatura (IZIDORO, 2008; SHINZATO, 2007; PERGHER *et al.*, 2005; DAL BOSCO *et al.*, 2004; FUNGARO e DA SILVA, 2002; CURKOVIC *et al.*, 1997; PANSINI, 1996). A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em números de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para a troca (LUZ, 1995). Atualmente, zeólitas são de fundamental importância na produção de fertilizantes. O nitrogênio, por exemplo, é encontrado em abundância na natureza, mas, na forma como se apresenta as plantas não conseguem absorvê-lo. Por isso, foram desenvolvidos compostos químicos que passaram a ser a principal forma de fixação do nitrogênio disponível para os vegetais (PELEGRIN *et al.*, 2009; KUBOTA *et al.*, 2008; ALVES *et al.*, 2006; AMBROSANO *et al.*, 2005; PERIN *et al.*, 2004). Disponível pode

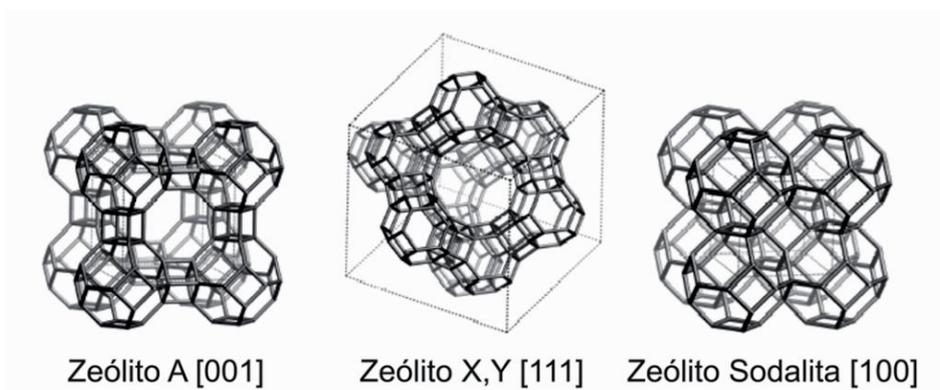
ser definido como facilmente assimilado pelas plantas dentro do ciclo de vida ou do ano agrícola (ANDRADE, 2009).

Zeólitas cristalinas desidratadas apresentam como efeitos principais a grande superfície interna disponível para adsorção devido aos canais ou poros que penetram uniformemente em todo o volume do sólido. A superfície externa da partícula do adsorvente contribui apenas com uma pequena quantidade da área superficial total disponível. As zeólitas seletivamente adsorvem ou rejeitam diferentes moléculas. A ação da peneira molecular pode ser total ou parcial. Se total, a difusão em uma das espécies dentro do sólido pode ser totalmente impedida enquanto a difusão da segunda espécie ocorrer; se parcial, a difusão de componentes de uma mistura binária em diferentes taxas dependendo das condições. (BRECK, 1974).

2.3.6. Zeólita A

Estruturalmente, a zeólita A (mostrada na Ilustração 2.7) pertence ao grupo C4-C4, podendo ser descrita como a união de dois tipos de poliedros: um cubo simples (4-4), formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, e um octaedro truncado, formado pela combinação de 24 tetraedros, melhor conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (RIGO *et al.*, 2009).

Ilustração 2.7 – Estruturas das zeólitas A, X e Y (faujasita) e sodalita. Entre colchetes as vistas conforme os eixos xyz.



Fonte: BRAGA; MORGON, 2007.

A combinação destas supercavidades α entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita, a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades α , que conforme anteriormente mencionado apresenta um diâmetro interno de 11,4 Å, acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de 8 átomos de oxigênio, de diâmetro igual a 4,2 Å; e, um sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (RIGO *et al.*, 2009). A Tabela 2.1 contém algumas características da zeólita A sódica.

Tabela 2.1 – Algumas características da zeólita A.

Zeólita A		
Composição Química		
Fórmula em óxidos típica	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$	
Conteúdo típico da cela unitária	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (pseudo cela unitária) A cela unitária real é 8 vezes a pseudo cela unitária.	
Variações	Si/Al variando entre 0,7 a 1,2	
Propriedades estruturais		
Abertura livre	Hidratada	2,2 Å dentro da cavidade β 4,2 Å dentro da cavidade α .
	Desidratada	4,2 Å
Maior molécula adsorvida	C_2H_4 em temperatura ambiente e O_2 a -183°C .	
Diâmetro cinético (σ)	Hidratada	3,9 Å
	Desidratada	3,6 Å

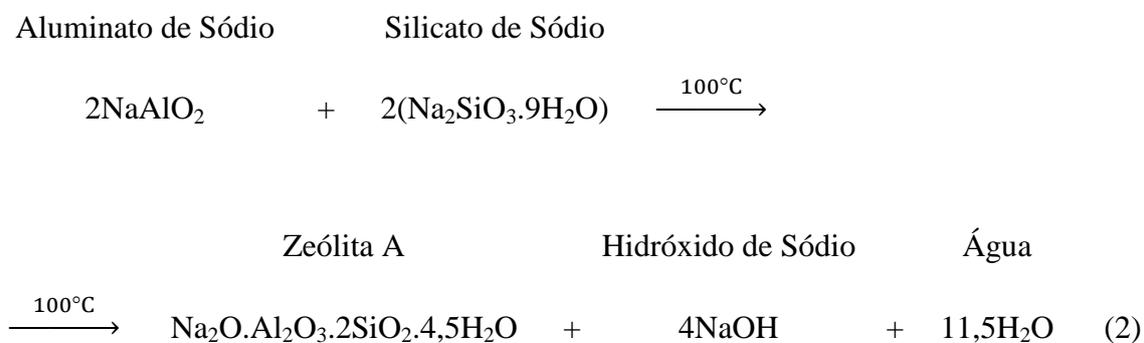
Fonte: BRECK, 1974.

A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (RABO, 1976). Só podem entrar e sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual depende da estrutura zeolítica em questão (MELO e RIELLA, 2010). Portanto, devido ao diâmetro reduzido, esse segundo sistema de canais é inacessível por moléculas orgânicas e inorgânicas, já que as mesmas apresentam diâmetro cinético superiores a 2,2 Å. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de 8 átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferiores a 4,2 Å, tais como alcanos

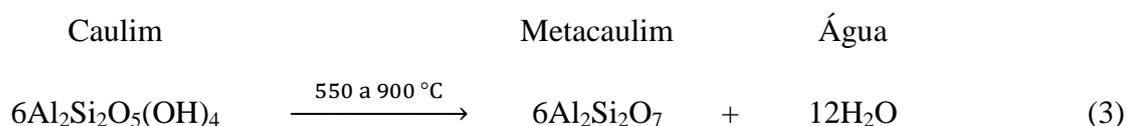
lineares, água, CO₂, por exemplo. Cabe salientar que é devido a esse segundo sistema de canais que as zeólitas possuem grande aplicação em processos industriais, graças ao grande poder de peneiramento molecular (RIGO *et al.*, 2009).

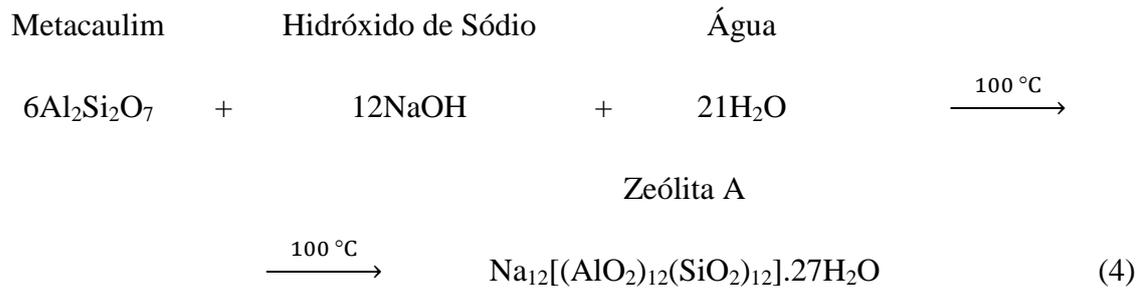
Zeólitas A são sintetizadas normalmente na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e quando está completamente hidratada e na forma sódica tem um parâmetro de cela unitária igual a 24,60 Å. A fórmula química de sua pseudo cela unitária pode ser expressa como Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂].27H₂O, sendo a cela unitária real igual a 8 vezes a pseudo cela unitária (GIANNETTO *et al.*, 2000; *apud* RIGO *et al.*, 2009; BRECK, 1974).

No processo de síntese, por convenção, mols de hidróxido são calculados assumindo, por exemplo, que o silicato de sódio é uma mistura de sílica, hidróxido de sódio e água. O aluminato de sódio, por sua vez, é uma mistura de alumina, hidróxido de sódio e água. No processo de síntese, a alumina irá consumir dois mols de hidróxido, ou seja, irá se comportar como dois mols de ácido em sua incorporação na estrutura zeolítica como íon aluminato (ROLLMANN *et al.*, 1983). A equação química de formação da zeólita A utilizando aluminato de sódio e silicato de sódio precursores do gel de síntese é representada pela Equação 2 (BRECK, 1974).



Para a síntese de zeólita A utilizando como precursor o caulim, inicialmente, este deve ser convertido em metacaulim por tratamento térmico (Equação 3), logo após, o metacaulim deve ser submetido ao tratamento de síntese hidrotérmica com hidróxido de sódio (Equação 4) (BRECK, 1974).





2.3.7. Zeólitas X e Y (Faujasita)

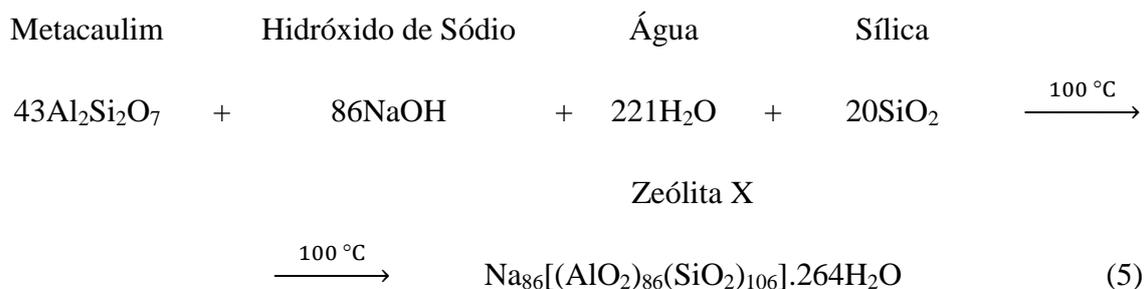
Enquanto as janelas de zeólitas A são constituída por anéis de 8 membros de oxigênio, as janelas de zeólitas X (mostradas na Ilustração 2.7) apresentam 12 anéis. A proporção de Si/Al em zeólitas do tipo X e Y varia tipicamente de 1 a 3. O átomo de alumínio pode ser removido e substituído por silício, reduzindo assim o número de cátion. O tamanho das janelas depende do número de átomos de oxigênio no anel (4, 5, 6, 8, 10, ou 12). O tamanho da abertura, bem como as propriedades de adsorção, pode ser adicionalmente modificado por o número e tipo de cátions permutados, assim como nas zeólitas A e sodalita (YANG, 2003). A Tabela 2.2 mostra algumas características das zeólitas X e Y.

Tabela 2.2 – Algumas características das zeólitas X e Y.

Zeólita X		
Composição Química		
Fórmula em óxidos típica	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2,5SiO ₂ .6H ₂ O	
Conteúdo típico da cela unitária	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆].264H ₂ O	
Variações	Si/Al variando entre 1 a 1,5; Na/Si variando entre 0,7 a 1,1	
Propriedades estruturais		
Abertura livre	Hidratada	7,4 Å no anel de 12 T-átomos 6 Å no anel de 6 T-átomos
	Desidratada	7,4 Å
Maior molécula adsorvida	(C ₄ H ₉) ₃ N	
Diâmetro cinético (σ)	8,1 Å	
Zeólita Y		
Composição Química		
Fórmula em óxidos típica	Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .4,8SiO ₂ .8,9H ₂ O	
Conteúdo típico da cela unitária	Na ₅₆ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆].250H ₂ O	
Variações	Si/Al variando entre 1,5 a 3; Na/Si variando entre 0,7 a 1,1	
Propriedades estruturais		
Abertura livre	Hidratada	Igual à Zeólita X
	Desidratada	~7,4 Å
Maior molécula adsorvida	(C ₄ H ₉) ₃ N	
Diâmetro cinético (σ)	8,1 Å	

Fonte: BRECK, 1974.

A equação química de síntese para formação da zeólita sodalita a partir de metacaulim é mostrada na Equação 5 (BRECK, 1974).



2.3.8. Sodalita

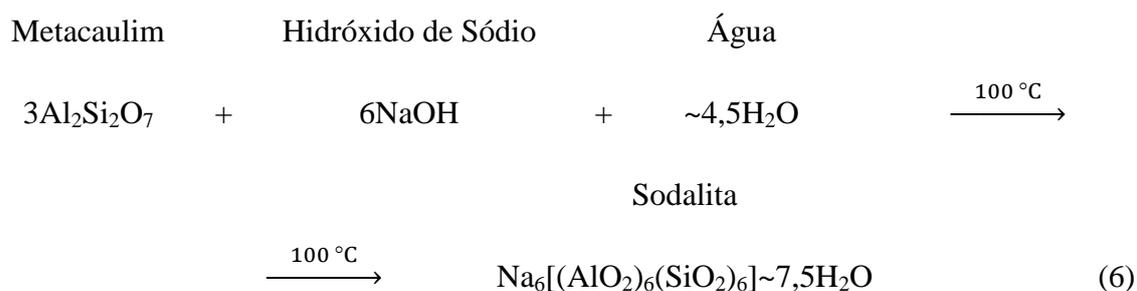
A estrutura da sodalita, representada na Ilustração 2.7, consiste no compartilhamento pelas extremidades dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , formando os anéis de 4 e 6 tetraedros e resultando na β -cadeia ou cadeia sodalita, a qual é comum em muitas zeólitas. Cada cadeia sodalita é preenchida com o grupo Na_4Cl , que faz o balanço de carga com arcabouço negativo (MEAD e WELLER, 1995). Segundo Johnson *et al.* (1999) a sodalita pode ser descrita pela fórmula geral $\text{M}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{X}_2$, em que M é o cátion monovalente (Na, Li, Ag) e X o ânion monovalente, com grupo M_4Cl localizado no centro de cada cadeia. As β -cadeias podem conter também uma variedade de sais encapsulados $\text{M}^+ \text{A}^-$, hidróxido $\text{M}^+ \text{OH}^-$ e/ ou moléculas de água. A junção das cavidades β forma o arcabouço da sodalita (ENGELHARDT *et al.*, 1992; *apud* MAIA, 2011). A Tabela 2.3 contém algumas características da zeólita sodalita.

Tabela 2.3 – Algumas características da zeólita sodalita.

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

Fonte: BRECK, 1974.

A equação química de síntese para formação da zeólita sodalita a partir de metacaulim é mostrada na Equação 6 (BRECK, 1974).



3. METOLOGIA EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido na Usina de Materiais (USIMAT), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal do Pará (UFPA); As análises do material zeolítico por DRX e FRX foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Mineral – Raios-X, do Instituto de Geociências (IG) da UFPA.

3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos utilizados neste trabalho são descritos a seguir, e para melhor compreensão, foram divididos em grupos conforme o uso na execução do trabalho experimental.

3.1.1. Quantificação da Matéria-Prima

Na quantificação da matéria-prima se utilizou:

-Estufa da marca ICAMO, Modelo 3, tipo estufa para esterilização;

-Balança analítica, Metler Toledo, modelo AB 204, capacidade máxima de 210 g, sensibilidade 0,001 g, 110 V.

3.1.2. Preparação do Metacaulim

Na transformação do caulim em metacaulim foi empregado:

-Moinho com discos pulverizadores rotativos, modelo MA 700, da empresa Marconi Equipamentos para Laboratório;

-Peneira Bertel com abertura 150 mesh (abertura 0,105 mm). Além desta peneira, foram utilizadas: 32 *mesh* (abertura 0,5 mm); 325 *mesh* (abertura 0,044 mm); e 500 *mesh* (abertura 0,024 mm).

-Forno tipo mufla cilíndrico SRT, fabricada por STECNO Fornos e Equipamentos;

3.1.3. Sistema Experimental de Síntese Utilizando Método Dinâmico

Para a construção do reator de síntese dinâmica, mostrado na Ilustração 3.1, utilizou-se:

-Condensador tipo serpentina;

-Termômetro tipo espeto, modelo AF 1203, industrializado por INCOTERM, com escala -50/+300 °C, resolução de 1°C, e precisão de +/- 1°C;

-Manta aquecedora de 1 litro, de 220 V, modelo Q-321A25, produzido por QUIMIS Aparelhos Científicos;

-Agitador tipo palheta, modelo 710, 25W, 115V, com 7 velocidades; industrializado por FISATOM;

-Suportes de sustentação com garras para suporte do condensador e agitador.

3.1.4. Sistema Experimental de Síntese Utilizando Método Estático

Para a construção do reator de síntese estática, mostrado nas Ilustrações 3.2 e 3.3, foi empregado:

-Frasco de vidro com vedação tipo rosca, fabricado por SAINT-GOBAIN;

-Vedação de polipropileno revestido com Teflon®.

A vedação com revestimento de Teflon® tem a finalidade principal de evitar que a mistura reacional entre em contato direto com a tampa do frasco, o que lhe causaria uma acentuada corrosão; bem como dificulte a saída de vapores para o meio externo quando do aquecimento do sistema reacional à temperatura de síntese.

3.2. REAGENTES

Neste trabalho, os reagentes utilizados foram: rejeito caulínítico proveniente do processo de beneficiamento do caulim processado por uma empresa localizada da região do Rio Capim, no Estado do Pará, Brasil. Este rejeito se constitui como a fração grossa separada nas centrífugas dentro do processo de fabrico de papel; metacaulim, obtido por tratamento térmico a partir do rejeito caulínítico; hidróxido de sódio P.A. (USIQUÍMICA), com o teor de 75,5% em NaOH; silicato de sódio P.A. (VETEC), com teor de 63% em SiO₂ e 18% em Na₂O; e água destilada.

3.3. PRÉ-TRATAMENTO DO RESÍDUO CAULÍNÍTICO

O pré-tratamento do resíduo caulínítico foi realizado, em duas etapas: a eliminação de impurezas grosseiras do resíduo provenientes da estocagem a céu aberto pelo transporte e o processo de calcinação do material caulínítico (*metacaulinização*). A seguir descrevem-se tais processos.

3.3.1. Eliminação de Impurezas

Nesta etapa, o resíduo caulínítico foi seco em estufa à 110 °C por 24 h, seguida por moagem em moinho de disco para desagregação das partículas. Então, o material foi passado em um conjunto de peneiras de abertura 32, 150, 325 e 500 *Tyler*. A escolha deste conjunto de peneiras foi de maneira arbitrária e levou em consideração a facilidade de detecção de impurezas de natureza orgânica e/ou inorgânica do resíduo, que foram retiradas manualmente do processo. Obteve-se cinco frações do resíduo caulínítico após este processo: 1) com granulometria maior que 32 *mesh* ($x > \#32$; acima de 0,5 mm); 2) com granulometria entre 32 e 150 *mesh* ($\#32 < x < \#150$; entre 0,5 e 0,105 mm, $D_i = 0,3025 \text{ mm}$); 3) com granulometria entre 150 e 325 *mesh* ($\#150 < x < \#325$; entre 0,105 e 0,044 mm, $D_i = 0,0745 \text{ mm}$), 4) com granulometria entre 325 e 500 *mesh* ($\#325 < x < \#500$; entre 0,044 e 0,024 mm, $D_i = 0,034 \text{ mm}$) e 5) com granulometria menor que 500 *mesh* ($x < \#500$; abaixo de 0,024 mm). Estas frações foram submetidas ao tratamento térmico.

3.3.2. Tratamento Térmico

As frações de resíduo caulínítico foram submetidas ao tratamento térmico, processo também denominado de metacaulinização, em que estas frações foram calcinadas à 750°C (ROCHA e KLINOWSKI, 1990) por 2 horas, empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto.

3.4. ZEOLITIZAÇÃO PRELIMINAR

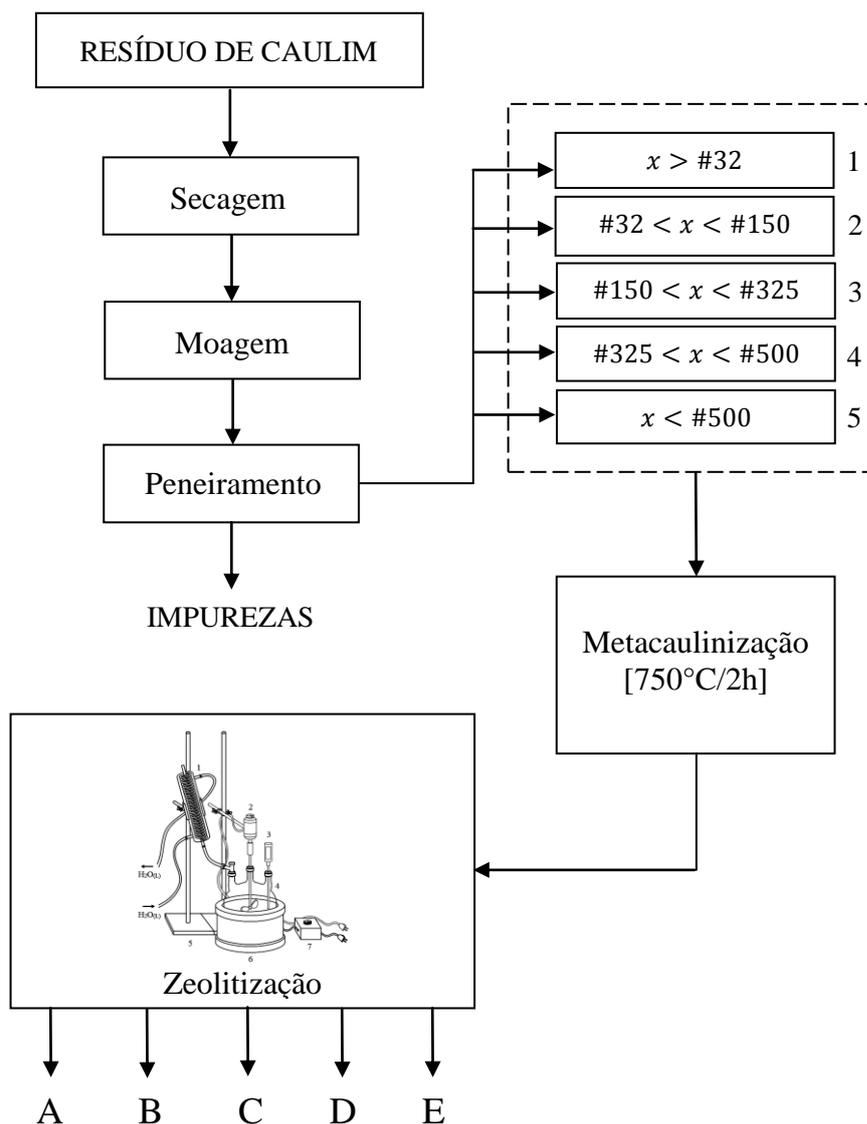
Posteriormente ao tratamento térmico, desenvolveu-se um estudo de zeolitização para se determinar a melhor fração granulométrica, a partir da qual, os ensaios de síntese deveriam ocorrer, pois se sabe que há influência deste parâmetro em termos de sílica reativa (BARRER, 1982; BRECK, 1974) em que há favorecimento da reação de síntese para partículas de menor granulometria. Nesta etapa, cada uma das 5 frações foi submetida ao processo de zeolitização: A) acima de 32 *mesh*; B) entre 32 e 150 *mesh*; C) entre 150 e 325 *mesh*; D) entre 235 e 500 *mesh*; e E) abaixo de 500 *mesh*.

Nestes ensaios, a metacaulinita presente no resíduo caulínítico reagiu com hidróxido de sódio em água. Utilizou-se uma composição reacional em óxidos de $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$, com a razão Si/Al típica para zeólita A, em reator dinâmico (Ilustração 3.1), pelo tempo de 1 hora, à temperatura de 95°C e rotação de 350 rpm.

Estes ensaios foram realizados baseando-se nos trabalhos de Palčić *et al.* (2012), Melo e Riella (2010) e Rigo *et al.* (2009), que trabalharam com a síntese deste tipo de zeólita.

O Fluxograma 3.1 mostra em um diagrama de blocos os processos de pré-tratamento do resíduo caulínico e zeolitização preliminar.

Fluxograma 3.1 – Processos de pré-tratamento do resíduo caulínico e zeolitização preliminar.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.5. SÍNTESE DE MATERIAIS ZEOLÍTICOS

3.5.1. Ensaios de Síntese

Após os testes de zeolitização preliminar, foram realizados os ensaios com a variação de: composição reacional, tempo de envelhecimento e tipo de metodologia de

síntese. Em termos de composição, variaram-se duas composições: 1) razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, referente à estequiometria $2\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.90\text{H}_2\text{O}$, comumente utilizada para a síntese de zeólita A sódica (NaA) e aproximadamente mesma encontrada no resíduo caulínico utilizado neste trabalho; 2) razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, referente à estequiometria $3\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2.90\text{H}_2\text{O}$, usualmente encontrada na síntese de zeólita X sódica (NaX), na qual, além do caulim, foi utilizado o silicato de sódio. Estas razões entre o silício e alumínio estão em conformidade com Yang (2003), Barrer (1982), e Breck (1974).

Foi realizado o estudo do comportamento do tempo de envelhecimento na mistura reacional, em que foram estudadas duas condições: 1) sem tempo de envelhecimento; e 2) tempo de envelhecimento de 12 horas, para a composição de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3. Pela literatura consultada (MELO e RIELLA, 2010; BARRER, 1982; BRECK, 1974), não há a necessidade de tempo de envelhecimento para a composição de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, referente à zeólita A, devido à facilidade de cristalização desta fase utilizando metacaulim e hidróxido de sódio em meio aquoso. Nas duas metodologias de síntese empregadas, dinâmica e estática, variaram-se os tempos de cristalização. O procedimento experimental adotado foi organizado conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Ensaios de síntese.

Número de Ensaios	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	tempo de envelhecimento	Método de síntese	Tempo de Cristalização	Sigla
1	2	0h	Dinâmico	10 minutos	2D0(10min)
2				20 minutos	2D0(20min)
3				30 minutos	2D0(30min)
4				45 minutos	2D0(45min)
5				1 hora	2D0(1h)
6				2 horas	2D0(2h)
7			Estático	6 horas	2E0(6h)
8				12 horas	2E0(12h)
9				18 horas	2E0(18h)
10				1 dia	2E0(1d)
11				2 dias	2E0(2d)
12				4 dias	2E0(4d)
13	3	0h	Dinâmico	1 hora	3D0(1h)
14				2 horas	3D0(2h)
15				4 horas	3D0(4h)
16			8 horas	3D0(8h)	
17			Estático	1 dia	3E0(1d)
18				2 dias	3E0(2d)
19		4 dias		3E0(4d)	
20		12h	Dinâmico	8 dias	3E0(8d)
21				1 hora	3D12(1h)
22				3 horas	3D12(3h)
23			6 horas	3D12(6h)	
24			Estático	1 dia	3E12(1d)
25	3 dias			3E12(3d)	
26	6 dias	3E12(6d)			

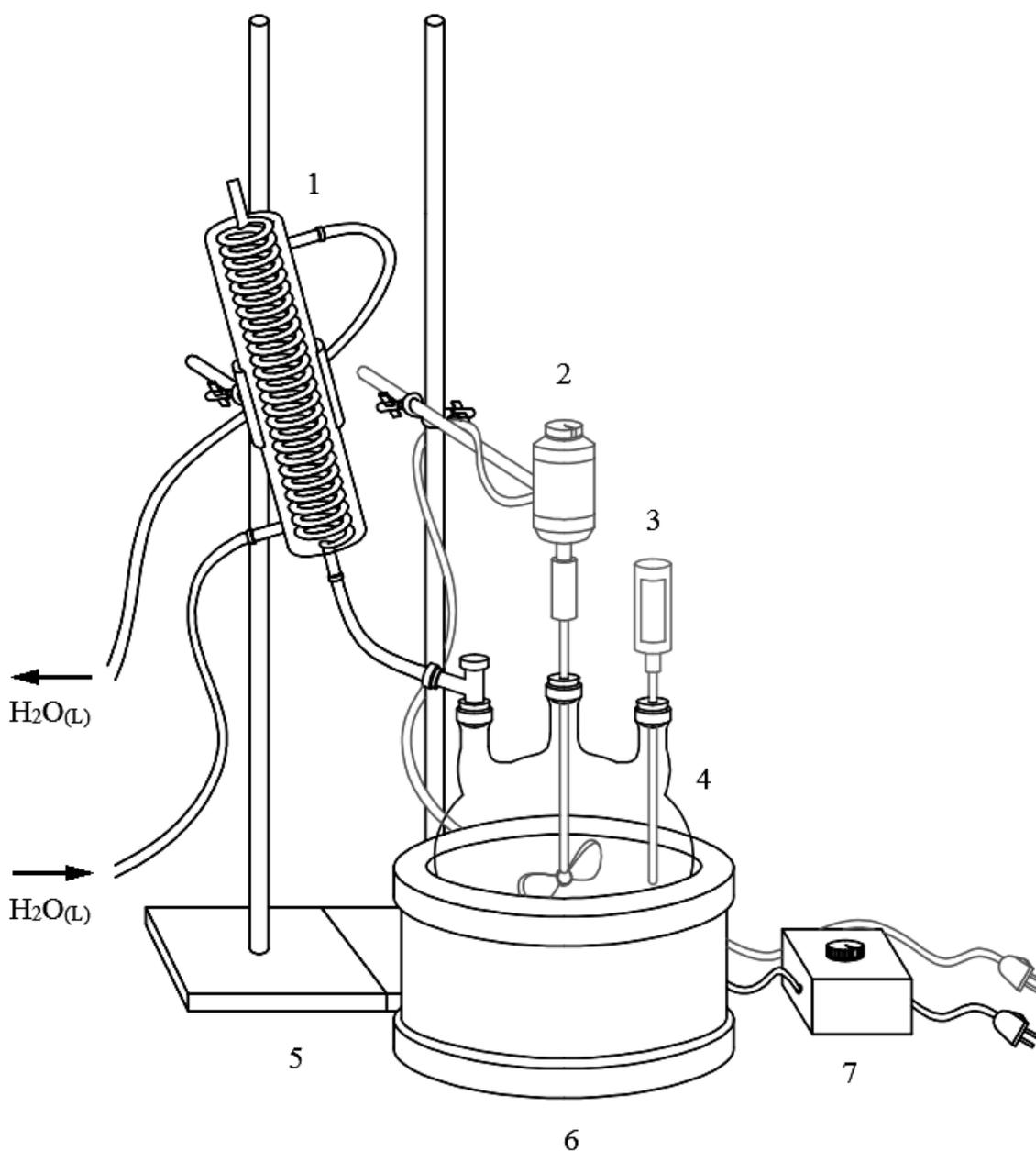
3.5.2. Sistema Experimental

3.5.2.1. Condições experimentais

Neste trabalho, adotou-se a temperatura de 95°C como temperatura de síntese (temperatura de cristalização) para todos os ensaios, o que teoricamente nos fornecerá uma pressão interna, no reator estático, de aproximadamente 1 atm, quando consideramos os dados da tabela de pressões parciais para a água em soluções aquosas de hidróxido de sódio contidos em Perry (2008), parcialmente reproduzida no Anexo A. No reator de síntese dinâmica, a pressão interna é a mesma do ambiente, uma vez que o

seu sistema não é fechado termodinamicamente, expondo-se às vizinhanças por meio do condensador. A Ilustração 3.1 e Ilustrações 3.2 e 3.3 mostram os sistemas de síntese zeolítica dinâmico e estático, respectivamente.

Ilustração 3.1 – Sistema de síntese dinâmica: (1) condensador ; (2) agitador; (3) termômetro; (4) balão de boro-silicato; (5) suporte de sustentação; (6) manta aquecedora; (7) controlador de temperatura.

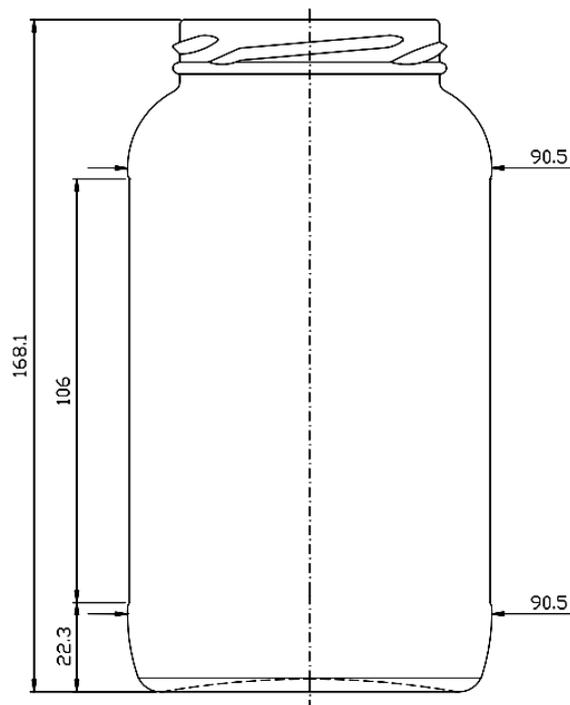


Fonte: AUTOR, 2013.

A Ilustração 3.2 mostra as dimensões do reator estático segundo o fabricante (SAINT-GOBAIN, 2013), em milímetros; a massa do reator é de aproximadamente 360g, com um volume de 0,60 litros. A Ilustração 3.3 mostra os itens que compõem o

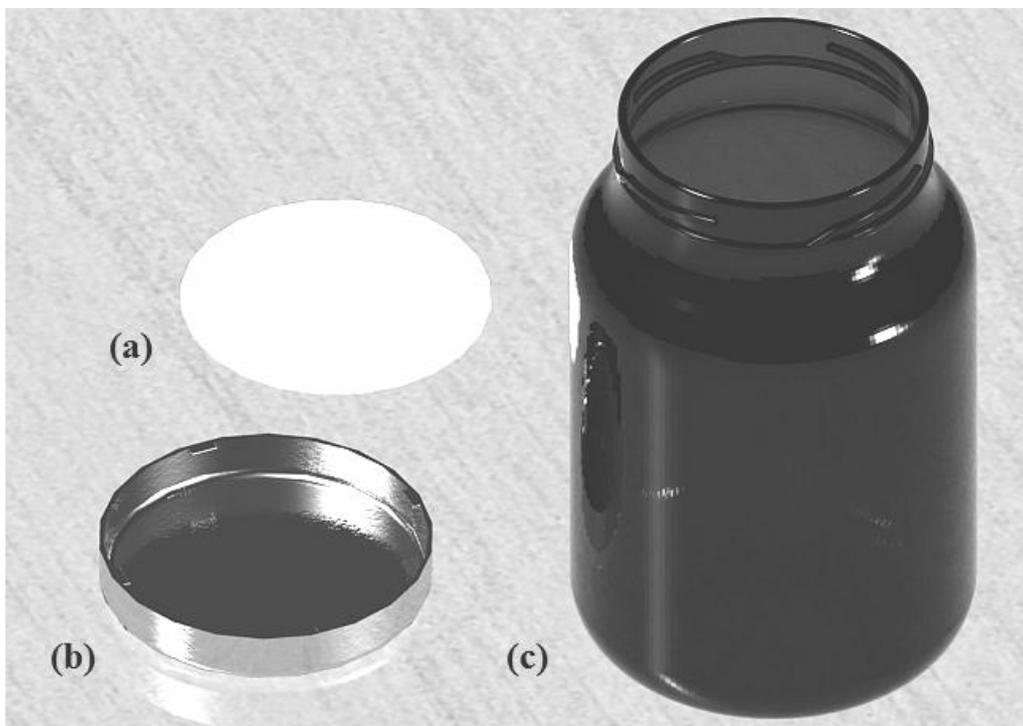
reator estático, sendo: (a) vedação de polipropileno revestido com Teflon®; (b) tampa de metal fornecida juntamente com o recipiente de vidro; e (c) o recipiente vítreo que forma o corpo do reator.

Ilustração 3.2 – Reator para cristalização zeolítica em modo estático. Escala em milímetros.



Fonte: SAINT-GOBAIN, 2013.

Ilustração 3.3 – Reator para cristalização zeolítica em modo estático. Ilustração renderizada pelo software AutoCad® 2012, projetado a partir do reator original: (a) vedação, (b) tampa de metal; (c) reator vítreo estático.



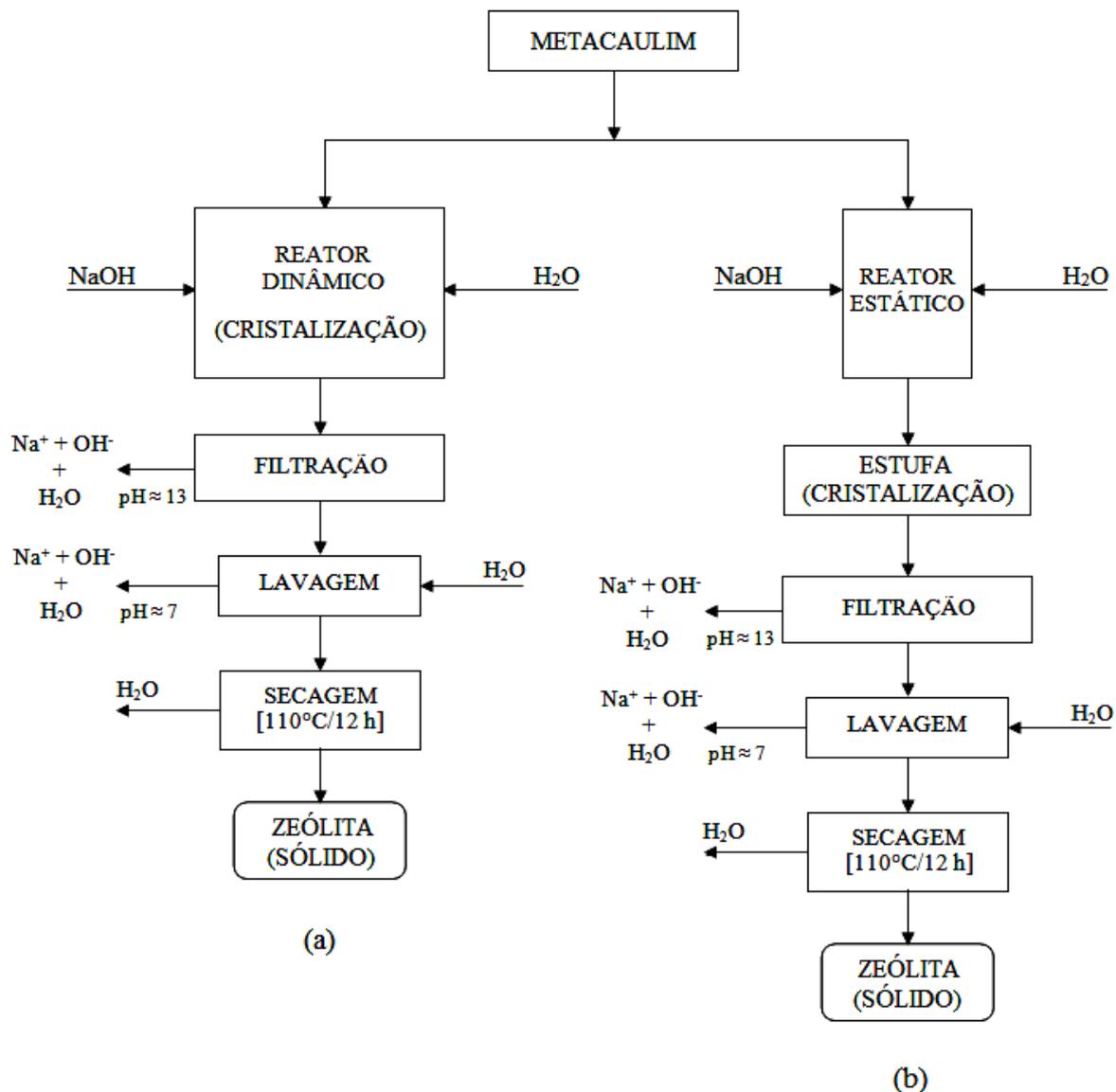
Fonte: AUTOR, 2013.

A metodologia empregada na síntese estática foi baseada em Breck (1974) e Barrer (1982), alterando o que se achou conveniente nas condições de síntese, devido o uso de reator vítreo. Para o caso do sistema de síntese dinâmica, cujos equipamentos são descritos no item 3.1, metodologia empregada neste é baseado em Melo e Riella, (2010), que trabalharam com síntese de zeólitas tipo 4A (NaA) e 5A (CaA). Aqui, o conceito de síntese em reator dinâmico foi bem incorporado, contudo, modificações foram realizadas nas condições de síntese tais como na composição da mistura de síntese, no tempo de reação e no material caulínico precursor. Outra diferença está em se obter a fase zeolítica NaX, e qual a implicação na sua obtenção levando em conta os tempos de envelhecimento. Ao final do processo de síntese, os equipamentos em contato direto com os reagentes devem ser limpos com água corrente e detergente, e posteriormente, água destilada e solução de HCl a 5%. Não obstante, deve-se repetir o procedimento em quaisquer partes do reator caso alguma impureza do processo ainda se faça presente.

3.5.2.2. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica

Na síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica, inicialmente afere-se as massas dos reagentes necessárias para uma base de cálculo de 100,00 g de metacaulim. Com o sistema da Ilustração 3.1 já montado, acrescenta-se água destilada ao balão de vidro de três vias com ajuda de funil pela entrada junto à mangueira de condensação. Deve-se salientar que tal abertura deve ser aberta apenas para adição de reagentes e permanecer fechada durante todo o processo de síntese. Liga-se o agitador ajustando-o em 350 rpm, e acrescenta-se a o hidróxido de sódio aos poucos, de forma que ocorrerá a elevação da temperatura do meio reacional e, quando estabilizada, a manta aquecedora deverá ser ligada até alcançar a temperatura de trabalho de 95 °C. Então, é acrescentado o metacaulim e registra-se o início do tempo necessário para a reação. Os vários tempos de reação que foram analisados estão mostrados na Tabela 3.1 e as etapas deste processo são mostradas em um diagrama de blocos no Fluxograma 3.2.a.

Fluxograma 3.2 – Fluxograma das metodologias de síntese dinâmica (a) e estática (b) empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.5.2.3. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese estática

Na síntese de zeólita empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e utilizando a metodologia de síntese estática, as massas dos reagentes necessárias foram aferidas para uma base de cálculo de 50,00 g de metacaulim. Posteriormente, água destilada foi introduzida no reator vítreo da Ilustração 3.2. Acrescentou-se vagarosamente o hidróxido de sódio PA em escamas e submeteu-se a mistura à agitação manual por 5 minutos para a completa dissolução do reagente; então, o metacaulim foi acrescentado,

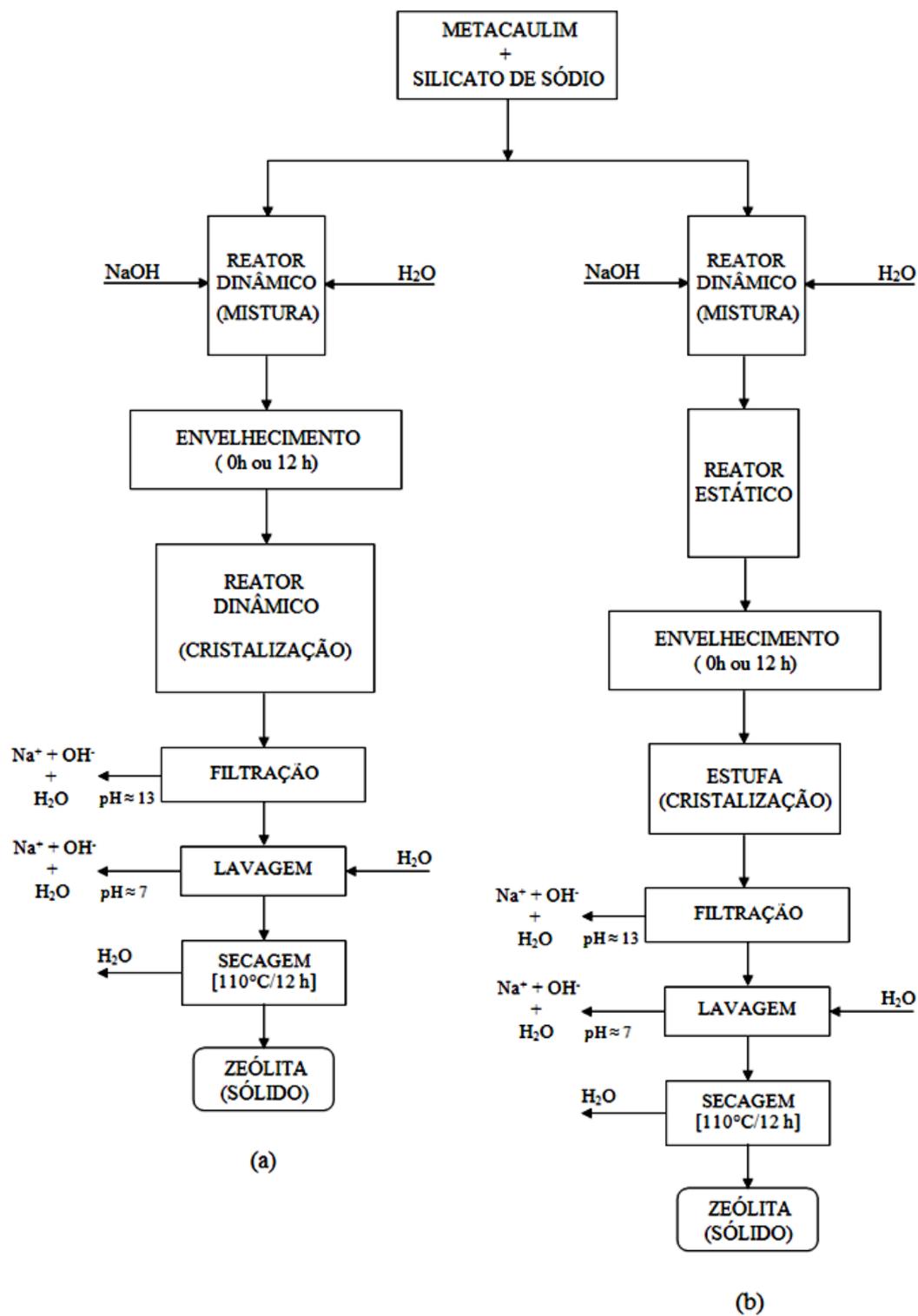
ocorrendo nova homogeneização da mistura por 5 minutos, e finalmente, o reator foi selado. Não houve necessidade do estudo do tempo de envelhecimento para esses ensaios, conforme explicado no item 3.5.1.1. O reator foi imediatamente colocado em estufa à 95°C e o tempo de início da cristalização foi registrado. O Fluxograma 3.2.b mostra as etapas deste processo em um diagrama de blocos.

3.5.2.4. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica

Na síntese zeolítica utilizando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese dinâmica, inicialmente aferiu-se as massa dos reagentes tomando por base a composição em óxidos $3\text{Na}_2\text{O}.3\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.90\text{H}_2\text{O}$ e empregando a base de cálculo de 100g de metacaulim. No processo de síntese, houve o acréscimo de silicato de sódio para correção da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura reacional, conforme a composição em óxidos acima referida, uma vez que no metacaulim esta razão molar é aproximadamente igual a 2.

Adição e homogeneização dos reagentes ocorreu de forma um pouco diferente das metodologias de síntese utilizando razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 anteriormente descritas: com o reator dinâmico montado (Ilustração 3.1), acrescentou-se água destilada e hidróxido de sódio P.A. em escamas pela entrada do reator, sob agitação de 350 rpm, até que a estabilização da temperatura. Atingido o equilíbrio térmico, o reator foi aquecido com manta aquecedora até o alcance de 60°C, então, adicionou-se: 1) o silicato de sódio P.A. sólido em quantidade segundo a estequiometria referida anteriormente; e 2) o metacaulim. Esta solução permaneceu por mais 1 hora sob agitação para que ocorresse solubilização do silicato junto ao metacaulim. Para o estudo do tempo de envelhecimento, os ensaios foram realizados: 1) sem tempo de envelhecimento, ou seja, iniciando-se imediatamente a etapa de cristalização; e 2) com um tempo de envelhecimento de 12 horas, processo que consiste em se permanecer com reator selado com a mistura reacional em temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) por 12 horas antes da etapa de cristalização. Na etapa de cristalização, o reator foi ajustado para a temperatura de trabalho de 95 °C, então, registrou-se o tempo de cristalização. As etapas deste processo são mostradas em um diagrama de blocos Fluxograma 3.3.a.

Fluxograma 3.3 – Fluxograma das metodologias de síntese dinâmica (a) e estática (b) na síntese zeolítica empregando razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3.



Fonte: AUTOR, 2013.

3.5.2.5. Síntese empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese estática

Na síntese de zeólitas empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 e utilizando a metodologia de síntese estática, inicialmente aferiu-se as massa dos reagentes tomando por base a composição em óxidos $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{H}_2\text{O}$ e empregando a base de cálculo de 50g de metacaulim A mistura dos reagentes ocorreu em reator dinâmico, a mesma metodologia empregada no item 3.5.2.4. Passado o tempo de 1 uma de homogeneização dos reagentes, a mistura reacional é transferida para o reator vítreo, o qual é selado. O estudo do tempo de envelhecimento ocorreu de forma análoga ao item citado anteriormente. Na cristalização, o reator selado foi colocado em estufa à 95°C e o tempo de início da cristalização foi registrado. As etapas deste processo são mostradas em um diagrama de blocos no Fluxograma 3.3.b.

Mencionadas as metodologias de síntese, algumas considerações importantes devem ser feitas. Na etapa de homogeneização dos reagentes, a utilização de 60°C como temperatura de trabalho é devido principalmente a dois fatores: 1) deve-se obter uma mistura homogênea em termos de hidróxido e silicato antes da etapa de cristalização a 95°C , contudo, em uma temperatura menor, e visualmente é o que acontece; 2) no processo em síntese estática ocorre a transferência do meio reacional que se encontra no balão de três vias para o reator estático vítreo, o que pode ocasionar a este último, fraturas no corpo do reator devido a gradientes de temperatura acima de 60°C . Empiricamente, a temperatura de 60°C manteve a integridade do reator vítreo.

Os sólidos resultantes do processo de síntese foram lavados com água destilada em funis com papel de filtro, de filtração lenta, até que a água residual de lavagem estivesse com o valor do pH compreendido entre 7,0 e 8,0. Após o processo de neutralização, o sólido foi seco em estufa a 110°C por 12 horas, para então ser armazenado em recipientes de polipropileno.

3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para caracterizar o rejeito caulínítico, o metacaulim e os produtos zeolíticos foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A metodologia empregada em cada método de caracterização é descrita nos subitens a seguir.

3.6.1. Difração de Raios-X – DRX

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

As aquisições dos dados foram feitas com o software *X`Pert Data Collector*, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o software *X`Pert High Score* versão 2.1b, também da *PANalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Neste trabalho, as tabelas contendo informações dos difratogramas relacionam o número de cada pico com suas respectivas posições de angulação 2 θ , as distâncias em angstrom (Å) de espaçamento, e as intensidades relativas de cada amostra, comparando com dados padrões de fichas PDF (*Powder Diffraction File*) encontrados no banco de dados do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Os dados padrões acompanham informações acerca das distâncias de espaçamento, das intensidades relativas, dos índices de Miller (hkl), do código de cada ficha PDF, e qual tipo de composto representa, e neste último, as informações devem ser obtidas no rodapé da tabela, conforme cada sigla.

3.6.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X – FRX

A determinação da composição química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (análise semiquantitativa), utilizando espectrômetro WDS sequencial, marca *PANalytical*, modelo *Axios Minerals*, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Na preparação do disco fundido foi utilizado 1 g da amostra para cada 6 g de fundente (tetraborato de lítio – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), a mistura foi homogeneizada e fundida a 1000°C por 10 minutos. A aquisição e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da *PANalytical*.

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As amostras foram metalizadas com Ouro e o tempo de recobrimento foi de 1,5 minutos. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μA , voltagem de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 15 mm.

3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.7.1. Resíduo Caulínico

O resíduo caulínico foi caracterizado empregando difração de raios-X e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). O RFX do resíduo nos forneceu a relação Si/Al necessária ao cálculo da estequiometria zeolítica; e o DRX nos forneceu dados de cristalinidade das fases presentes na amostra, como os da caulinita, a fase de principal interesse no trabalho.

3.7.2. Metacaulim

O metacaulim foi caracterizado por DRX, onde o grau de desordem dessa estrutura amorfa é caracterizado pela perda de intensidade, ou ausência, dos picos presentes no material precursor, acompanhado de elevação no *background* da amostra no difratograma.

3.7.3. Produtos Zeolíticos

Os produtos zeolíticos obtidos após as sínteses foram caracterizados por DRX, sendo que para os resultados em que se obteve as fases zeolíticas A, X ou sodalita sem outras fases interferentes, houve determinações adicionais por FRX e MEV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO CAULÍNÍCO

4.1.1. Análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A composição química do resíduo caulínico é mostrada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química do resíduo caulínico.

Amostra	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
Resíduo Caulínico	46,83	37,92	0,54	0,94	0,05	-	-	13,72	100,00

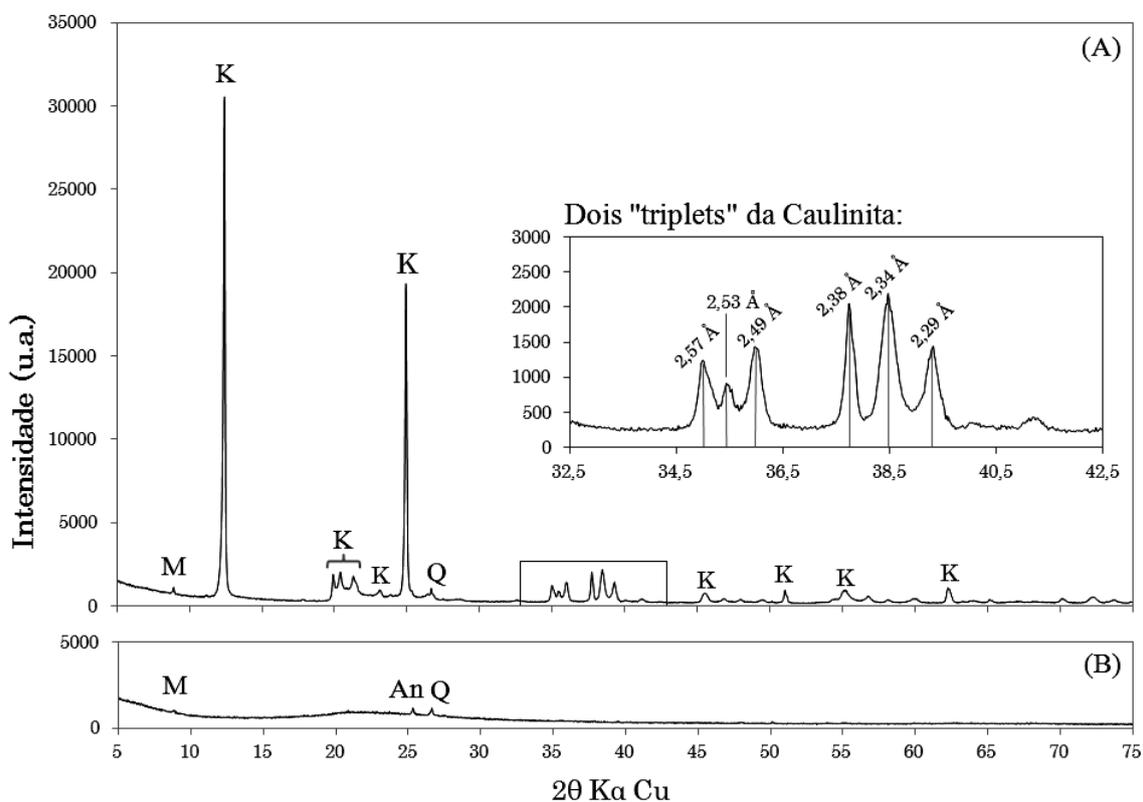
PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

A análise química do resíduo caulínico, mostrada na Tabela 4.1, informa que SiO₂ e Al₂O₃ são os principais componentes do material, correspondendo juntos a 84,75%. Com uma perda ao fogo (PF) de 13,72%, os outros componentes somam aproximadamente 1,50%. O resíduo apresenta uma razão molar de Si/Al igual à 1,05, valor que, próximo à unidade, é aprovado para a síntese de zeólitas tipo A e sendo necessário um incremento de sílica na estequiometria de síntese de zeólitas do tipo X (IZA, 2013; BRECK, 1974).

4.1.2. Análise de Difração de Raios-X

Análises de DRX foram realizadas no resíduo caulínico e no material após o tratamento térmico (metacaulim). A Ilustração 4.1 relaciona a intensidade dos picos pelos ângulos 2θ de varredura compreendidos entre 5 e 75°. A Tabela 4.2 mostra os picos obtidos na análise de DRX da caulinita, em que relaciona as intensidades dos picos com ângulos de varredura. Na referida Tabela, apenas os picos principais são mostrados, e está em conformidade com a Ilustração 4.1. A Tabela A1, no Apêndice A, mostra a lista de picos compreendidos no intervalo entre 5 e 60° (2θ). O contraste em cinza presente na Tabela 4.2 e nas demais que se seguem neste trabalho tem apenas a finalidade de separar visualmente, e de forma fácil, as diferentes fases cristalinas.

Ilustração 4.1 – Difratogramas do (A) resíduo caulínítico e (B) metacaulim.



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Caulinita (K).

No difratograma do resíduo caulínítico, mostrado na Ilustração 4.1, nota-se ser este material composto predominantemente de caulinita, o que pode ser comprovado pelos picos principais em 7,13, 4,46, 4,35, 4,17 e 3,75 Å, referentes aos picos de número 2 e 9 na Tabela 4.2; havendo também a presença de picos com baixa cristalinidade das fases muscovita (9,94 Å), anatásio (3,52 Å) e quartzo (3,34 Å). Na Ilustração 4.1, o duplo “triplet” da caulinita está em destaque, sendo formado pelos picos em 2,57, 2,53, 2,49, 2,38, 2,34 e 2,29 Å; esses picos são referentes aos picos de números 13 à 16 na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Lista completa de picos principais do resíduo caulínítico.

Resíduo Caulínítico				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	8,90	9,94	1,34	9,93	100,00	0	0	3	82-1852	M
2	12,41	7,13	100	7,13	100,00	0	0	1	83-0971	K
4	19,89	4,46	4,72	4,47	14,30	0	2	0	83-0971	
5	20,42	4,35	4,79	4,36	46,20	-1	1	0	83-0971	
6	21,28	4,17	3,96	4,18	40,90	-1	-1	1	83-0971	
9	24,92	3,57	63,87	3,57	42,90	0	0	2	83-0971	
10	25,29	3,52	2,26	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
11	26,66	3,34	2,02	3,34	100,00	0	1	1	85-0930	Q
13	34,98	2,57	3,13	2,56	7,90	-2	0	1	83-0971	K
14	35,45	2,53	1,94	2,53	7,20	-1	-3	1	83-0971	
15	36,04	2,49	3,4	2,49	11,50	2	0	0	83-0971	
16	37,73	2,38	5,88	2,38	5,80	0	0	3	83-0971	
17	38,46	2,34	6,23	2,33	15,50	-1	-1	3	83-0971	
18	39,30	2,29	3,8	2,29	17,30	1	3	1	83-0971	

* - Caulinita (K); Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q).

Na Tabela 4.3 são mostrados todos os picos ainda presentes na metacaulinita obtida a partir do resíduo caulínítico.

Tabela 4.3 – Lista completa de picos da metacaulinita.

Metacaulinita				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	8,83	10,02	27,06	9,99	84,40	0	0	2	84-1304	M
2	25,33	3,52	100,00	3,51	100,00	1	0	1	83-2243	An
3	26,64	3,35	92,92	3,34	100,00	0	1	1	46-1045	Q
4	39,51	2,28	12,57	2,28	8,00	1	0	2	46-1045	
5	48,02	1,89	9,99	1,89	19,30	2	0	0	83-2243	An
6	50,19	1,82	14,03	1,82	13,00	1	1	2	46-1045	Q
7	55,15	1,66	9,16	1,66	2,70	0	0	12	84-1304	M

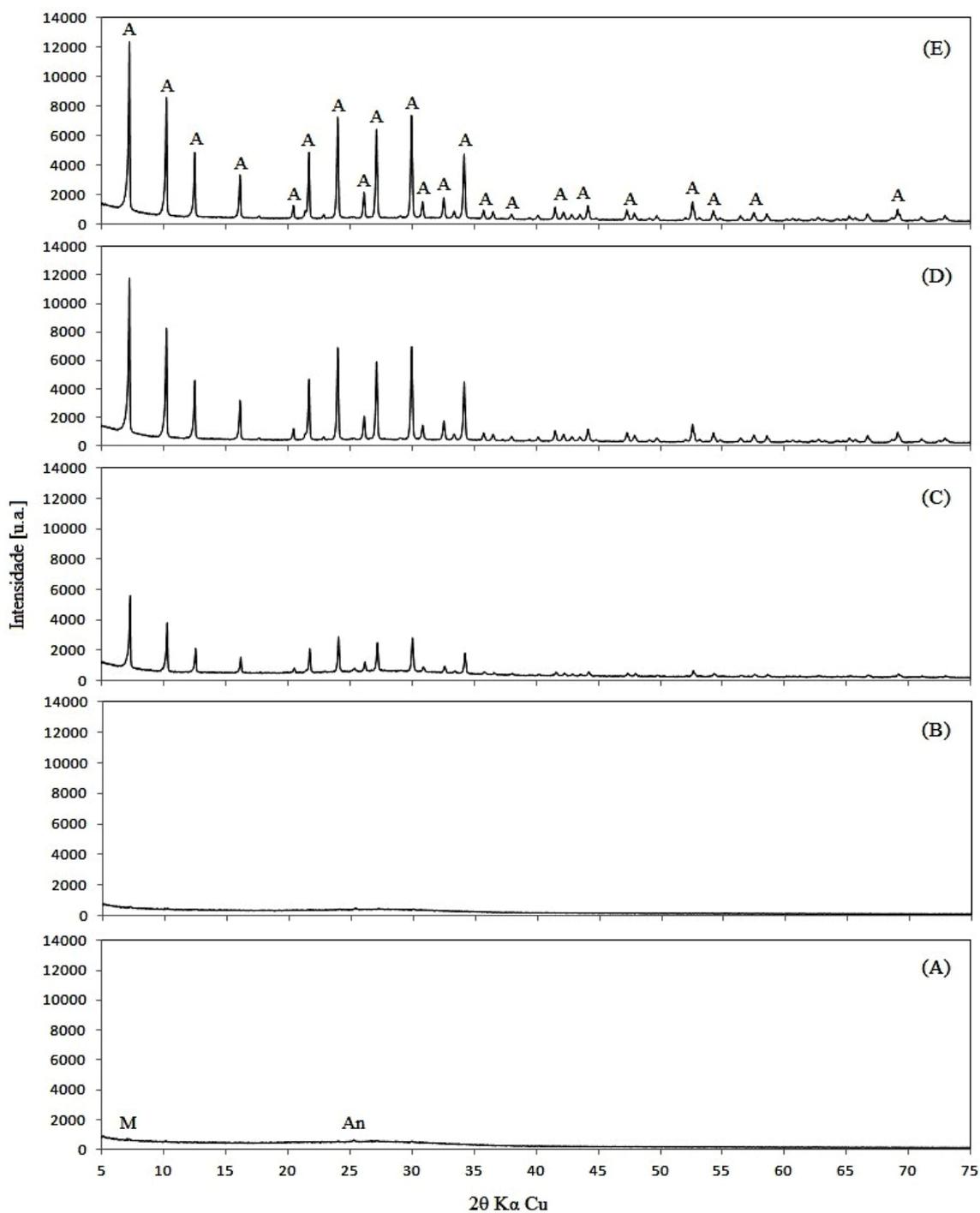
* - Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q);

Pode-se afirmar, comparando as informações presentes na Ilustração 4.1 e nas referidas Tabelas que o tratamento térmico (metacaulinização) mostrou-se eficiente na temperatura de 750° por 2 horas, pois a estrutura cristalina da caulinita foi completamente desmontada, pois os picos principais e os dois “tripets” da caulinita mencionados anteriormente não mais estão presentes na estrutura do metacaulim.

4.2. ZEOLITIZAÇÃO PRELIMINAR

Os resultados das difrações de raios-X dos testes de zeolitização preliminar para a síntese de zeólita A na forma sódica (NaA) são mostrados na Ilustração 4.2.

Ilustração 4.2 – Zeolitização preliminar variando-se a granulometria: (A) acima de 32 mesh; (B) entre 32 e 150 mesh; (C) entre 150 e 325 mesh; (D) entre 325 e 500 mesh; (E) abaixo de 500 mesh.



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Zeólita NaA (A).

Após este teste preliminar de zeolitização, constatou-se que as frações granulométricas acima de 32 *mesh* e entre 32 e 150 *mesh*, respectivamente (A) e (B) na Ilustração 4.2, não apresentam picos característicos de zeólita A, apresentando a mesma configuração amorfa do material precursor metacaulinita. As frações entre 150 e 325 *mesh*, entre 325 e 500 *mesh*; e abaixo de 500 *mesh*, respectivamente (C), (D) e (E) na Ilustração 4.2, apresentam picos característicos de zeólita A, sendo que o Ensaio (E), o de menor granulometria, é o mais cristalino devido à intensidade de seus picos ser maior que os demais. A Tabela 4.4 mostra os picos principais obtidos pela análise de DRX do Ensaio (E), no intervalo de 5 e 55° 2 θ , onde estão localizados os picos característicos para esta zeólita (BRECK, 1974).

Tabela 4.4 – Lista de picos principais do difratograma do Ensaio (E), entre 5° e 55° 2 θ .

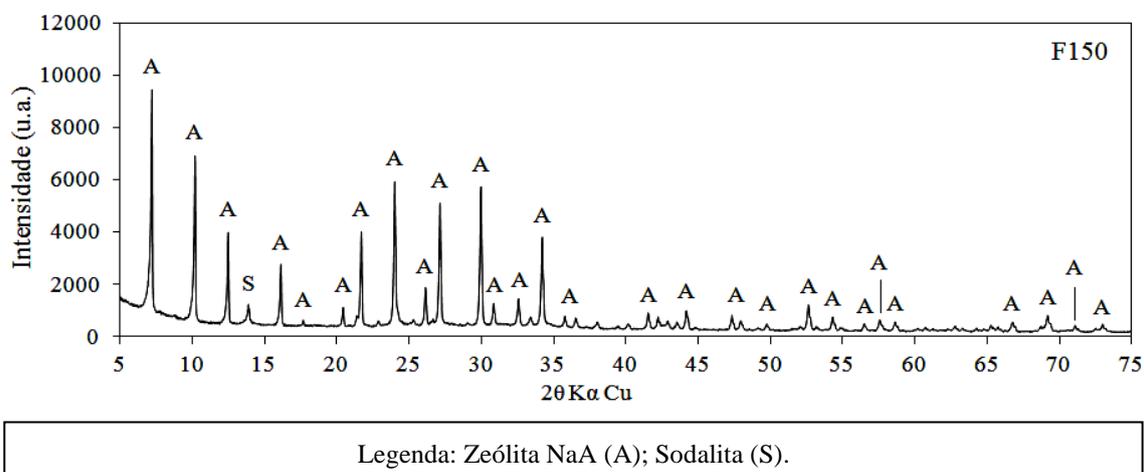
Ensaio (E)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,18	12,22	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
2	10,16	8,68	70,34	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	
3	12,45	7,08	38,46	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	
4	16,10	5,50	24,82	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	
6	20,40	4,35	7,80	4,35	8,20	4	4	0	73-2340	
8	21,65	4,09	39,53	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	
10	23,97	3,70	60,23	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	
11	26,10	3,41	15,22	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	
12	27,10	3,28	52,65	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	
14	29,92	2,99	61,55	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	
15	30,81	2,90	9,59	2,90	6,40	6	6	0	73-2340	
16	32,52	2,75	12,14	2,75	7,10	8	4	0	73-2340	
18	34,16	2,62	38,19	2,62	15,50	6	6	4	73-2340	
24	41,49	2,18	7,19	2,18	3,70	8	8	0	73-2340	
28	44,13	2,05	8,08	2,05	5,00	12	0	0	73-2340	
35	52,58	1,74	11,06	1,74	7,50	10	10	0	73-2340	

* - Zeólita NaA (A).

Pela análise da Tabela 4.4, conclui-se que a zeólita A na forma sódica foi cristalizada com sucesso, pois o pico principal do difratograma está em 12,22 Å, e os demais característicos (8,71; 7,08; 5,50; 4,09; 3,70; 3,41; 3,28; 2,99 e 2,62 Å) estão em conformidade com o pico principal da zeólita A conforme ficha PDF 73-2340 e IZA (2013). A lista de picos do difratograma do Ensaio (E) compreendidos no intervalo entre 5 e 60° (2 θ) é mostrada na Tabela A2, no Apêndice A.

Para os ensaios de síntese, a fração granulométrica escolhida do material precursor metacaulim foi a fração com partículas abaixo de 150 *mesh*, ou seja, correspondente aos tamanhos de partículas reagentes que culminaram nos ensaios (C), (D) e (E) após a zeolitização preliminar, mostrados na Ilustração 4.2. Esta nova fração foi submetida às mesmas condições de síntese empregada na zeolitização preliminar com variação da granulometria, sendo denominada arbitrariamente neste trabalho de ensaio “F150” após a síntese. A análise de DRX gerada a partir do ensaio F150 é mostrada na Ilustração 4.3. Pela referida Ilustração, observam-se os picos característicos de zeólita A e sodalita, e esta última como fase cocristalizada.

Ilustração 4.3 – Difratoograma do ensaio F150.



Os principais picos obtidos na análise de difração de raios-X do ensaio F150 são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Lista de picos principais do difratograma do ensaio F150.

F150				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,22	12,22	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
2	10,21	8,64	75,15	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	
3	12,50	7,07	41,60	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	
4	13,91	6,33	7,83	6,37	1,50	1	1	0	81-0107	S
5	16,13	5,48	28,02	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	A
7	20,44	4,32	8,48	4,35	8,20	4	4	0	73-2340	
9	21,69	4,07	43,06	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	
11	24,03	3,71	65,55	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	
12	25,33	3,52	2,10	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
13	26,15	3,41	16,86	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	A
14	26,63	3,34	4,05	3,34	100,00	1	0	1	79-1910	Q
15	27,17	3,28	55,94	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	A
16	29,07	3,06	0,87	3,08	0,70	8	0	0	73-2340	
17	29,98	2,99	63,12	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	
21	34,22	2,61	40,36	2,62	15,50	6	6	4	73-2340	

* - Zeólita NaA (A); Sodalita (S); Anatásio (An); Quartzo (Q).

Pela análise da Tabela 4.5, conclui-se que a zeólita A foi cristalizada com sucesso no ensaio F150, pois o pico principal do difratograma encontra-se em 12,22 Å, típico para este tipo de zeólita, e os demais picos encontrados (8,64; 7,07; 5,48; 4,07; 3,71; 3,41; 3,28; 2,99 e 2,61 Å) são também característicos da zeólita A, estando em conformidade com a ficha PDF 73-2340 e IZA (2013). Neste ensaio, há a presença de picos com baixa cristalinidade das fases sodalita (6,33 Å), cristalinizada junto à zeólita A, e anatásio (3,52 Å) e quartzo (3,34 Å), presentes na material precursor metacaulinita.

A análise de espectrometria de fluorescência de raios-X para o ensaio F150 é mostrada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Composição química do ensaio F150.

Ensaio	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
F150	32,92	27,41	0,17	0,15	-	-	18,58	20,77	100,00

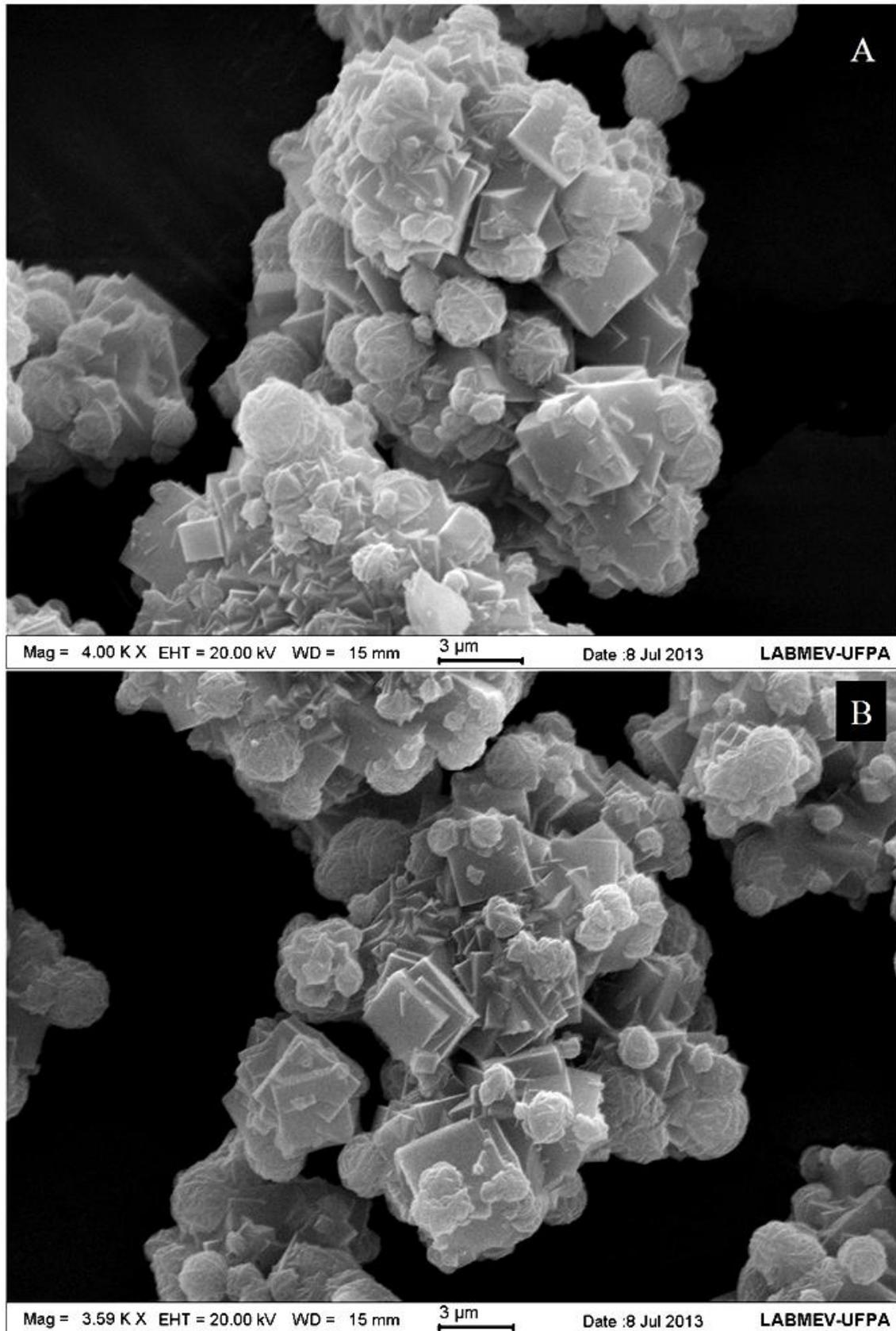
PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

A análise química do ensaio F150, mostrada na Tabela 4.6, informa que SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O são os principais componentes do material, correspondendo juntos

a 78,91%. Com uma PF de 20,77%, outros componentes somam aproximadamente 0,32%. O ensaio F150 apresenta as razões molares Si/Al igual à 1,02 e Na/Si igual a 1,1, valores que são aprovados para a síntese de zeólitas tipo A (IZA, 2013; BRECK, 1974).

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio F150 é mostrado na Ilustração 4.4. Pela análise da referida Ilustração, houve a cristalização da fase zeolítica A no processo de síntese, sendo caracterizada pela morfologia cúbica que é típica deste tipo de zeólita. Houve também a formação da fase sodalita no processo, fase concorrente à zeólita A, sendo caracterizada morfologicamente por esferas.

Ilustração 4.4 – Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio F150.



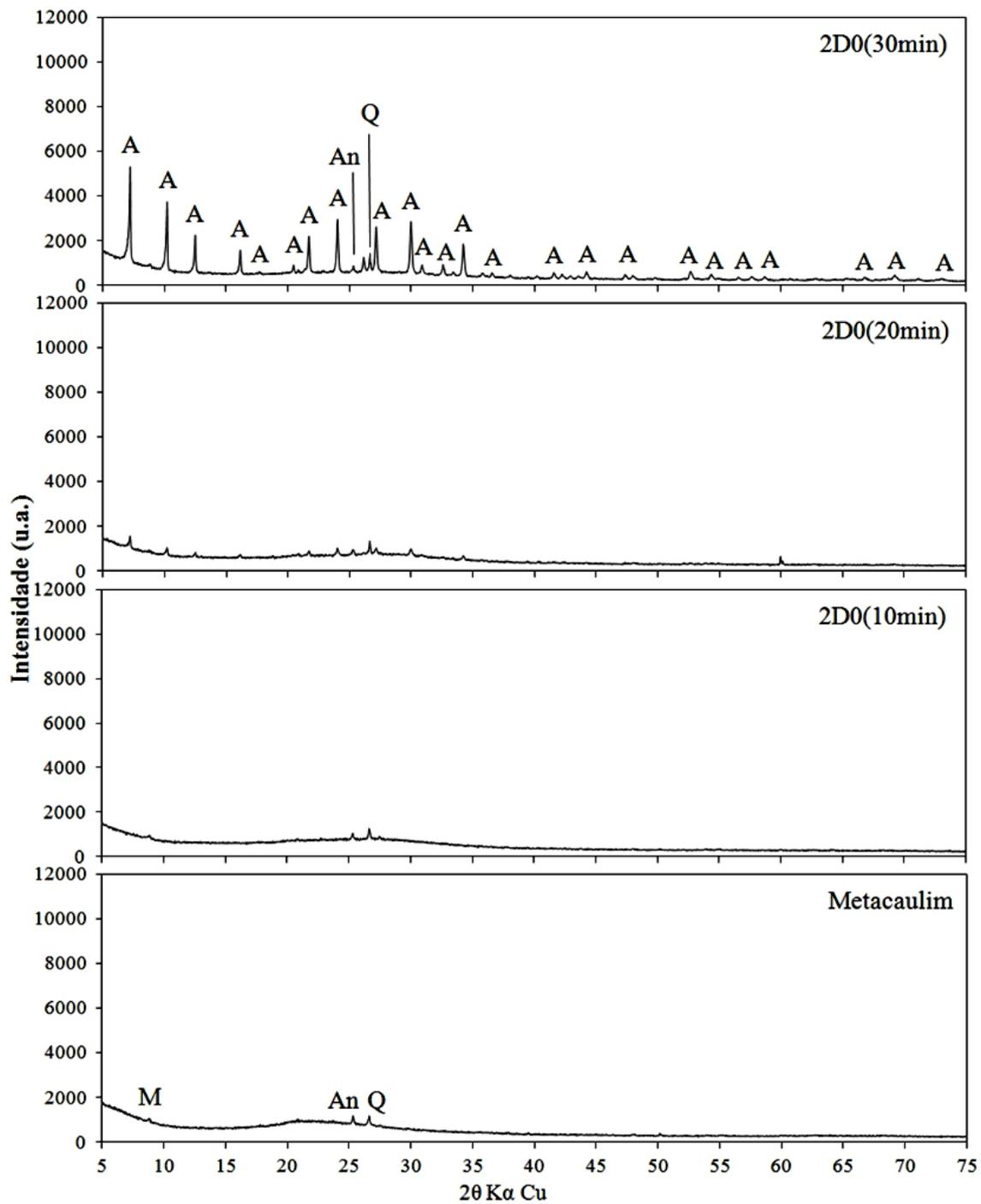
4.3. ENSAIOS DE SÍNTESE

4.3.1. Síntese Empregando a Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica

4.3.1.1. Análise de difração de raios-X

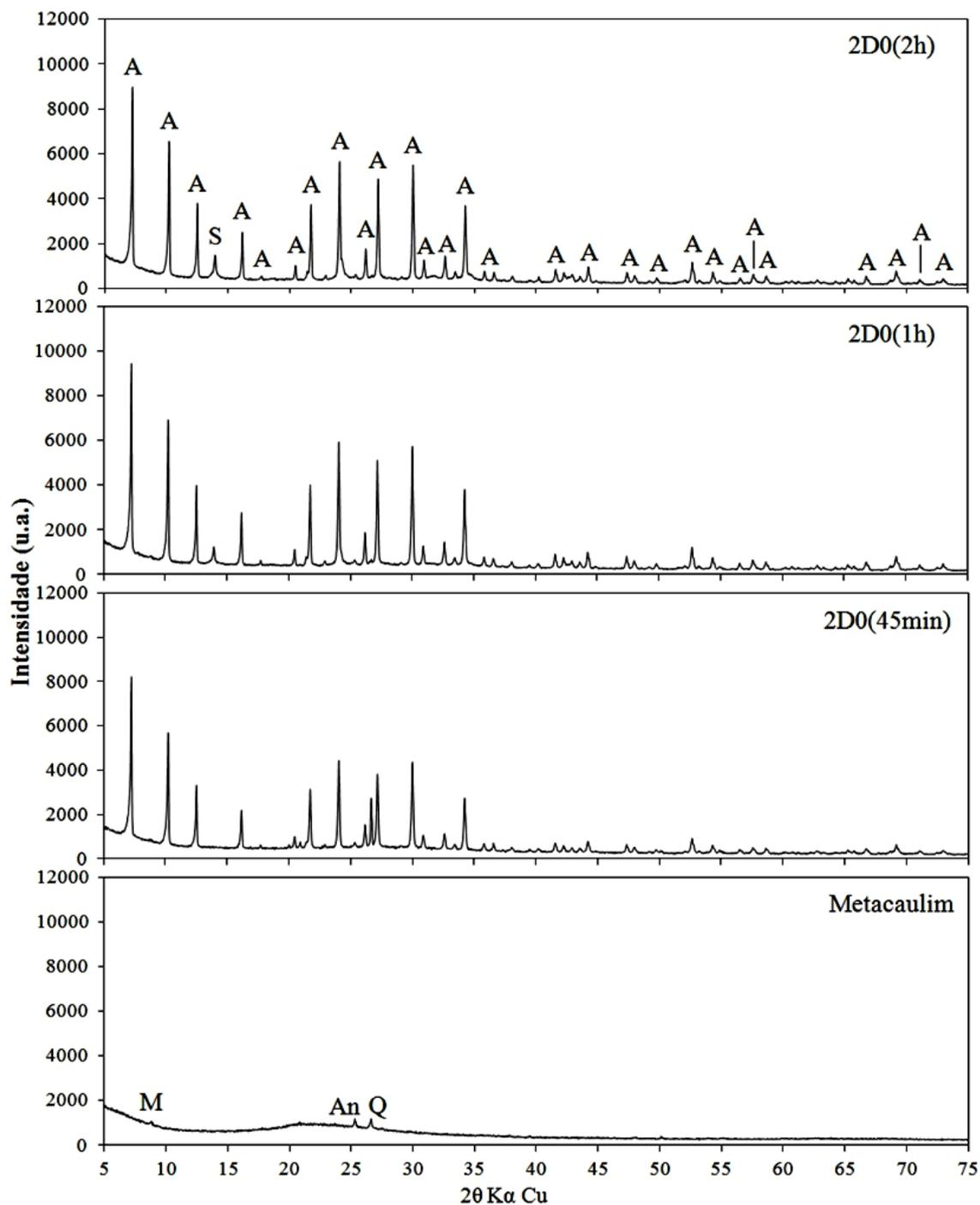
A análise de DRX para os ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 empregando-se a metodologia dinâmica são mostrados nas Ilustrações 4.5 e 4.6.

Ilustração 4.5 – Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia dinâmica e tempos de cristalização de 10 minutos (2D0(10min)), 20 minutos (2D0(20min)) e 30 minutos (2D0(30min)).



Legenda: Muscovita (M); Anatósio (An); Quartzo (Q); Zeólita NaA (A).

Ilustração 4.6 – Ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia dinâmica e tempos de cristalização de 45 minutos (2D0(45min)), 1 hora (2D0(1h)) e 2 horas (2D0(2h)).



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q); Zeólita NaA (A); Sodalita (S).

Analisando os difratogramas nas Ilustrações 4.5 e 4.6, observam-se que picos de zeólita A aparecem discretamente a partir do ensaio com tempo de 20 minutos de cristalização (ensaio 2D0(20min)), sendo a única encontrada nos ensaios com tempo de 30 e 45 minutos (ensaios 2D0(30min) e 2D0(45min), respectivamente) sem que haja

outras fases interferentes. Nos ensaios com o tempo de cristalização de 1 e 2 horas (2D0(1h) e 2D0(2h), respectivamente) houve a cristalização da fase sodalita. Portanto, em termos de maior cristalinidade e ausência de fases interferentes, o ensaio 2D0(45min) foi o melhor, pois apresenta picos de maior intensidade que os ensaios de 20 e 30 minutos de cristalização, apresentando este ensaio o pico principal em 12,22 Å, típico da zeólita A sódica, e outros picos característicos desta zeólita em 8,66, 7,08, 5,49 4,09 Å entre outros, valores em conformidade com a ficha PDF 73-2340 (como mostrado na Tabela 4.7) e IZA (2013). Também estão presentes na amostra os picos de anatásio (3,52 Å) e de quartzo (3,35 Å), provenientes do precursor metacaulim.

Tabela 4.7 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(45min), entre 5° e 35°[2θ].

Ensaio 2D0(45min)				Literatura							
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*	
1	7,23	12,22	100,00	12,31	100	2	0	0	73-2340	A	
2	10,22	8,66	71,90	8,70	46,8	2	2	0	73-2340		
3	12,51	7,08	38,46	7,10	42,7	2	2	2	73-2340		
4	16,15	5,49	24,44	5,50	18,5	4	2	0	73-2340		
6	20,46	4,34	7,12	4,35	8,2	4	4	0	73-2340		
8	21,71	4,09	36,92	4,10	18,9	6	0	0	73-2340		
10	24,03	3,70	55,29	3,71	23,7	6	2	2	73-2340		
11	25,32	3,52	2,86	3,52	100,0	1	0	1	21-1272		An
12	26,16	3,41	14,00	3,41	3,0	6	4	0	73-2340		A
13	26,63	3,35	1,58	3,34	100,0	1	0	1	79-1910		Q
14	27,16	3,28	46,42	3,29	26,0	6	4	2	73-2340	A	
15	29,99	2,98	54,13	2,98	35,2	6	4	4	73-2340		
19	34,22	2,62	32,53	2,62	15,5	6	6	4	73-2340		

* - Zeólita NaA (A); Anatásio (An); Quartzo (Q).

A lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(1h), mostrada na Tabela 4.8 com os picos principais, é apresentada para fins de comparação com ensaio 2D0(45min). A referida Tabela mostra que além dos picos característicos da zeólita A sódica, como o pico principal em 12,22 Å, estão presentes os picos de anatásio (3,52 Å), de quartzo (3,35 Å) e da fase sodalita (6,36 Å), esta última cristalizada junto à zeólita A.

Tabela 4.8 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(1h), entre 5° e 35°[20].

Experimento 2D0(1h)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,23	12,22	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
2	10,22	8,66	75,16	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	
3	12,51	7,08	41,63	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	
4	13,92	6,36	7,84	6,37	1,50	1	1	0	81-0107	S
5	16,15	5,49	28,02	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	A
7	20,46	4,34	8,47	4,35	8,20	4	4	0	73-2340	
9	21,71	4,09	43,05	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	
11	24,03	3,70	65,54	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	
12	25,34	3,52	2,10	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
13	26,15	3,41	16,87	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	A
14	26,64	3,35	4,04	3,34	100,00	1	0	1	79-1910	Q
15	27,16	3,28	55,94	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	A
16	29,07	3,07	0,89	3,08	0,70	8	0	0	73-2340	
17	29,99	2,98	63,13	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	
21	34,22	2,62	40,37	2,62	15,50	6	6	4	73-2340	

*: Zeólita NaA (A); Sodalita (S); Anatase (An); Quartzo (Q).

A lista de picos compreendidos no intervalo entre 5 e 57° (2 θ) obtidos pela análise de DRX para o ensaio 2D0(45min) pode ser consultada na Tabela A3, no Apêndice A.

4.3.1.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X

Na Tabela 4.9 são mostrados os valores obtidos pela análise de espectrometria de fluorescência de raios-X do ensaio 2D0(45min).

Tabela 4.9 – Composição química do ensaio 2D0(45min).

Ensaio	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
2D0(45min)	32,82	27,31	0,28	0,24	-	-	18,67	20,68	100,00

PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

A análise de composição química do ensaio 2D0(45min), mostrada na Tabela 4.9, informa que SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O são os principais componentes do material, correspondendo juntos a 78,80%. Com uma PF de 20,68%, outros componentes somam aproximadamente 0,52%. O referido ensaio apresenta as razões molares Si/Al igual à

1,02 e Na/Si igual a 1,10; valores que são aprovados para a síntese de zeólitas tipo A (IZA, 2013; BRECK, 1974).

4.3.1.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio 2D0(45min) é mostrado na Ilustração 4.7. Pela análise da referida Ilustração, houve a cristalização predominante da fase zeolítica A no processo de síntese, sendo caracterizada pela morfologia cúbica que é típica deste tipo de zeólita, não havendo outras fases concorrentes. A Ilustração 4.8 mostra o MEV obtido por Melo e Riella (2010) que trabalharam com síntese de zeólitas A sódica, empregando metodologia dinâmica, em temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, a 400 rpm e concentração de hidróxido de sódio de 3,87 mol/L, empregando para a mistura reacional as relações metacaulim/NaOH de 1,85 kg e metacaulim/H₂O de 286 kg/m³; o metacaulim foi obtido empregando caulim comercial Colorminas® calcinado a 925 °C por 2 horas.

Ilustração 4.7 – Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 2D0(45min).

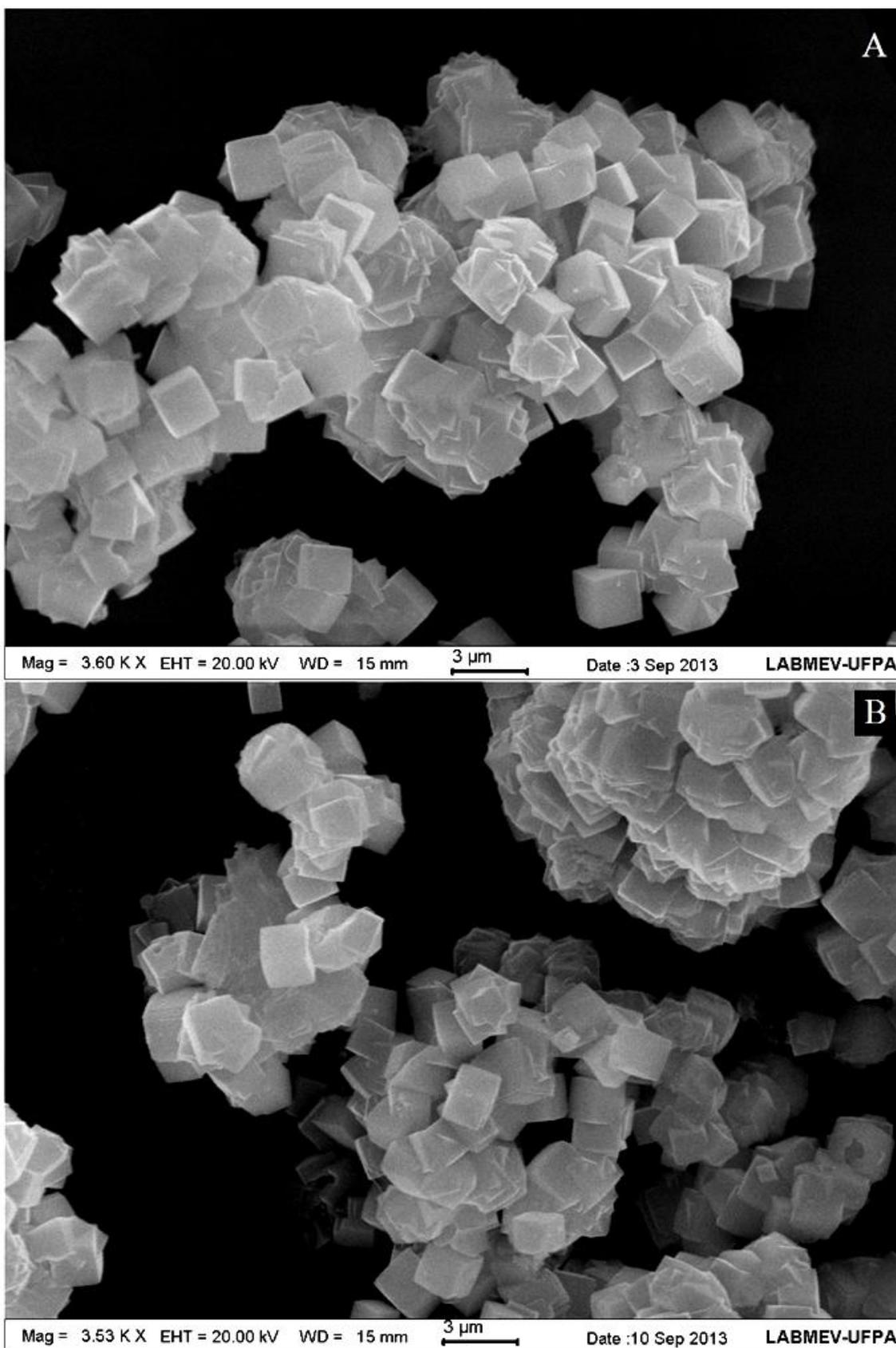
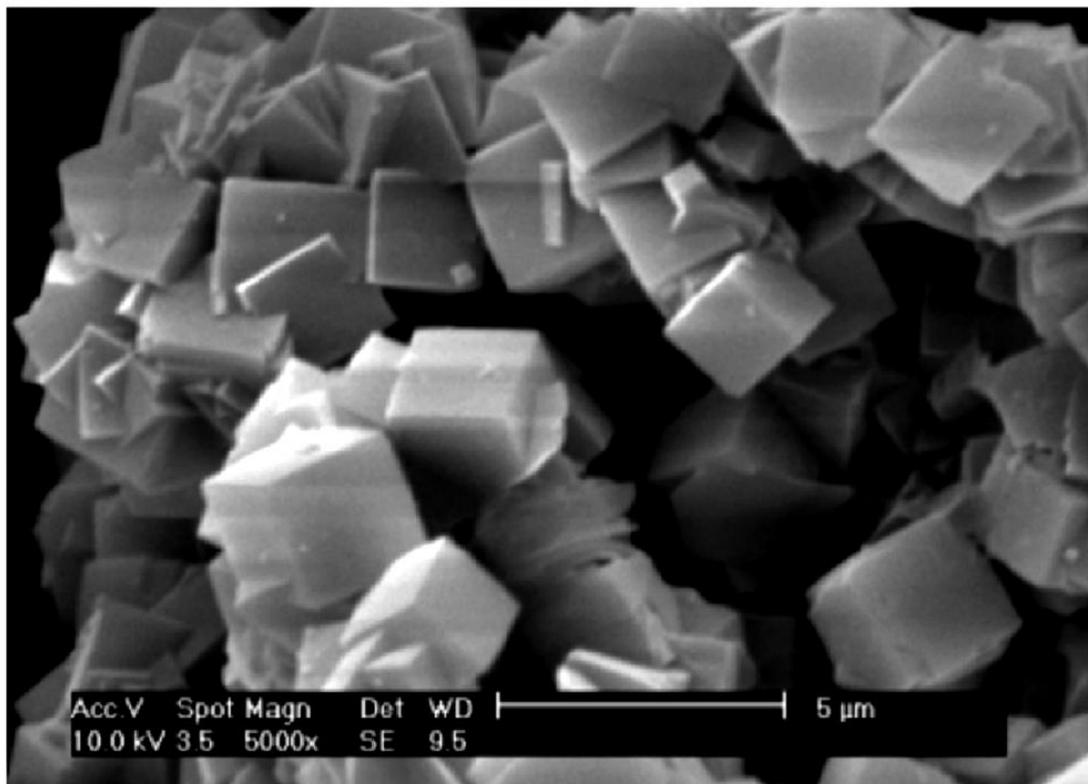


Ilustração 4.8 – Microscopia eletrônica de varredura de zeólita A sintetizada por Melo e Riella (2010).



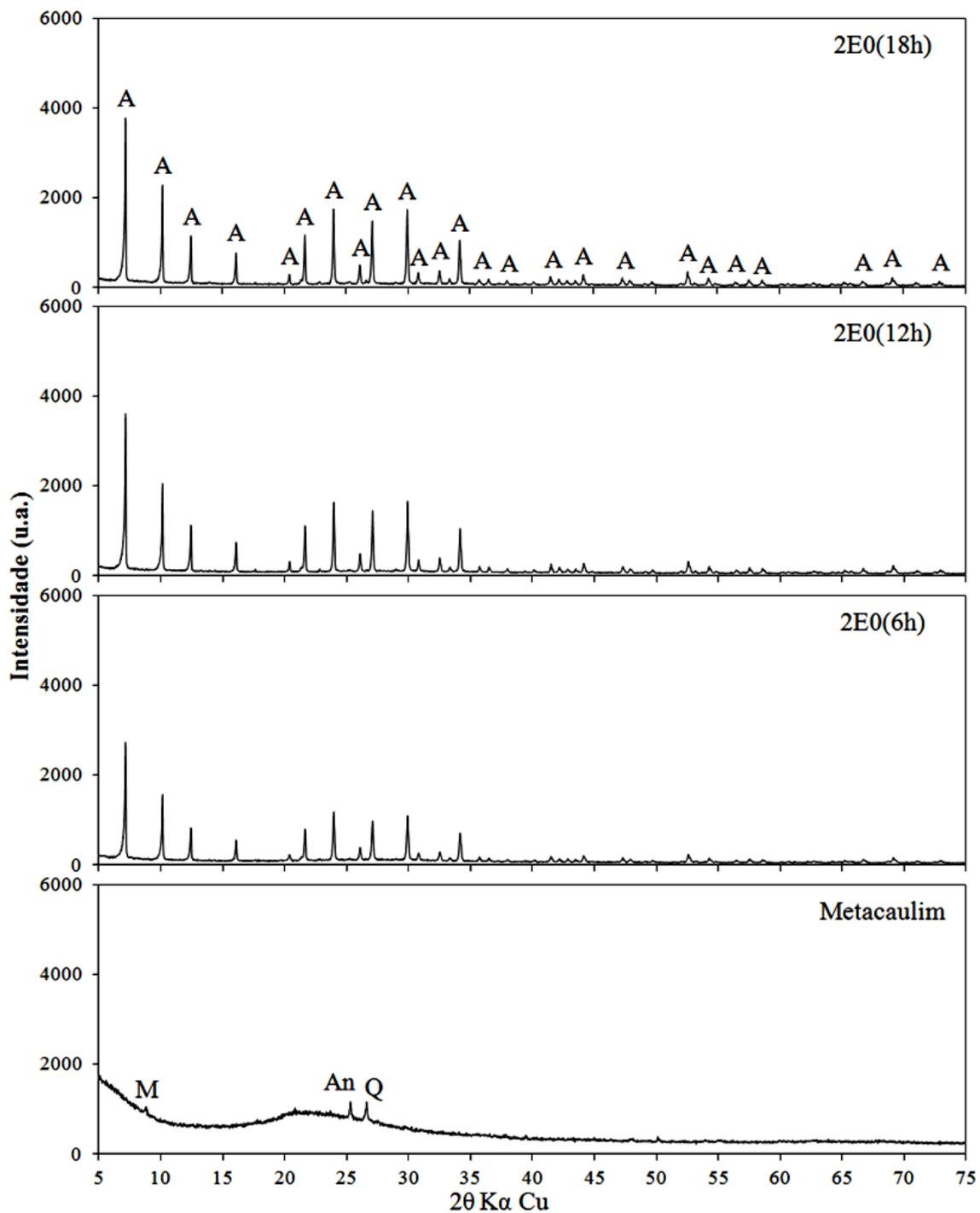
Portanto, em termos de cristalização e ausência de impurezas, enfatizando que neste caso o termo impureza é utilizado para denominar outras fases zeolíticas que se cristalizam junto à fase principal, o melhor resultado é de fato o ensaio 2D0(45min), utilizando a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 na mistura reacional e empregando a metodologia dinâmica. O valor em massa obtido no referido ensaio encontra-se na Tabela B1, no Apêndice B.

4.3.2. Síntese Empregando a Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 e Utilizando a Metodologia de Síntese Estática

4.3.2.1. Análise de difração de raios-X

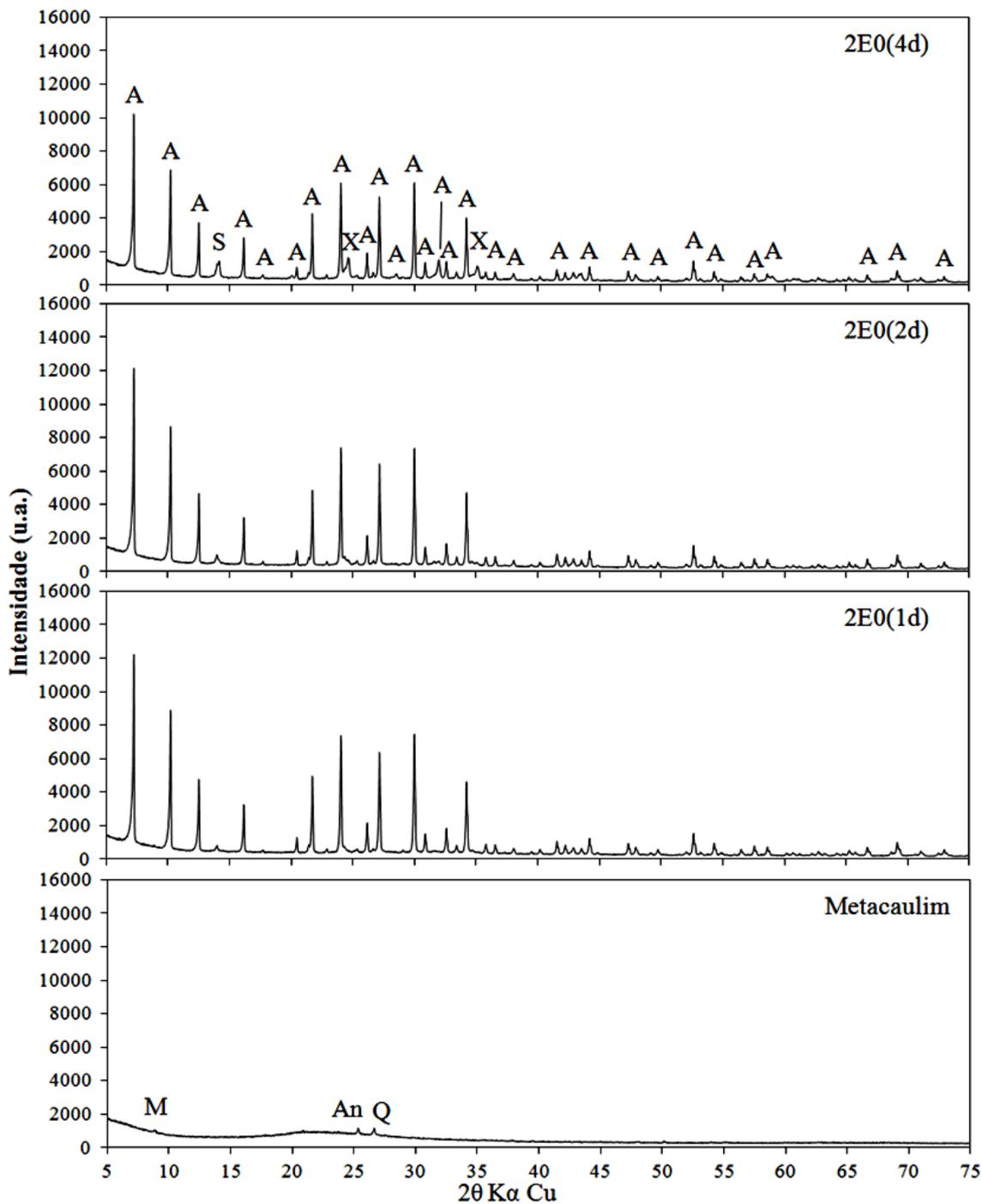
A análise de DRX para os ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 empregando-se a metodologia estática são mostrados nas Ilustrações 4.9 e 4.10.

Ilustração 4.9 – Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia estática e tempos de cristalização de 6 horas (2E0(6h)), 12 horas (2E0(12h)) e 18 horas (2E0(18h)).



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q); Zeólita NaA (A).

Ilustração 4.10 – Ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, empregando a metodologia estática e tempos de cristalização de 1 dia (2E0(1d)), 2 dias (2E0(2d)) e 4 dias (2E0(4d)).



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q); Zeólita NaA (A); Sodalita (S);
Zeólita NaX (X).

Analisando os difratogramas nas Ilustrações 4.9 e 4.10, observam-se que picos característicos de zeólita A aparecem em todos os ensaios realizados. Nos ensaios com os tempos de cristalização de 6, 12 e 18 horas (ensaios 2E0(6h), 2E0(12h) e 2E0(18h), respectivamente) a zeólita A aparece como fase principal, havendo a

presença dos picos de anatásio (3,52 Å) e quartzo (3,35 Å), contudo estes picos estão presentes desde o precursor metacaulim e não foram sintetizados no processo. Nos ensaios a partir de 24 horas (tratados no trabalho em “dias” para melhor compreensão), ou seja, os ensaios com os tempos de 1, 2 e 4 dias de cristalização (ensaios 2E0(1d), 2E0(2d) e 2E0(4d), respectivamente) apresentaram a formação de sodalita como fase concorrente à zeólita A. Em termos de maior cristalinidade e ausência de fases interferentes, o ensaio 2E0(18h) foi o melhor, apresentando o pico principal em 12,27 Å, típico da zeólita A sódica, e outros picos característicos desta zeólita em 8,68, 7,09, 5,50 4,10 Å entre outros, valores em conformidade com a ficha PDF 73-2340 (como mostrado na Tabela 4.10) e IZA (2013).

Tabela 4.10 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(18h), entre 5° e 35° [20].

Ensaio 2E0(18h)				Literatura							
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*	
1	7,21	12,27	100,00	12,28	100,00	1	0	0	71-0784	A	
2	10,19	8,68	58,94	8,68	59,40	1	1	0	71-0784		
3	12,48	7,09	28,79	7,09	17,00	1	1	1	71-0784		
4	16,12	5,50	18,68	5,49	22,80	2	1	0	71-0784		
6	21,68	4,10	29,36	4,09	9,00	3	0	0	71-0784		
8	24,00	3,71	45,30	3,70	15,60	3	1	1	71-0784		
9	25,30	3,52	0,95	3,52	100,00	1	0	1	21-1272		An
10	26,12	3,41	11,25	3,41	0,80	3	2	0	71-0784		A
11	26,65	3,35	1,60	3,34	100,00	1	0	1	79-1910	Q	
12	27,12	3,29	37,31	3,28	6,80	3	2	1	71-0784	A	
13	29,95	2,98	43,05	2,98	10,80	4	1	0	71-0784		
17	34,18	2,62	26,34	2,62	6,70	3	3	2	71-0784		

* - Zeólita NaA(A); Anatásio(An); Quartzo(Q).

A lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(1d), mostrada na Tabela 4.11 com os picos principais, é apresentada para fins de comparação com ensaio 2E0(18h). A referida Tabela mostra que além dos picos característicos da zeólita A sódica, como o pico principal em 12,23 Å, estão presentes os picos de anatásio (3,52 Å), de quartzo (3,35 Å) e de sodalita (interferente à zeólita A), esta última com pico principal em 6,33 Å.

Tabela 4.11 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(1d), entre 5° e 35° [2θ].

Ensaio 2E0(1d)				Literatura						
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,23	12,23	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
2	10,21	8,66	72,34	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	
3	12,50	7,08	37,49	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	
4	13,98	6,33	3,07	6,37	1,50	1	1	0	81-0107	S
5	16,15	5,49	25,68	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	A
9	21,70	4,09	41,20	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	
11	24,02	3,71	61,38	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	
12	25,33	3,52	1,72	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
13	26,15	3,41	15,46	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	A
14	26,63	3,35	1,58	3,34	100,00	1	0	1	79-1910	Q
15	27,15	3,28	52,78	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	A
17	29,98	2,98	62,52	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	
19	32,57	2,75	12,67	2,75	7,10	8	4	0	73-2340	
21	34,21	2,62	37,61	2,62	15,50	6	6	4	73-2340	

* - Zeólita NaA (A); Sodalita (S); Anatase (An); Quartzo (Q).

A lista de picos compreendidos no intervalo entre 5 e 60° (2θ) obtidos pela análise de DRX para o ensaio 2E0(18h) podem ser consultadas na Tabela A4, no Apêndice A.

4.3.2.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X

Na Tabela 4.12 são mostrados os valores obtidos pela análise de espectrometria de fluorescência de raios-X do ensaio 2E0(18h).

Tabela 4.12 – Composição química do ensaio 2E0(18h).

Ensaio	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
2E0(18h)	32,66	27,02	0,25	0,17	-	-	18,12	21,78	100,00

PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

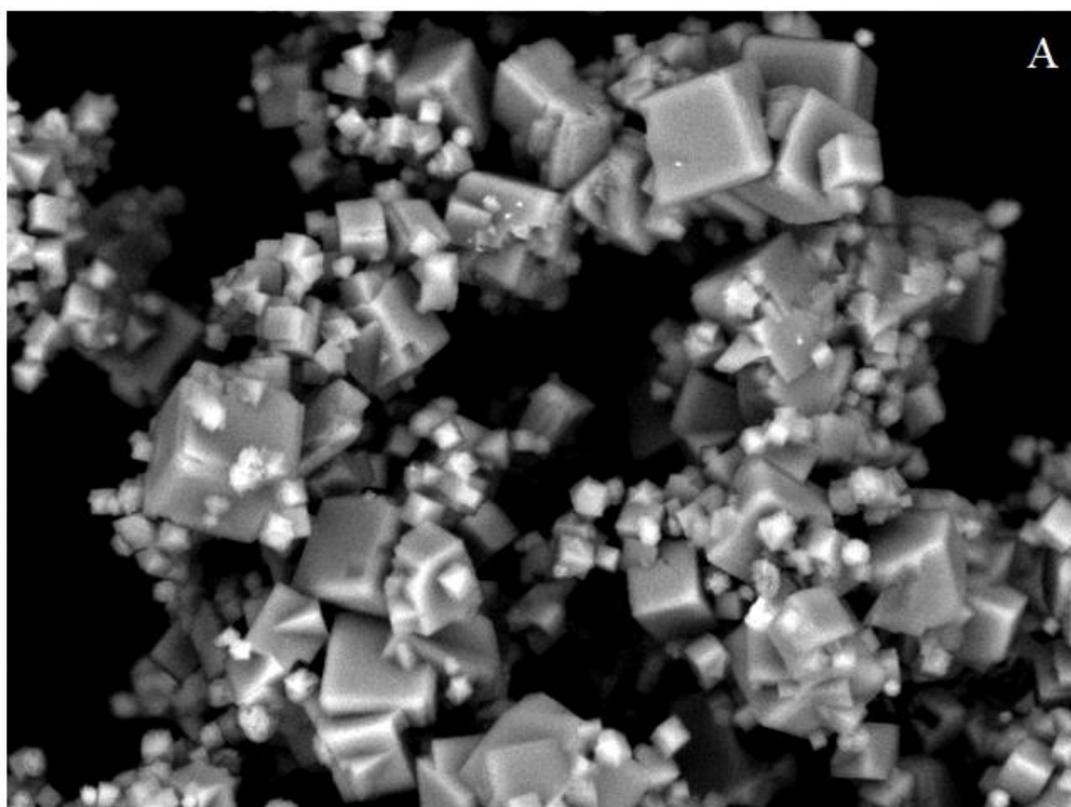
A análise química do ensaio 2E0(18h), mostrada na Tabela 4.12, informa que SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O são os principais componentes do material, correspondendo juntos a 77,8%. Com uma PF de 21,78%, outros componentes somam aproximadamente 0,42%. O referido ensaio apresenta as razões molares Si/Al igual à 1,03 e Na/Si igual a

1,08; valores que são aprovados para a síntese de zeólitas tipo A (IZA, 2013; BRECK, 1974).

4.3.2.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura

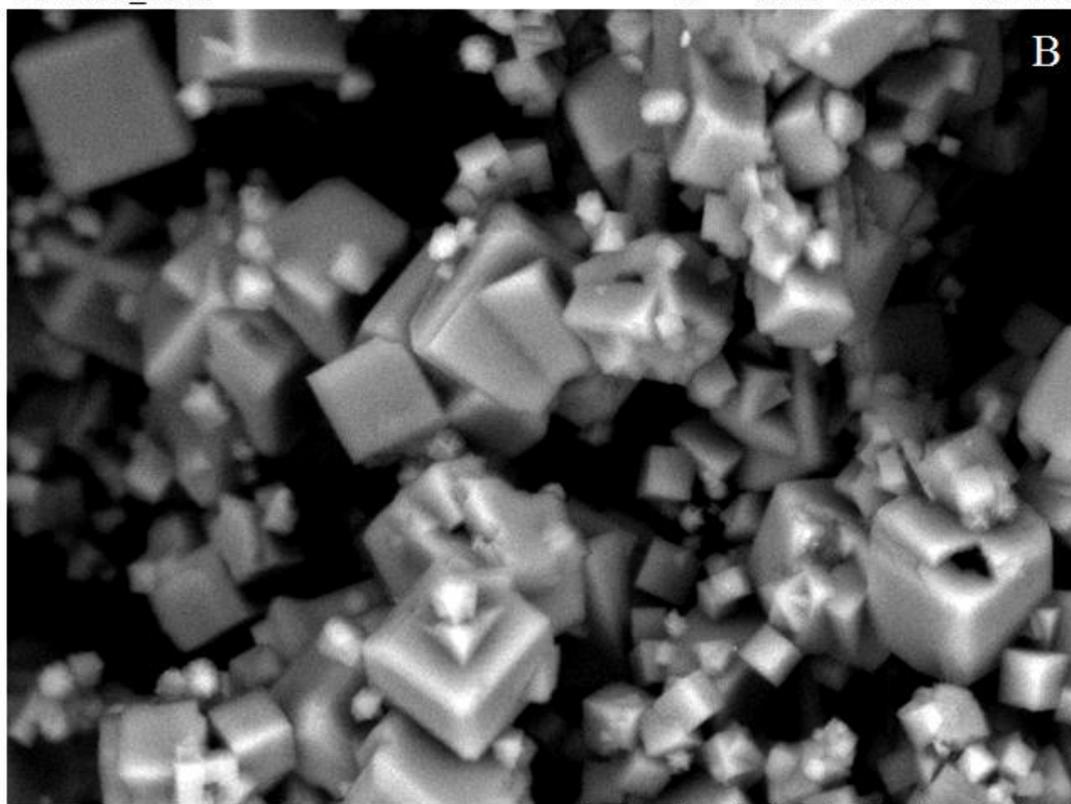
A análise de MEV do ensaio 2E0(18h) é mostrado na Ilustração 4.11. Pela análise da referida Ilustração, houve a cristalização predominante da fase zeolítica A no processo de síntese, sendo caracterizada pela morfologia cúbica que é tica deste tipo de zeólita. A Ilustração 4.12 mostra o MEV obtido por Maia (2007) que trabalhou com síntese de zeólitas A sódica, empregando metodologia estática, em temperatura de 110°C por 24 horas. Foi utilizada uma composição molar para a mistura reacional de $1,26\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ em meio aquoso. A caulinita foi obtida a partir de rejeito de caulim de uma indústria de beneficiamento de papel localizada no Município de Ipixuna, no estado do Pará, Brasil. O referido rejeito passou por tratamento térmico a 700 °C por 2 horas na transformação do caulim para metacaulim.

Ilustração 4.11 – Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 2E0(18h).



TM3000_0802

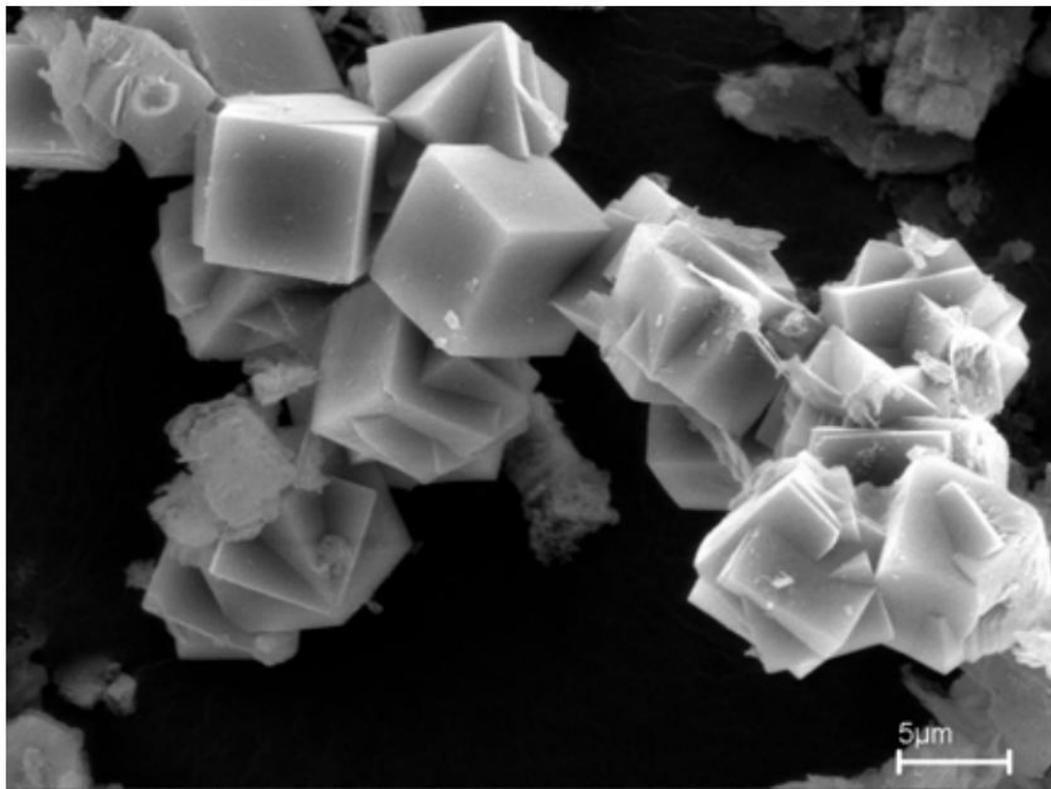
N D4.2 x1.8k 50 um



TM3000_0804

N D4.2 x2.5k 30 um

Ilustração 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura de zeólita A sintetizada por Maia (2007).



Portanto, em termos de cristalização e ausência de impurezas, o melhor resultado é de fato o ensaio 2E0(18h), utilizando a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2 na mistura reacional e empregando a metodologia estática. O valor em massa obtido no referido ensaio encontra-se na Tabela B1, no Apêndice B.

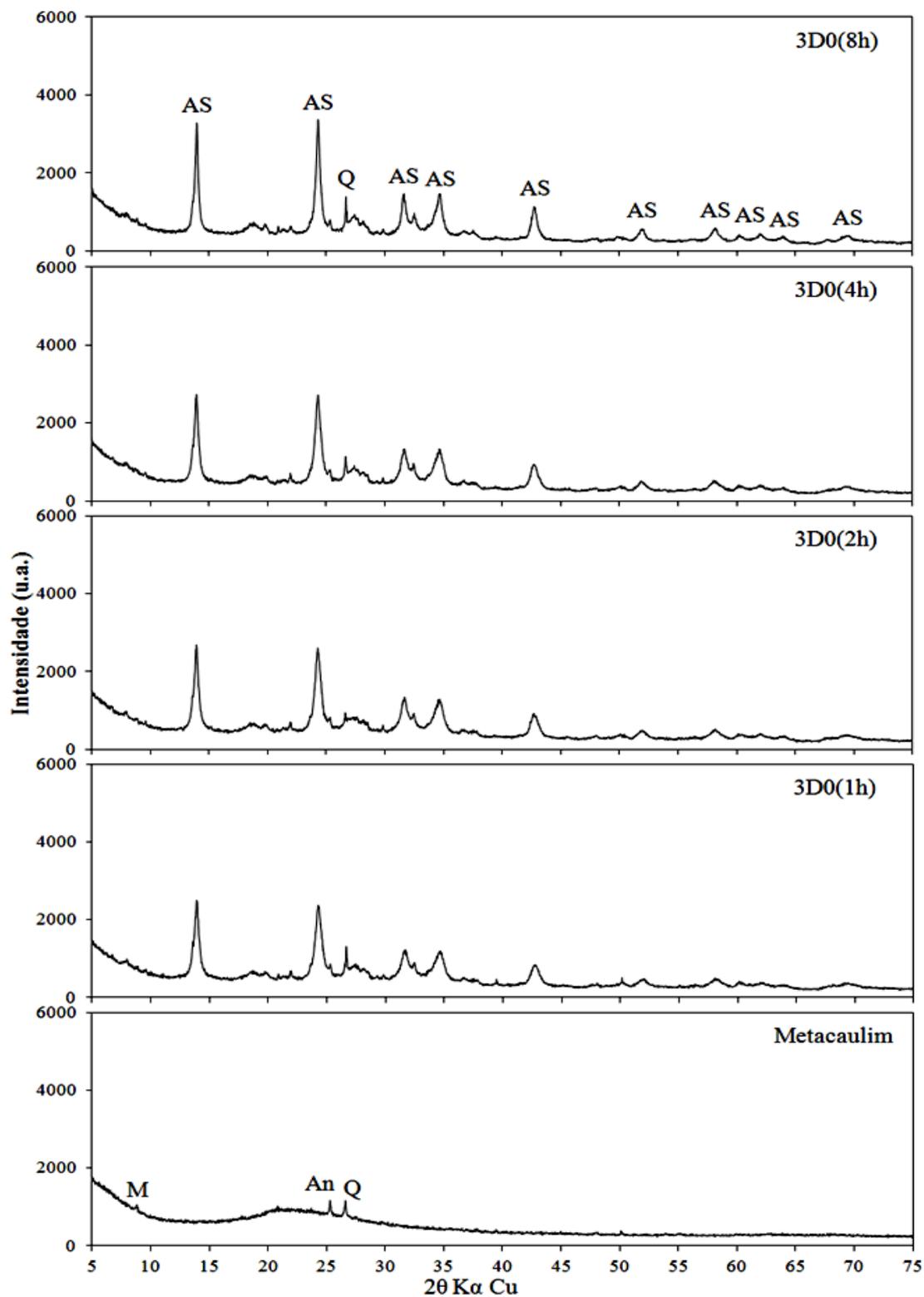
4.3.3. Síntese Empregando a Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica e Sem Tempo de Envelhecimento

4.3.3.1. Análise de difração de raios-X

A análise de DRX para os ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica e sem tempo de envelhecimento são mostrados na Ilustração 4.13. Analisando os difratogramas na referida Ilustração, observa-se que em nenhum dos ensaios houve a formação das zeólitas A ou X, e picos discretos de sodalitas podem ser percebidos apenas pela lista de picos presentes na Tabela 4.13. Por mais que tenha variado-se os tempos de cristalização em 1, 2, 4 e 8 horas (ensaios 3D0(1h), 3D0(2h), 3D0(3h), 3D0(4h) e 3D0(8h), respectivamente) a intensidade os picos de sodalita não caracterizam boa cristalização desta zeólita. O processo de síntese

das zeólitas A, X e sodalita não foi favorável na $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica e sem tempo de envelhecimento, pois os únicos picos encontrados são de aluminossilicato de sódio conforme a ficha PDF 75-2318. Portanto, as análises de FRX e MEV não foram realizadas nos ensaios deste grupo.

Ilustração 4.13 – Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica, sem tempo de envelhecimento e com tempos de síntese de 1 hora (3D0(1h)), 2 horas (3D0(2h)), 4 horas (3D0(4h)) e 8 horas (3D0(8h)).



Legenda: Muscovita (M); Aluminato Silicato de Sódio (AS); Quartzo (Q); Anátasio (An).

Tabela 4.13 – Lista de picos do difratograma do ensaio 3D0(8h), entre 5° e 70° [20].

Ensaio 3D0(8h)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,93	11,15	3,73	10,98	33,40	1	0	0	75-2318	
2	13,96	6,34	97,10	6,34	100,00	1	1	0	75-2318	AS
3	18,73	4,74	7,61	4,68	79,30	1	0	1	75-2318	
4	19,81	4,48	7,60	4,50	13,30	2	0	0	85-2067	S
5	20,93	4,24	5,73	4,25	16,50	1	0	0	85-0796	Q
6	21,98	4,04	5,89	4,02	1,10	2	1	0	85-2067	S
7	24,30	3,66	100,00	3,67	100,00	2	1	1	85-2067	
8	25,33	3,52	9,31	3,52	100,00	1	0	1	71-1167	An
9	26,68	3,34	28,68	3,34	100,00	0	1	1	85-0796	Q
10	27,36	3,26	13,60	3,24	74,20	1	2	1	75-2318	AS
11	28,16	3,17	9,09	3,18	0,10	2	2	0	85-2067	S
12	29,87	2,99	4,22	2,99	6,00	3	0	1	75-2318	AS
13	31,56	2,83	32,47	2,85	13,20	3	1	0	85-2067	S
14	32,48	2,76	15,30	2,74	29,30	4	0	0	75-2318	
15	34,71	2,58	35,66	2,59	21,40	0	0	2	75-2318	AS
16	36,74	2,45	4,14	2,46	6,90	1	1	0	85-0796	Q
17	37,62	2,39	4,16	2,40	3,90	1	1	2	75-2318	AS
18	39,58	2,28	1,69	2,28	6,20	1	0	2	85-0796	Q
19	42,75	2,12	28,31	2,11	18,90	3	0	2	75-2318	AS
20	47,92	1,90	1,86	1,89	23,70	2	0	0	71-1167	An
21	49,90	1,83	3,25	1,83	0,10	6	0	0	75-2318	
22	51,94	1,76	10,14	1,76	9,50	1	4	2	75-2318	AS
23	58,18	1,59	10,87	1,58	5,30	4	4	0	75-2318	
24	60,21	1,54	3,75	1,54	7,10	2	1	-1	85-0796	Q
25	62,03	1,50	4,94	1,49	4,40	6	0	2	75-2318	
26	63,98	1,46	3,86	1,45	6,10	1	7	0	75-2318	AS
27	67,73	1,38	2,32	1,38	3,50	1	2	2	85-0796	Q
28	69,62	1,35	4,58	1,34	2,00	5	3	2	75-2318	AS

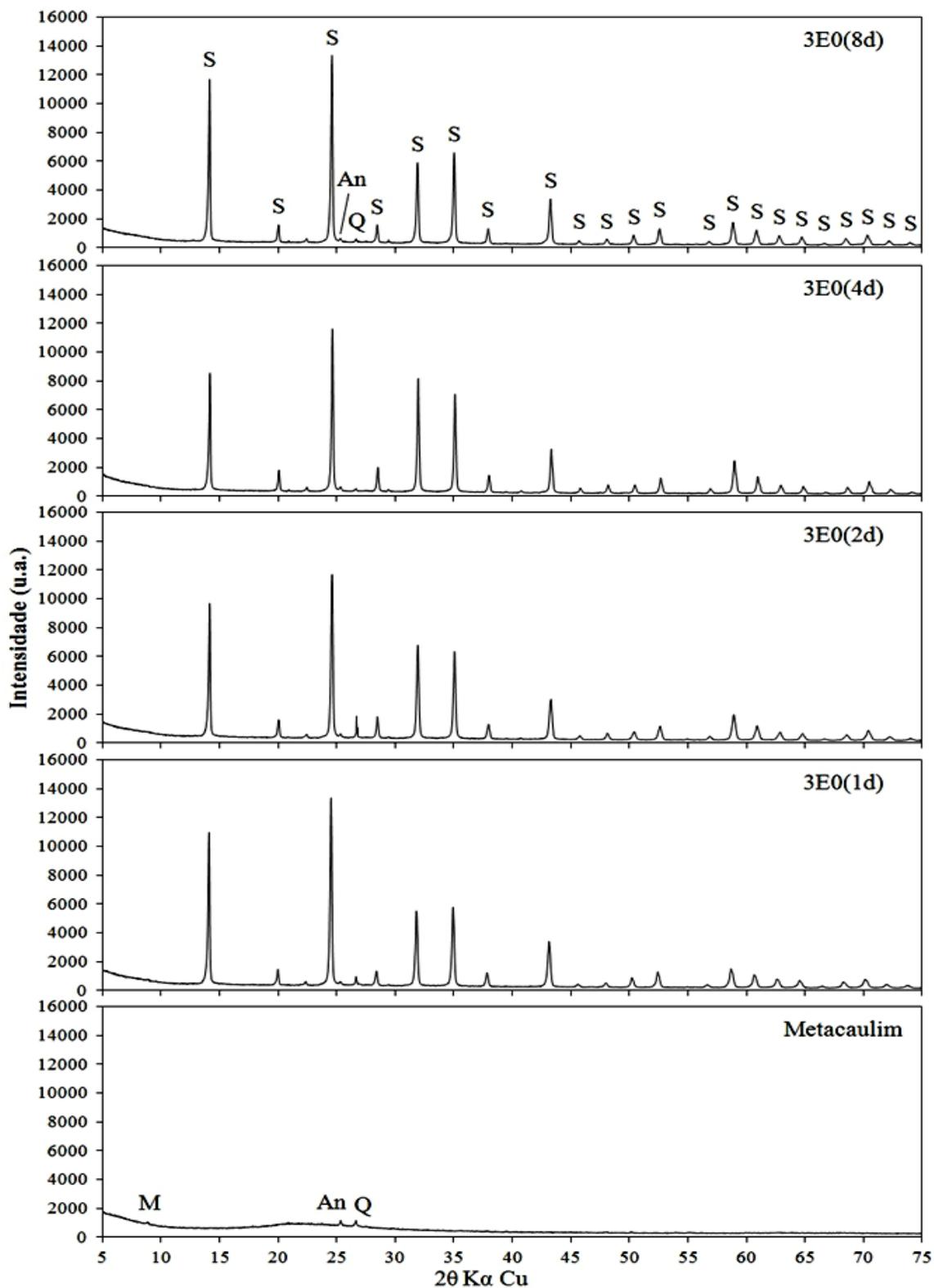
* - Aluminato Silicato de Sódio (AS); Sodalita (S); Quartzo (Q); Anatásio (An).

4.3.4. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Estática e Sem Tempo de Envelhecimento

4.3.4.1. Análise de difração de raios-X

A análise de DRX para os ensaios com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, empregando a metodologia estática e sem tempo de envelhecimento são mostrados na Ilustração 4.14.

Ilustração 4.14 – Ensaios com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia estática, sem tempo de envelhecimento e com tempos de síntese de 1 dia (3E0(1d)), 2 dias (3E0(2d)), 4 dias (3E0(4d)) e 8 dias (3E0(8d)).



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q); Sodalita (S).

Analisando os difratogramas na Ilustração 4.14 observam-se que picos característicos de zeólita sodalita aparecem em todos os ensaios realizados como fase principal, havendo a presença dos picos de anatásio (3,52 Å) e quartzo (4,25 e 3,34 Å) que, contudo, não foram sintetizados no processo, já estando anteriormente no material precursor. Em termos de maior cristalinidade e ausência de fases interferentes, o ensaio 3E0(8d) foi o melhor, apresentando o pico principal em 3,62 Å, típico da zeólita sodalita, e outros picos característicos desta zeólita em 8,68, 7,09, 5,50 e 4,10 Å entre outros, como também os picos na região denominada *fingerprint* da sodalita, que compreende o intervalo entre aproximadamente 65° e 75° 2θ (PAZ *et al.*, 2010). Todos os valores que atestam a fase sodalita no difratograma do ensaio 3E0(8d) estão em conformidade com a ficha PDF 81-0705 (como mostrado na Tabela 4.14) e IZA (2013).

Tabela 4.14 – Lista completa de picos do difratograma do ensaio 3E0(8d).

Ensaio 3E0(8d)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	14,14	6,26	84,44	6,27	67,80	1	1	0	81-0705	S
2	20,04	4,43	9,32	4,44	4,40	2	0	0	81-0705	
3	20,91	4,25	1,61	4,25	20,80	1	0	0	85-0504	Q
4	22,39	3,97	1,93	3,97	1,80	2	1	0	81-0705	S
5	24,59	3,62	100,00	3,62	100,00	2	1	1	81-0705	
6	25,31	3,52	1,79	3,51	100,00	1	0	1	86-1157	An
7	26,67	3,34	1,40	3,34	100,00	0	1	1	85-0504	Q
8	28,47	3,14	9,33	3,14	3,00	2	2	0	81-0705	S
9	29,43	3,04	1,61	3,05	0,10	2	2	0	87-1586	
10	31,90	2,81	42,53	2,80	31,00	3	1	0	81-0705	
11	35,04	2,56	47,73	2,56	35,00	2	2	2	81-0705	
12	37,96	2,37	7,80	2,37	9,50	3	2	1	81-0705	
13	43,26	2,09	23,93	2,09	32,40	4	1	1	81-0705	
14	45,72	1,98	1,87	1,98	1,90	4	2	0	81-0705	
15	48,09	1,89	2,60	1,89	1,00	3	3	2	81-0705	
16	50,38	1,81	4,57	1,81	7,50	4	2	2	81-0705	
17	52,60	1,74	8,42	1,74	10,30	4	3	1	81-0705	
18	56,81	1,62	1,59	1,62	0,70	5	2	1	81-0705	
19	58,88	1,57	11,61	1,57	10,50	4	4	0	81-0705	
20	60,87	1,52	7,57	1,52	11,80	4	3	3	81-0705	
21	62,79	1,48	4,63	1,48	7,30	6	0	0	81-0705	
22	64,74	1,44	4,17	1,44	6,40	6	1	1	81-0705	
23	66,66	1,40	0,74	1,40	1,90	6	2	0	81-0705	
24	68,49	1,37	3,25	1,37	5,80	5	4	1	81-0705	
25	70,35	1,34	5,06	1,34	6,10	6	2	2	81-0705	
26	72,18	1,31	2,01	1,31	2,60	6	3	1	81-0705	
27	73,99	1,28	1,25	1,28	2,50	4	4	4	81-0705	

* - Sodalita (S); Anatásio (An); Quartzo (Q).

4.3.4.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X

Na Tabela 4.15 são mostrados os valores obtidos pela análise de espectrometria de fluorescência de raios-X do ensaio 3E0(8d).

Tabela 4.15 – Composição química do ensaio 3E0(8d).

Ensaio	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
3E0(8d)	37,74	31,17	0,34	0,46	-	0,42	10,53	10,34	100,00

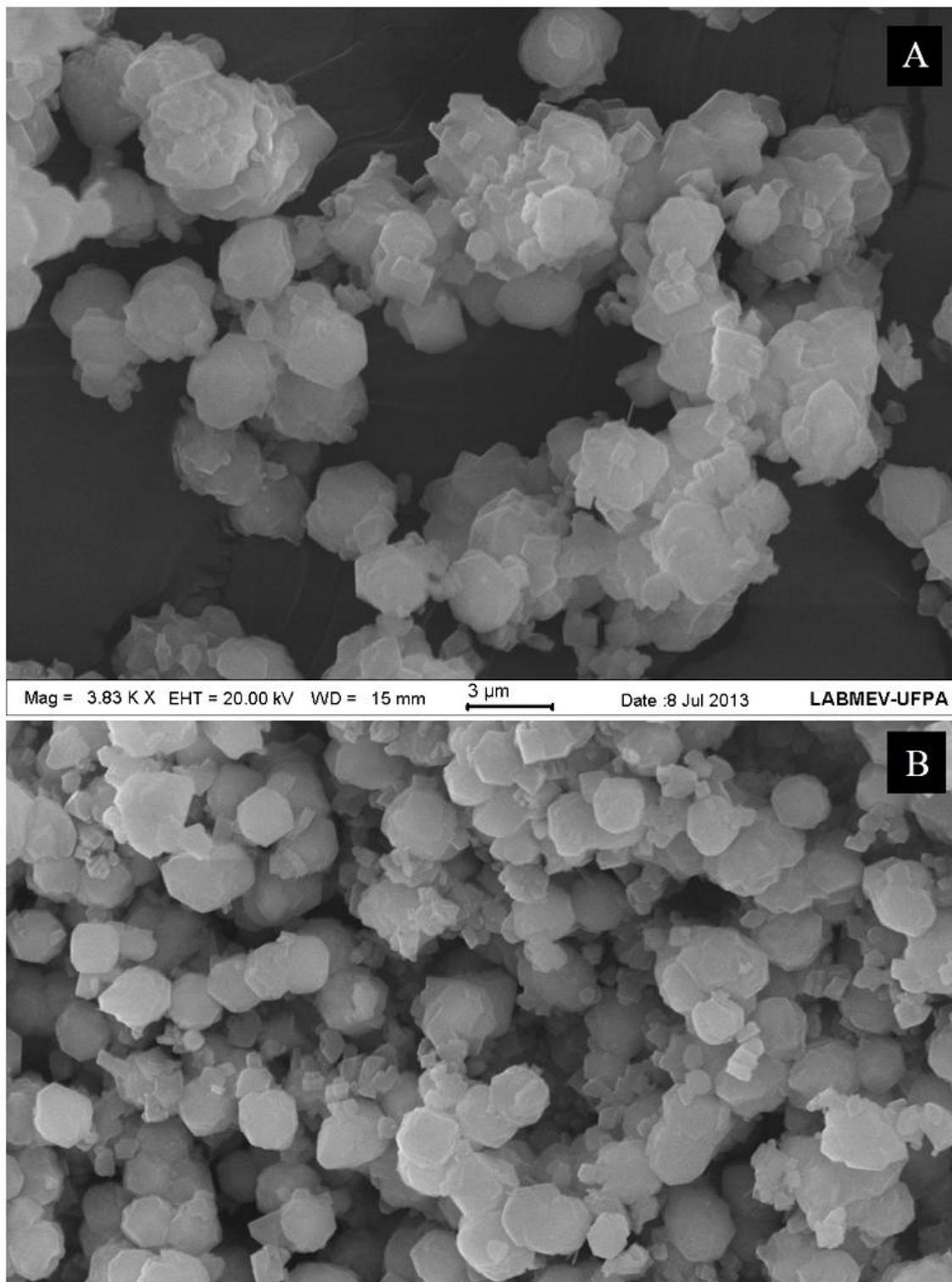
PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

A análise química do ensaio 3E0(18d), mostrada na Tabela 4.15, informa que SiO_2 , Al_2O_3 e Na_2O são os principais componentes do material, correspondendo juntos a 88,44%. Com uma PF de 10,34%, outros componentes somam aproximadamente 1,22%. O referido ensaio apresenta as razões molares Si/Al igual à 1,03 e Na/Si igual a 1,00; valores que são aprovados para a síntese de zeólita sodalita (IZA, 2013; BRECK, 1974).

4.3.4.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura

A análise de MEV do ensaio 3E0(8d) é mostrado na Ilustração 4.15. Pela análise da referida Ilustração, visualiza-se estruturas de morfologia esférica, típica da zeólita sodalita, misturada com estruturas de morfologia amorfa, possivelmente material ainda não reagido.

Ilustração 4.15 – Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 3E0(8d).



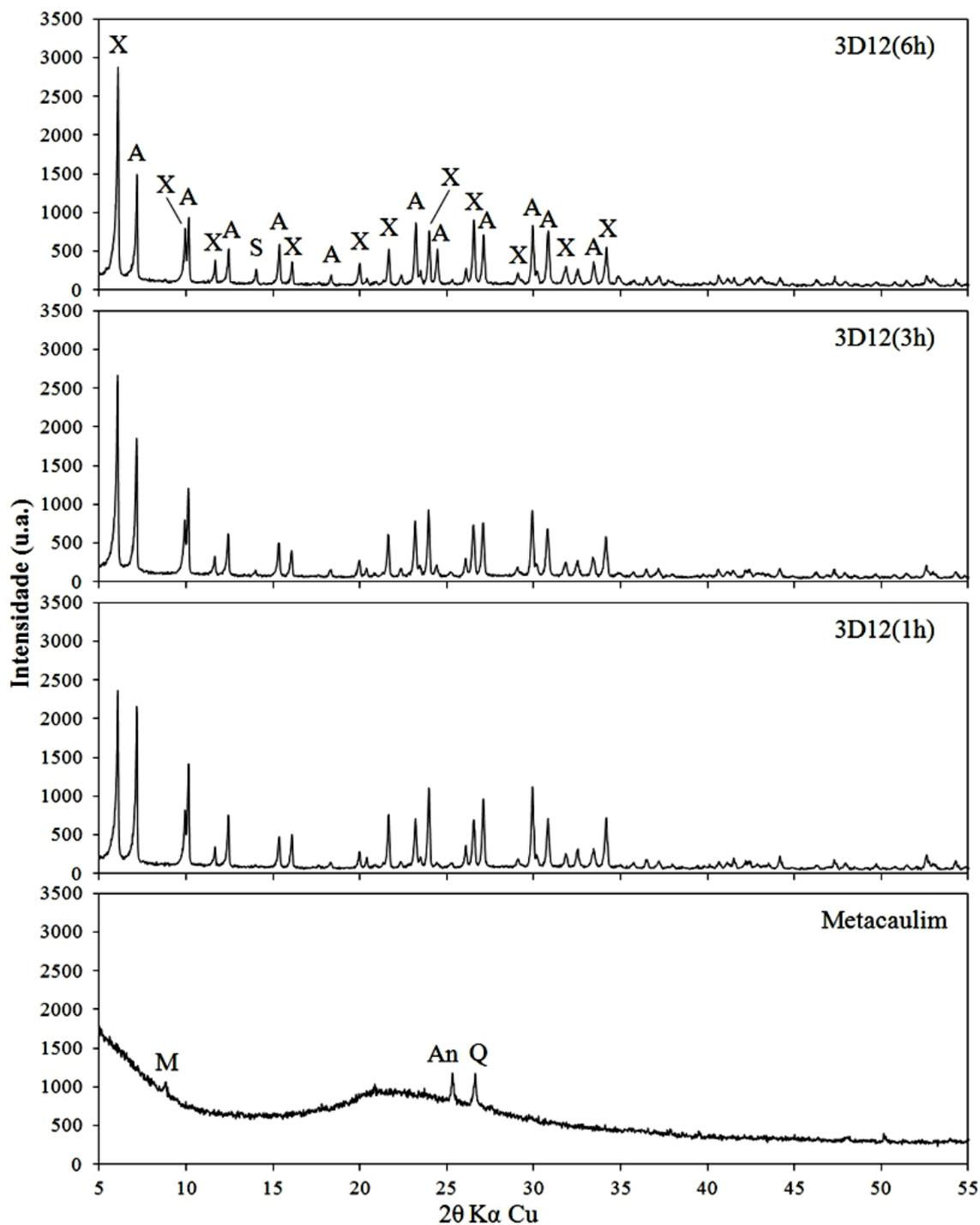
Portanto, em termos de cristalização e ausência de impurezas, o melhor resultado é de fato o ensaio 3E0(8d), utilizando a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 na mistura reacional e empregando a metodologia estática e sem tempo de envelhecimento. O valor em massa obtido no referido ensaio encontra-se na Tabela B1, no Apêndice B.

4.3.5. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Dinâmica e Com Tempo de Envelhecimento

4.3.5.1. Análise de difração de raios-X

A análise de DRX para os ensaios com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica e tempo de envelhecimento de 12 horas são mostrados na Ilustração 4.16. Analisando os difratogramas na referida Ilustração, observa-se que houve a formação das zeólitas A, X e sodalita (com picos principais em 12,27, 14,46 e 3,64 Å, respectivamente, conforme Tabela 4.16), simultaneamente. Portanto, o processo de síntese das zeólitas A, X e sodalita foi favorável na SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica e com tempo de envelhecimento de 12 horas; contudo, por haver grande interferência de fases, não foram realizadas nos análises de FRX e MEV nestes ensaios.

Ilustração 4.16 – Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia dinâmica, tempo de envelhecimento de 12 horas e tempos de cristalização de 1 hora (3D12(1h)), 3 horas (3D12(3h)) e 6 horas (3D12(6h)).



Legenda: Muscovita (M); Anatásio (An); Quartzo (Q); Sodalita (S); NaA (A); NaX (X)

Tabela 4.16 – Lista de picos do difratograma do ensaio 3D12(6h), entre 5° e 30° [20].

Ensaio 3D12(6h)				Literatura						
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	6,11	14,46	100,00	14,49	100,00	1	1	1	88-0190	X
2	7,21	12,27	49,82	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
3	9,98	8,86	26,06	8,87	14,70	2	2	0	88-0190	X
4	10,19	8,68	31,72	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	A
5	11,70	7,56	10,76	7,57	5,70	3	1	1	88-0190	X
6	12,48	7,10	16,96	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	A
7	14,07	6,30	6,94	6,30	39,50	1	1	0	82-0517	S
8	15,40	5,75	19,03	5,76	14,40	3	3	1	88-0190	X
9	16,12	5,50	10,97	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	A
11	20,00	4,44	9,93	4,44	2,00	4	4	0	88-0190	X
12	20,43	4,35	3,03	4,35	8,20	4	4	0	73-2340	A
13	20,89	4,25	1,49	4,24	0,20	5	3	1	88-0190	X
14	21,67	4,10	17,02	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	A
16	23,24	3,83	28,91	3,83	8,30	5	3	3	88-0190	X
18	23,99	3,71	25,41	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	A
19	24,47	3,64	16,62	3,64	100,00	2	1	1	82-0517	S
20	25,31	3,52	1,93	3,51	0,40	7	1	1	88-0190	X
21	26,13	3,41	7,49	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	A
22	26,56	3,36	31,03	3,35	4,10	6	4	2	88-0190	X
23	27,12	3,29	23,78	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	A
24	29,10	3,07	4,73	3,07	0,50	7	3	3	88-0190	X
25	29,95	2,98	27,79	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	A

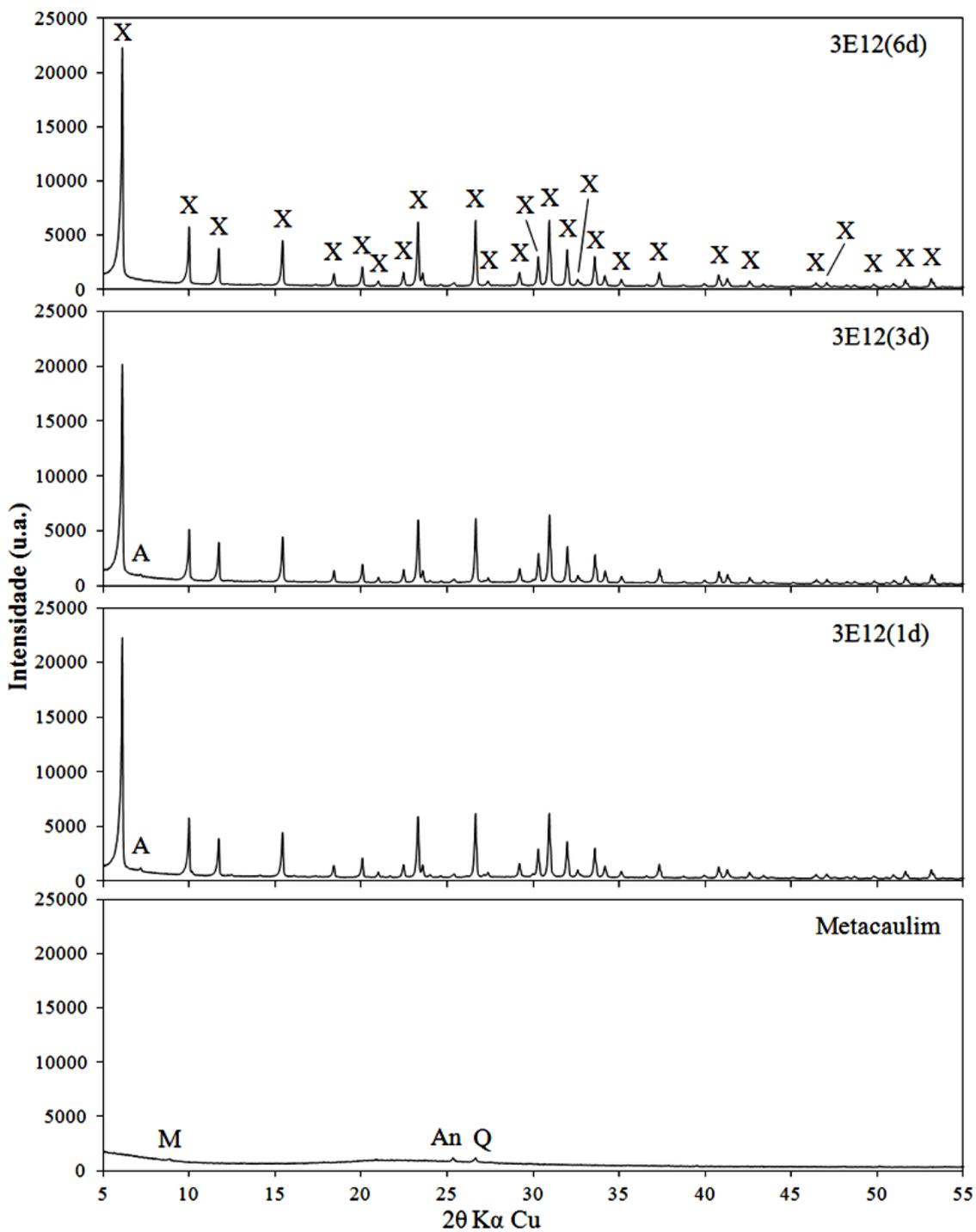
* - Zeólita NaX (X); Zeólita NaA (A); Sodalita (S).

4.3.6. Síntese Empregando a Razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, Utilizando a Metodologia de Síntese Estática e Com Tempo de Envelhecimento

4.3.6.1. Análise de difração de raios-X

A análise de DRX para os ensaios com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 3, empregando a metodologia estática e com tempo de envelhecimento de 12 horas são mostrados na Ilustração 4.17.

Ilustração 4.17 – Ensaio com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, empregando a metodologia estática, tempo de envelhecimento de 12 horas e tempos de cristalização de 1 dia (3E12(1d)), 3 dias (3E12(3d)) e 6 dias (3E12(6d)).



Legenda: Muscovita (M); Anátasio (An); Quartzo (Q); NaA (A); NaX (X)

Analisando os difratogramas na Ilustração 4.17, observam-se que picos característicos de zeólita X aparecem em todos os ensaios realizados. Nos ensaios com os tempos de cristalização de 1 e 3 dias (ensaios 3E12(1d) e 3E12(3d), respectivamente) a zeólita X aparece como fase principal, havendo a presença dos picos de anatásio (3,52 Å), de quartzo (3,35 Å) e zeólita A (12,31 Å), esta última foi formada no processo de síntese e é uma fase interente (impureza) à zeólita X. Contudo, no ensaio 3E12(6d) a fase X aparece sem interferência da zeólita A. Portanto, em termos de maior cristalinidade e ausência de fases interferentes, o ensaio 3E12(6d) foi o melhor, apresentando o pico principal em 14,47 Å, típico da zeólita X sódica (NaX), e outros picos característicos desta zeólita em 8,86, 7,55, 5,75 Å entre outros, valores em conformidade com a ficha PDF 73-2340 (como mostrado na Tabela 4.17) e IZA (2013).

Tabela 4.17 – Lista de picos principais do difratograma do ensaio 3E12(6d).

Ensaio 3E12(6d)				Literatura						
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	6,11	14,47	100,00	14,44	100,00	1	1	1	72-2422	X
2	9,99	8,86	24,60	8,84	10,90	2	2	0	72-2422	
3	11,72	7,55	14,90	7,54	8,30	3	1	1	72-2422	
5	15,42	5,75	18,25	5,74	9,30	3	3	1	72-2422	
11	23,28	3,82	26,75	3,81	5,20	5	3	3	72-2422	
15	26,63	3,35	27,53	3,34	3,30	6	4	2	72-2422	
19	30,91	2,89	27,14	2,89	2,90	5	5	5	72-2422	
20	31,95	2,80	14,83	2,80	0,70	8	4	0	72-2422	

* - Zeólita NaX (X).

A lista de picos compreendidos no intervalo entre 5 e 60° (2θ) obtidos pela análise de DRX para o ensaio 3E12(6d) podem ser consultadas na Tabela A5, no Apêndice A.

4.3.6.2. Análise de espectrometria de fluorescência de raios-X

Na Tabela 4.18 são mostrados os valores obtidos pela análise de espectrometria de fluorescência de raios-X do ensaio 3E12(6d).

Tabela 4.18 – Composição química do ensaio 3E12(6d).

Ensaio	Óxidos							PF	Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O		
3E12(6d)	34,78	26,33	0,36	0,47	-	0,05	18,32	19,69	100,00

PF – Perda ao fogo; “-” – Não detectado pela fluorescência de raios-X.

A análise química do ensaio 3E12(6d), mostrada na Tabela 4.18, informa que SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O são os principais componentes do material, correspondendo juntos a 79,43%. Com uma PF de 19,69%, outros componentes somam aproximadamente 0,88%. O referido ensaio apresenta as razões molares Si/Al igual à 1,12 e Na/Si igual a 1,02; valores que são aprovados para a síntese de zeólitas tipo A (IZA, 2013; BRECK, 1974).

4.3.6.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ensaio 3E12(6d) é mostrado na Ilustração 4.18. Pela análise da referida Ilustração, houve a cristalização predominante de zeólita X no processo de síntese, sendo caracterizada pela morfologia piramidal que é típica deste tipo de zeólita, não havendo outras fases concorrentes. Há a presença também de material de morfologia amorfa, o que possivelmente trata-se de material não reagido. A Ilustração 4.19 mostra o MEV obtido por Hildebrando (2012) que trabalhou com síntese de zeólitas X sódica (NaX), empregando metodologia estática, em temperatura de 90 °C por 48 horas. Foi utilizada uma composição molar para a mistura reacional de 7Na₂O.Al₂O₃.3SiO₂.H₂O. A caulinita foi obtida a partir de rejeito de caulim de uma indústria no estado do Pará, Brasil. O referido rejeito passou por tratamento térmico a 700 °C por 2 horas na transformação do caulim para metacaulim.

Ilustração 4.18 – Análise de microscopia eletrônica de varredura do ensaio 3E12(6d).

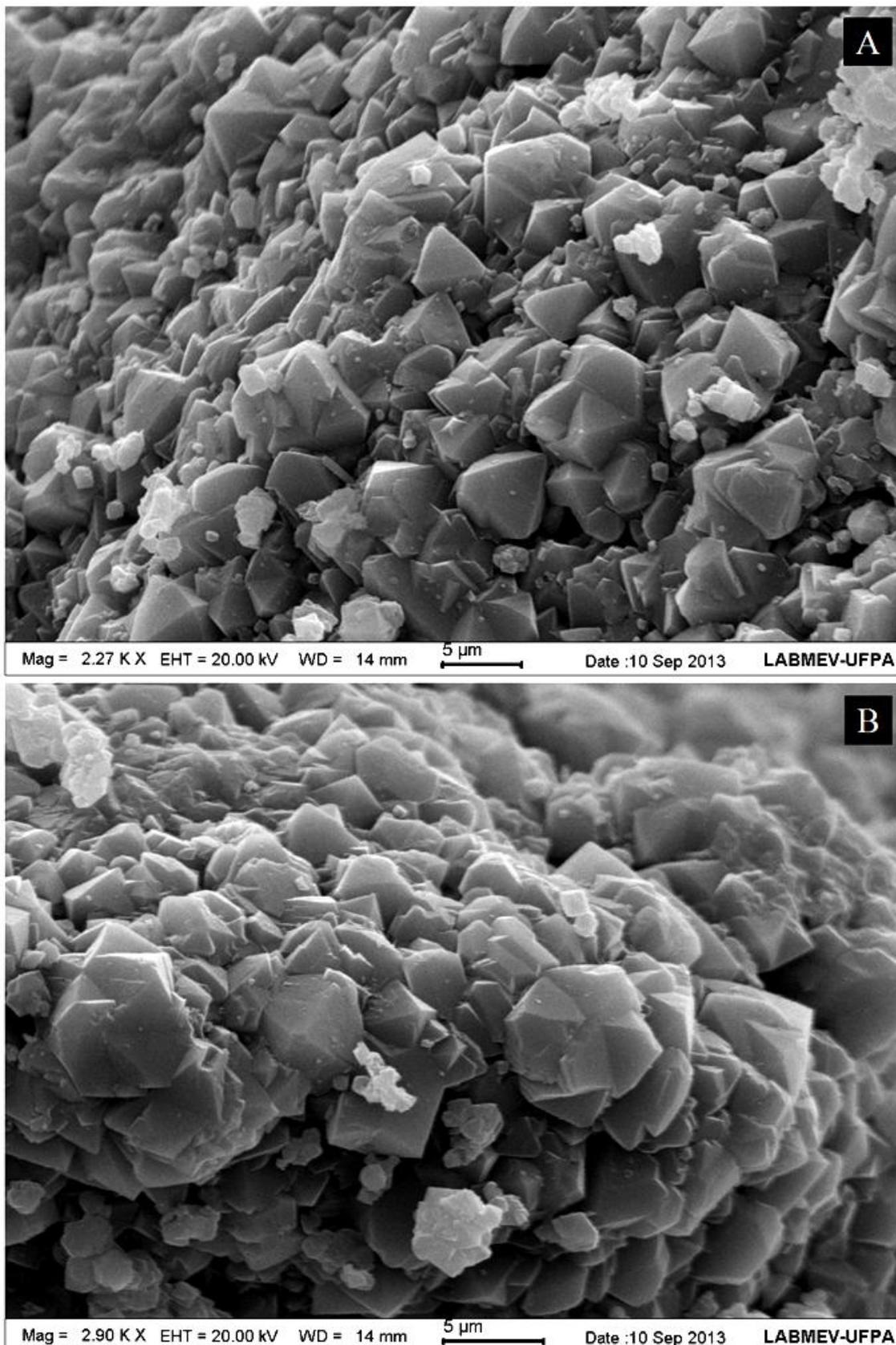
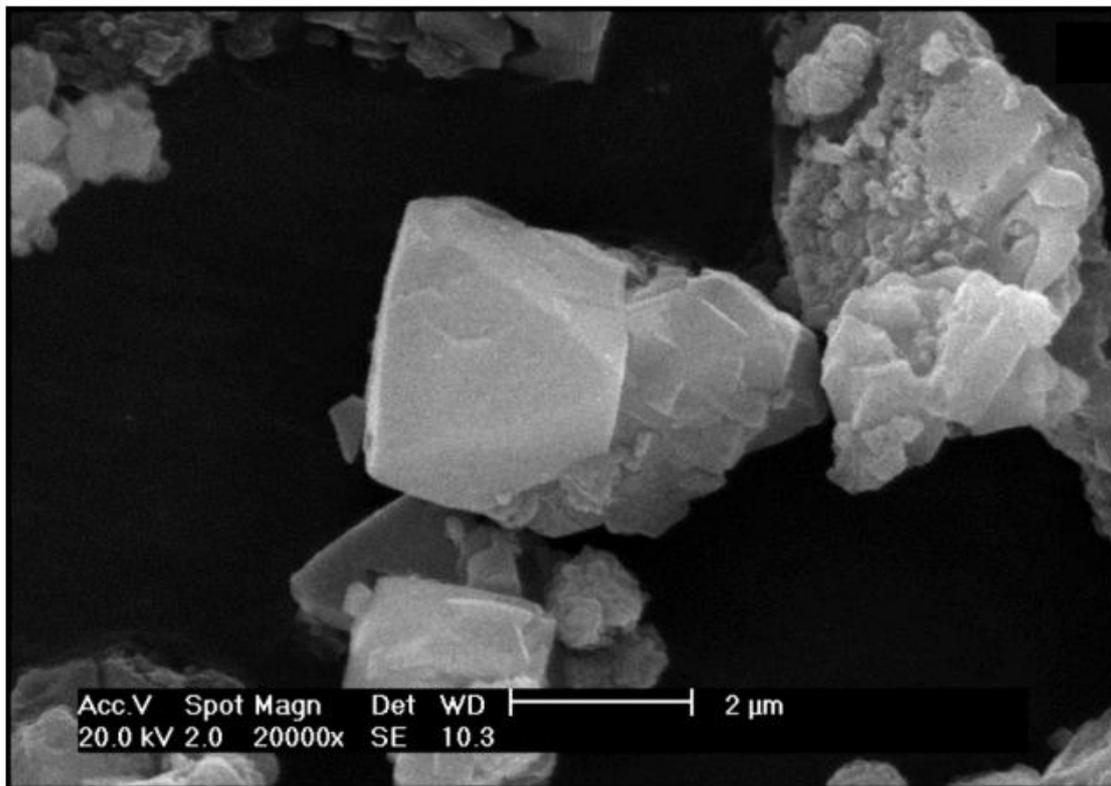


Ilustração 4.19 – Microscopia eletrônica de varredura de zeólita X sintetizada por Hildebrando (2012).



Portanto, em termos de cristalização e ausência de impurezas, o melhor resultado é de fato o ensaio 3E12(6d), utilizando a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3 na mistura reacional e empregando a metodologia estática com tempo de envelhecimento de 12 horas. O valor em massa obtido no referido ensaio encontra-se na Tabela B1, no Apêndice B.

5. CONCLUSÃO

O resíduo de caulim é uma boa fonte do argilomineral caulinita, apresentando todos os picos característicos da caulinita, como mostrado na análise por DRX. O processo de metacaulinização do resíduo de caulim, na temperatura de 750°C por 2 horas, mostrou-se eficaz, pois os principais picos da caulinita não aparecem no difratograma da metacaulinita, em que se pôde apenas observar discretos picos de muscovita, anatásio e quartzo.

Os melhores resultados do processo de zeolitização para a zeólita A aparecem nos produtos dos ensaios 2D0(45min) (para síntese dinâmica a 350 rpm) e 2E0(18h) (para síntese estática). Portanto, zeólita A pôde ser obtida por ambos os métodos de síntese, dinâmico e estático, empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 2, sem tempo de envelhecimento e temperatura de cristalização de 95 °C. O método dinâmico é uma alternativa de síntese mais rápida do que o método estático para a referida zeólita, possibilitando o aumento de escala.

O melhor resultado do processo de zeolitização para a zeólita X aparece no produto 3E12(6d) para síntese estática, empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, com tempo de envelhecimento de 12 horas e temperatura de cristalização de 95 °C. O método de síntese dinâmica, a 350 rpm e empregando as mesmas condições, promove a cristalização conjunta das zeólitas X e A.

O melhor resultado do processo de zeolitização para a zeólita sodalita aparece no produto 3E0(18d) para síntese estática, empregando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3, sem tempo de envelhecimento e temperatura de cristalização de 95 °C. O método de síntese dinâmica nas mesmas condições não formou nenhuma fase zeolítica.

Pode-se concluir que o emprego de reatores vítreos utilizando os métodos de síntese dinâmico e estático, conforme as condições de síntese estudadas, mostrou-se eficaz na produção de zeólitas A, X e sodalita.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 6502/1995: Rochas e Solos. Setembro de 1995.

AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolite*, v. 19-J, p. 359–365, 1997.

ALKAN, M.; HOPA, C.; YILMAZ, Z.; GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 176-184, 2005.

ALVES, B. J. R.; ZOTARELLI, L.; FERNANDES, F. M.; HECKLER, J. C.; MACEDO, R. A. T. D.; BODDEY, R. M.; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S. Fixação biológica de nitrogênio e fertilizantes nitrogenados no balanço de nitrogênio em soja, milho e algodão. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 41, p.449-456, 2006.

AMBROSANO, E. J.; TRIVELIN, P. C. O.; CANTARELLA, H.; AMBROSANO, G. M. B.; SCHAMMASS, E. A.; GUIRADO, N.; ROSSI, F.; MENDES, P. C. D.; MURAOKA, T. Utilization of nitrogen from green manure and mineral fertilizer by sugarcane. *Scientia Agricola*, v. 62, p.534-542, 2005.

ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulados em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo zeopônico de *Zea mays***. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no Pará: estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1998.

BARRER, R. M.; *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Academic Press, 1982.

BASALDELLA, E. I.; TARA, J. C. Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system: Influence of the Na/K ratio. In *Zeolite*. Elsevier Science, v. 15-M, p. 243–246, 1995.

BAYATI, B.; BABALUO, A. A.; KARIMI, R.; Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: The effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p.2653-2657, 2008.

BEBON, C.; COLSON, D.; MARROT, B.; KLEIN, J. P.; RENZO, F. D. Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 53, p. 13-20, 2002.

BRAGA, A. A. C; MORGON, 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*. John Wiley & Sons, Inc. New York. 1974.

CARVALHO, E. A. Sinergismo das variáveis influentes na centrifugação do caulim. Tese de Mestrado. Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais. COPPE/UFRJ. 93p. 1996.

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

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

CIOLA, R. Fundamentos de Catálise. USP. Editora Moderna. São Paulo, 1981.

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

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, 2007.

COSTA, E.; LUCAS, A.; UGUINA, M. A.; RUIZ, J. C. Synthesis of 4A zeolite from calcined kaolins for use in detergents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 1291-1296, 1988.

COVARRUBIAS, C.; GARCIA, R.; ARRIAGADA, R.; YANEZ, J.; GARLAND, M. T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 220-231, 2006.

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.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chem. Rev.**, v. 103, p. 663-701, 2003.

CURKOVIC, L.; CERJANSTEFANOVIC, S.; FILIPAN, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. **Water Research**, v. 31, p. 1379-1382, 1997.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclet. Quím.**, v. 29, p. 47-56, 2004.

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

ELENA, I.; BASALDELLA, E. I.; KIKOT, A.; TARA, J. C. Effect of pellet pore size and synthesis conditions in the in-situsynthesis of LSX. **Eng. Chem. Res.**, v. 34-J, p. 1990–1992, 1995.

ESPOSITO, S.; FERONE, C.; PANSINI, M.; BONACCORSI, L.; PROVERBIO, E. A comparative study of the thermal transformations of Ba-exchanged zeolites A, X and LSX. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 2689-2697. 2004.

FERCHICHE, S.; WARZYWODA, J.; SACCO, J. Albert Direct synthesis of zeolite Y with large particle size. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 773-780, 2001.

FUNGARO, D. A.; DA SILVA, M. G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, v. 25, p. 1081-1085, 2002.

GALLEZOT, P.; LECLERCQ, C.; GUINET, M.; MAGNOUX, P. Coking, Aging and Regeneration of Zeolites. **Journal of Catal.**, v. 114, p. 100-111, 1988.

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

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 761-767, 2001.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones. Editorial Innovación Tecnológica: Caracas; 2000.

GIRÃO, J. H. S.; MAIA, L. G. C.; DA SILVA, L. R. D. Avaliação da capacidade dessecante de duas zeolitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil. **Cerâmica**, v. 48, p. 231-233, 2002.

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

GUALTIERI, A.; NORBY, P.; ARTOLI, G.; HANSON, J. Kinetics of formation of Zeolite Na-A (LTA) from nature kaolinites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24-J, p. 191-199, 1997.

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

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

HU, Y.; LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1279-1284, 2003.

HUANG, M.; LIU, Z. C.; DONG, J. L.; XU, Q. H. The discussing of quartz problem in the synthesis of detergent-used zeolite 4A from montmorillonite. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 16, p. 837-842, 2000.

Wu, Y. J.; Ren, X. Q.; Wang, J. Effect of microwave-assisted aging on the static hydrothermal synthesis of zeolite MCM-22. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116: p.386-393. 2008.

IMERYS. Imerys S.A. Disponível em: <<http://www.imerysnopara.com.br/sobre-nos/sobre-nos.html>>. Acesso em: jan. 2002.

IRI; Endereço eletrônico: www.iri.tudelft.nl/~sfwww/alexander/zeolite_structure.html. Acesso em fevereiro de 2013.

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

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

IZIDORO, J. C. Estudo sobre remoção de Íons Metálicos em Água usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinza de Carvão. 2008. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

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

KHATAMIAN, M.; IRANI, M. Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Zeolite Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content, Crystallization Time and Temperature Changes on the Size and Crystallinity of Products. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 6, p. 187-194, 2009.

KIM, D. S.; CHANG, J.-S.; HWANG, J.-S.; PARK, S.-E.; KIM, J. M. Synthesis of zeolite beta in fluoride media under microwave irradiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 68, p. 77-82, 2004.

KUBOTA, A.; HOSHIBA, K.; BORDON, J. Effect of fertilizer-N application and seed coating with rhizobial inoculants on soybean yield in eastern Paraguay. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1627-1633, 2008.

LI Xianming; WANG Zhengbao¹; ZHENG Jie; SHAO Shiqun; WANG Yinchao; YAN Yushan. Dynamic Hydrothermal Synthesis of a b-Oriented MFI Zeolite Film. **Chin. Journal of Catal.**, v. 32, p. 217–223. 2011.

LIN, D. C.; XU, X. W.; ZUO, F.; LONG, Y. C. Crystallization of JBW, CAN, SOD and ABW type zeolite from transformation of meta-kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, p. 63-70, 2004.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.

LOUNIS, Z.; DJAFRI, F.; BENGUEDDACH, A. E. K. *Seeding of activated clays for the synthesis of zeolite 4A*. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006. 31: p.439-447.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. CETEM; Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, 1995.

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

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

MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – UFPA. Belém, 2011.

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

MARTELLI, M. C. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí – Brasil.** Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

MÁRTIRES, R. A. C. Caulim. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM – 5º Distrito. 2010.

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

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

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

MONTE, M. B. M. Técnicas alternativas para a modificação do caulim. Série Rochas e Minerais Industriais, Vol. 8. p. 30. CETEM/MCT. Rio de Janeiro. 2003.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

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

MURRAY, H. H. *Kaolin Minerals: Their Genesis and Occurrences, Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates*, (S. W. Bailey, Ed.), Vol. 19, p. 67-89, 1988.

NORTON, F. H. **Fine Ceramics: Technology and Applications**. McGraw-Hill, Inc., New York. 1975.

PALČIĆ, A.; SEKOVANIĆ, L.; SUBOTIĆ, B.; BRONIĆ, J. Zeolite A Synthesis under Dynamic Conditions, after Hydrogel Ageing. **Croat. Chem. Acta**, v. 85, n. 3, p. 297–301, 2012.

PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. **Mineralium Deposita**, v. 31, p. 563-575, 1996.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese Hidrotermal de Sodalita Básica a partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

PELEGRIN, R. D.; MERCANTE, F. M.; OTSUBO, I. M. N.; OTSUBO, A. A. Resposta da cultura do feijoeiro à adubação nitrogenada e à inoculação com rizóbio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 219-226, 2009.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, p. 751-755, 2005.

PERIN, A.; SANTOS, R. H. S.; URQUIAGA, S.; GUERRA, J. G. M.; CECON, P. R.; Efeito residual da adubação verde no rendimento de brócolo (*Brassica oleraceae* L. var. *Italica*) cultivado em sucessão ao milho (*Zea mays* L.). **Ciência Rural**, 2004. 34: p.1739-1745.

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

QUIMIS Aparelhos Científicos. Disponível em: <<http://www.quimis.com.br>>. Acesso em jan. 2013.

RABO, J. *Zeolite chemistry and catalysis*. Am. Chem. Soc.; Washigton DC. EUA; 1976.

RIGO, R. T.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. **Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}** . Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

RODRIGUES, E. C. Reciclagem de resíduo da indústria de beneficiamento de caulim para a produção de zeólitas utilizadas como peneiras moleculares. 2010. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 55 p.

ROLLMANN, L. D.; VALYOCSIK, E. W.; SHANNON, R. D. *Inorganic Synthesis*. John Wiley & Sons, Inc. Volume 22, chapter 12, p. 61-68. New York, 1983. 285 p.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1984.

SAINT-GOBAIN. Saint-Gobain Embalagens. Sítio:<<http://www.saint-gobain.com.br/pt/embalagens>>. Acesso em outubro de 2013.

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

SANTANA, A. L.; Caulim. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. 2012.

SANTANA, D. L. **Utilização da Zeólita A a partir de rejeitos de beneficiamento de caulim do Estado do Pará como material absorvedor do metal Cu^{2+} em solução**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas; 2ª ed. Vol. 1. Editora Edgar Blücher. São Paulo. 1989.

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

SHANG, Y. S.; MENG, C. G. Phase transformation regularity of synthesizing zeolite with kaolin as raw material. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, v. 28, p. 816-820, 2007.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista Instituto Geológico**. São Paulo. 27-28 (1/2), 65-78. 2007.

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

SMITH, J. V.; *Chem. Rev.* 1988, 88,149.

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

SONG, Y.; SUN, C.; SHEN, W.; LIN, L. Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization reaction: Reconstruction of pore structure and modification of acidity. *Applied Catalysis A: General*, v. 317, p. 266-274, 2007.

THOMAS, S. G.; NENOFF, T. M.. Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol-gel precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, p. 295-305, 2000.

TSAI, W. T.; HSIEN, K. J.; HSU, H. C. Preparation and characterization of a novel zeolite using hydrothermal synthesis in a stirred reactor. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.49, p. 261-267, 2009.

WEITKAMP, J.; Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188, 2000.

YANG, R. T.; *Adsorbents : Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Inc. USA*, p. 157-190. 2003.

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

ZHOU, H.; LI, Y. S.; ZHU, G. Q.; LIU, J.; YANG, W. S. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of a&b-oriented zeolite T membranes and their pervaporation properties. **Separation and Purification Technology**, v.65, p. 164-172, 2009.

ANEXO A – Pressões parciais da água em soluções aquosas de hidróxido de sódio.

Tabela AN1 – Pressões parciais da água em soluções aquosas de hidróxido de sódio.

g NaOH/100g H ₂ O	Pressão, mmHg											
	Temperatura, °C											
	0	20	40	60	80	100	120	160	200	250	300	350
0	4,6	17,5	55,3	149,5	355,5	760,0	1489,0	4633,0	11647,0	29771,0	64200,0	123600,0
5	4,4	16,9	53,2	143,5	341,5	730,0	1430,0	4450,0	11200,0	28600,0	61800,0	118900,0
10	4,2	16,0	50,6	137,0	325,5	697,0	1365,0	4260,0	10750,0	27500,0	59300,0	114100,0
20	3,6	13,9	44,2	120,5	288,5	621,0	1225,0	3860,0	9800,0	25300,0	54700,0	105400,0
30	2,9	11,3	36,6	101,0	246,0	537,0	1070,0	3460,0	8950,0	23300,0	50800,0	98000,0
40	2,2	8,7	28,7	81,0	202,0	450,0	920,0	3090,0	8150,0	21500,0	47200,0	91600,0
50		6,3	20,7	62,5	160,5	368,0	770,0	2690,0	7400,0	19900,0	44100,0	85800,0
60		4,4	15,5	47,0	124,0	294,0	635,0	2340,0	6750,0	18400,0	41200,0	80700,0
70		3,0	10,9	34,5	94,0	231,0	515,0	2030,0	6100,0	17100,0	38700,0	76000,0
80		2,0	7,6	24,5	70,5	179,0	415,0	1740,0	5500,0	15800,0	36300,0	71900,0
90		1,3	5,2	17,5	53,0	138,0	330,0	1490,0	5000,0	14700,0	34200,0	68100,0
100		0,9	3,6	12,5	38,5	105,0	262,0	1300,0	4500,0	13650,0	32200,0	64600,0
120			1,7	6,3	20,5	61,0	164,0	915,0	3650,0	11800,0	28800,0	58600,0
140				3,0	11,0	35,5	102,0	765,0	2980,0	10300,0	25900,0	53400,0
160				1,5	6,0	20,5	63,0	470,0	2430,0	8960,0	23300,0	49000,0
180					3,5	12,0	40,0	340,0	1980,0	7830,0	21200,0	45100,0
200					2,0	7,0	25,0	245,0	1620,0	6870,0	19200,0	41800,0

Fonte: Perry, 2008.

APÊNDICE A – Lista de picos dos difratogramas do Resíduo Caulínítico e dos ensaios: Ensaio (E); 2D0(45min); 2E0(18h); e 3E12(6d).

Tabela A1 – Lista de picos do difratograma do resíduo caulínítico, entre 5 e 60° [20].

Resíduo Caulínítico				Literatura						
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	8,90	9,94	1,34	9,93	100,00	0	0	3	82-1852	M
2	12,41	7,13	100	7,13	100,00	0	0	1	83-0971	K
3	17,79	4,98	0,24	4,97	16,80	0	0	6	82-1852	M
4	19,89	4,46	4,72	4,47	14,30	0	2	0	83-0971	K
5	20,42	4,35	4,79	4,36	46,20	-1	1	0	83-0971	
6	21,28	4,17	3,96	4,18	40,90	-1	-1	1	83-0971	
7	23,15	3,84	1,08	3,85	28,30	0	-2	1	83-0971	
8	23,85	3,73	0,21	3,73	13,00	0	2	1	83-0971	
9	24,92	3,57	63,87	3,57	42,90	0	0	2	83-0971	
10	25,29	3,52	2,26	3,52	100	1	0	1	21-1272	An
11	26,66	3,34	2,02	3,34	100,00	0	1	1	85-0930	Q
12	32,56	2,75	0,26	2,74	5,50	0	2	2	83-0971	K
13	34,98	2,57	3,13	2,56	7,90	-2	0	1	83-0971	
14	35,45	2,53	1,94	2,53	7,20	-1	-3	1	83-0971	
15	36,04	2,49	3,4	2,49	11,50	2	0	0	83-0971	
16	37,73	2,38	5,88	2,38	5,80	0	0	3	83-0971	
17	38,46	2,34	6,23	2,33	15,50	-1	-1	3	83-0971	
18	39,30	2,29	3,8	2,29	17,30	1	3	1	83-0971	
19	40,07	2,25	0,19	2,25	9,10	2	0	1	82-1852	M
20	41,23	2,19	0,49	2,19	1,30	-1	3	2	83-0971	K
21	42,48	2,13	0,06	2,13	4,40	2	0	0	85-0930	Q
22	45,54	1,99	2,5	1,98	4,80	1	-3	2	83-0971	K
23	46,92	1,94	0,55	1,95	1,80	2	2	1	83-0971	
24	47,99	1,89	0,42	1,90	2,10	1	1	3	83-0971	
25	49,54	1,84	0,45	1,83	1,50	2	0	2	83-0971	
26	51,06	1,79	2,56	1,78	1,40	0	0	4	83-0971	
27	54,35	1,69	0,37	1,69	1,00	-3	1	1	83-0971	
28	55,02	1,67	1,71	1,67	3,00	-2	4	0	83-0971	
29	56,79	1,62	0,98	1,62	1,40	1	-5	1	83-0971	
30	58,13	1,59	0,52	1,59	1,80	-1	-3	4	83-0971	

* - Caulinita (K); Muscovita (M); Anatócio (An); Quartzo (Q).

Tabela A2 – Lista de picos do difratograma do Ensaio (E), entre 5 e 60° [20].

Ensaio (E)				Literatura						Ficha PDF	Tipo *
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l			
1	7,18	12,31	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A	
2	10,16	8,71	70,34	8,70	46,80	2	2	0	73-2340		
3	12,45	7,11	38,46	7,10	42,70	2	2	2	73-2340		
4	16,10	5,50	24,82	5,50	18,50	4	2	0	73-2340		
5	17,63	5,03	1,32	5,02	2,00	4	2	2	73-2340		
6	20,40	4,35	7,80	4,35	8,20	4	4	0	73-2340		
7	21,34	4,16	4,45	4,16	1,90	5	3	1	73-2340		
8	21,65	4,10	39,53	4,10	18,90	6	0	0	73-2340		
9	22,86	3,89	2,01	3,89	2,40	6	2	0	73-2340		
10	23,97	3,71	60,23	3,71	23,70	6	2	2	73-2340		
11	26,10	3,41	15,22	3,41	3,00	6	4	0	73-2340		
12	27,10	3,29	52,65	3,29	26,00	6	4	2	73-2340		
13	29,01	3,08	0,97	3,08	0,70	8	0	0	73-2340		
14	29,92	2,99	61,55	2,98	35,20	6	4	4	73-2340		
15	30,81	2,90	9,59	2,90	6,40	6	6	0	73-2340		
16	32,52	2,75	12,14	2,75	7,10	8	4	0	73-2340		
17	33,36	2,69	3,91	2,69	1,80	8	4	2	73-2340		
18	34,16	2,62	38,19	2,62	15,50	6	6	4	73-2340		
19	35,73	2,51	5,07	2,51	4,50	8	4	4	73-2340		
20	36,50	2,46	4,41	2,46	2,90	10	0	0	73-2340		
21	37,98	2,37	2,80	2,37	1,80	10	2	2	73-2340		
22	39,44	2,28	0,77	2,28	0,50	10	4	0	73-2340		
23	40,10	2,25	2,27	2,25	1,30	10	4	2	73-2340		
24	41,49	2,18	7,19	2,18	3,70	8	8	0	73-2340		
25	42,14	2,14	4,11	2,14	2,60	10	4	4	73-2340		
26	42,84	2,11	2,60	2,11	1,60	10	6	0	73-2340		
27	43,50	2,08	2,59	2,08	1,40	10	6	2	73-2340		
28	44,13	2,05	8,08	2,05	5,00	12	0	0	73-2340		
29	44,81	2,02	0,58	2,02	0,50	12	2	0	73-2340		
30	47,28	1,92	6,00	1,92	3,10	8	8	6	73-2340		
31	47,88	1,90	4,12	1,90	2,60	10	8	2	73-2340		
32	49,07	1,86	0,93	1,86	0,80	12	4	4	73-2340		
33	49,69	1,83	2,71	1,83	1,20	10	8	4	73-2340		
34	52,00	1,76	1,46	1,76	0,70	14	0	0	73-2340		
35	52,58	1,74	11,06	1,74	7,50	10	10	0	73-2340		
36	53,14	1,72	1,45	1,72	1,00	10	10	2	73-2340		
37	54,25	1,69	5,87	1,69	4,10	12	8	2	73-2340		
38	54,80	1,67	1,37	1,67	0,80	14	4	2	73-2340		
39	56,44	1,63	2,83	1,63	1,90	10	8	8	73-2340		
40	57,52	1,60	4,69	1,60	3,70	10	10	6	73-2340		
41	58,57	1,57	3,95	1,56	0,20	12	10	2	73-2340		

* - Zeólita NaA (A).

Tabela A3 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2D0(45min), entre 5 e 57° [20].

Ensaio 2D0(45min)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,23	12,22	100,00	12,31	100,00	2	0	0	73-2340	A
2	10,22	8,66	71,90	8,70	46,80	2	2	0	73-2340	
3	12,51	7,08	38,46	7,10	42,70	2	2	2	73-2340	
4	16,15	5,49	24,44	5,50	18,50	4	2	0	73-2340	
5	17,70	5,01	2,00	5,02	2,00	4	2	2	73-2340	
6	20,46	4,34	7,12	4,35	8,20	4	4	0	73-2340	
7	20,90	4,25	3,08	4,16	1,90	5	3	1	73-2340	
8	21,71	4,09	36,92	4,10	18,90	6	0	0	73-2340	
9	22,91	3,88	1,50	3,89	2,40	6	2	0	73-2340	
10	24,03	3,70	55,29	3,71	23,70	6	2	2	73-2340	
11	25,32	3,52	2,86	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
12	26,16	3,41	14,00	3,41	3,00	6	4	0	73-2340	A
13	26,65	3,35	30,54	3,35	100,00	0	1	1	78-1252	Q
14	27,16	3,28	46,42	3,29	26,00	6	4	2	73-2340	A
15	29,99	2,98	54,13	2,98	35,20	6	4	4	73-2340	
16	30,88	2,90	8,15	2,90	6,40	6	6	0	73-2340	
17	32,60	2,75	9,56	2,75	7,10	8	4	0	73-2340	
18	33,43	2,68	2,82	2,69	1,80	8	4	2	73-2340	
19	34,22	2,62	32,53	2,62	15,50	6	6	4	73-2340	
20	35,81	2,51	4,13	2,51	4,50	8	4	4	73-2340	
21	36,57	2,46	4,24	2,46	2,90	10	0	0	73-2340	
22	38,03	2,37	2,60	2,37	1,80	10	2	2	73-2340	
23	39,51	2,28	1,54	2,28	0,50	10	4	0	73-2340	
24	40,19	2,24	1,99	2,25	1,30	10	4	2	73-2340	
25	41,54	2,17	5,20	2,18	3,70	8	8	0	73-2340	
26	42,25	2,14	3,51	2,14	2,60	10	4	4	73-2340	
27	42,93	2,11	2,29	2,11	1,60	10	6	0	73-2340	
28	43,55	2,08	2,00	2,08	1,40	10	6	2	73-2340	
29	44,22	2,05	6,50	2,05	5,00	12	0	0	73-2340	
30	47,35	1,92	5,03	2,00	0,30	10	6	4	73-2340	
31	47,97	1,90	3,15	1,90	2,60	10	8	2	73-2340	
32	49,75	1,83	1,91	1,83	1,20	10	8	4	73-2340	
33	52,66	1,74	9,23	1,74	7,50	10	10	0	73-2340	
34	53,25	1,72	1,02	1,72	1,00	10	10	2	73-2340	
35	54,29	1,69	4,70	1,69	4,10	12	8	2	73-2340	
36	54,93	1,67	1,34	1,68	0,80	14	4	2	73-2340	
37	56,50	1,63	2,25	1,63	1,90	10	8	8	73-2340	

* - Zeólita NaA (A); Anatásio (An); Quartzo (Q).

Tabela A4 – Lista de picos do difratograma do ensaio 2E0(18h), entre 5 e 60° [20].

Ensaio 2E0(18h)				Literatura						
Pico	P [° 2 θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	7,21	12,27	100,00	12,28	100,00	1	0	0	71-0784	A
2	10,19	8,68	58,94	8,68	59,40	1	1	0	71-0784	
3	12,48	7,09	28,79	7,09	17,00	1	1	1	71-0784	
4	16,12	5,50	18,68	5,49	22,80	2	1	0	71-0784	
5	20,44	4,35	5,86	4,34	0,80	2	2	0	71-0784	
6	21,68	4,10	29,36	4,09	9,00	3	0	0	71-0784	
7	22,85	3,89	0,96	3,88	0,40	3	1	0	71-0784	
8	24,00	3,71	45,30	3,70	15,60	3	1	1	71-0784	
9	25,30	3,52	0,95	3,52	100,00	1	0	1	21-1272	An
10	26,12	3,41	11,25	3,41	0,80	3	2	0	71-0784	A
11	26,65	3,35	1,60	3,34	100,00	1	0	1	79-1910	Q
12	27,12	3,29	37,31	3,28	6,80	3	2	1	71-0784	A
13	29,95	2,98	43,05	2,98	10,80	4	1	0	71-0784	
14	30,83	2,90	5,88	2,89	2,50	3	3	0	71-0784	
15	32,55	2,75	7,76	2,75	1,60	4	2	0	71-0784	
16	33,38	2,68	2,79	2,68	0,90	4	2	1	71-0784	
17	34,18	2,62	26,34	2,62	6,70	3	3	2	71-0784	
18	35,73	2,51	2,60	2,51	2,50	4	2	2	71-0784	
19	36,52	2,46	3,29	2,46	1,90	5	0	0	71-0784	
20	38,03	2,37	2,12	2,36	0,70	3	3	3	71-0784	
21	40,16	2,25	1,40	2,24	0,70	5	2	1	71-0784	
22	41,53	2,17	4,76	2,17	1,40	4	4	0	71-0784	
23	42,19	2,14	3,14	2,14	1,30	5	2	2	71-0784	
24	42,85	2,11	2,40	2,11	1,20	4	3	3	71-0784	
25	43,53	2,08	2,09	2,08	0,50	5	3	1	71-0784	
26	44,16	2,05	5,78	2,05	2,40	6	0	0	71-0784	
27	47,33	1,92	4,21	1,92	1,50	5	4	0	71-0784	
28	47,90	1,90	2,67	1,89	1,00	5	4	1	71-0784	
29	49,70	1,83	1,92	1,83	1,00	5	4	2	71-0784	
30	52,04	1,76	0,73	1,75	0,40	7	0	0	71-0784	
31	52,60	1,74	7,91	1,74	3,60	5	5	0	71-0784	
32	53,21	1,72	0,49	1,72	0,60	7	1	1	71-0784	
33	54,27	1,69	4,31	1,69	1,60	6	4	1	71-0784	
34	56,45	1,63	1,88	1,63	0,70	5	4	4	71-0784	
35	57,52	1,60	3,16	1,60	1,20	7	3	1	71-0784	
36	58,59	1,57	2,90	1,57	1,00	6	5	0	71-0784	

* - Zeólita NaA(A); Anatósio(An); Quartzo(Q).

Tabela A5 – Lista de picos do difratograma do ensaio 3D12(6d), entre 5° e 47° [2θ].

Ensaio 3E12(6d)				Literatura						
Pico	P [° 2θ]	d [Å]	I [%]	d [Å]	I [%]	h	k	l	Ficha PDF	Tipo*
1	6,11	14,47	100,00	14,44	100,00	1	1	1	72-2422	X
2	9,99	8,86	24,60	8,84	10,90	2	2	0	72-2422	
3	11,72	7,55	14,90	7,54	8,30	3	1	1	72-2422	
4	14,11	6,27	0,38	6,25	0,10	4	0	0	72-2422	
5	15,42	5,75	18,25	5,74	9,30	3	3	1	72-2422	
6	17,33	5,12	0,35	5,11	0,10	4	2	2	72-2422	
7	18,40	4,82	5,01	4,81	0,60	5	1	1	72-2422	
8	20,05	4,43	7,98	4,42	1,80	4	4	0	72-2422	
9	20,97	4,24	2,00	4,23	0,30	1	3	5	72-2422	
10	22,44	3,96	5,66	3,95	0,20	6	2	0	72-2422	
11	23,28	3,82	26,75	3,81	5,20	5	3	3	72-2422	
12	23,55	3,78	5,29	3,77	0,30	6	2	2	72-2422	
13	24,63	3,62	0,55	3,61	0,10	4	4	4	72-2422	
14	25,39	3,51	1,25	3,50	0,20	7	1	1	72-2422	
15	26,63	3,35	27,53	3,34	3,30	6	4	2	72-2422	
16	27,34	3,26	1,72	3,26	0,10	1	3	7	72-2422	
17	29,18	3,06	5,52	3,06	0,50	7	3	3	72-2422	
18	30,27	2,95	11,93	2,95	0,70	6	6	0	72-2422	
19	30,91	2,89	27,14	2,89	2,90	5	5	5	72-2422	
20	31,95	2,80	14,83	2,80	0,70	8	4	0	72-2422	
21	32,55	2,75	2,29	2,75	0,20	7	5	3	72-2422	
22	33,56	2,67	12,12	2,67	1,70	6	6	4	72-2422	
23	34,14	2,62	4,16	2,62	0,60	9	3	1	72-2422	
24	35,10	2,55	2,71	2,55	0,20	8	4	4	72-2422	
25	36,56	2,46	0,51	2,51	0,20	9	3	3	72-2422	
26	37,31	2,41	5,85	2,41	0,50	10	2	2	72-2422	
27	38,71	2,32	0,68	2,32	0,10	8	6	4	72-2422	
28	39,92	2,26	1,21	2,26	0,60	11	1	1	72-2422	
29	40,76	2,21	4,89	2,21	0,40	8	8	0	72-2422	
30	41,25	2,19	3,34	2,19	0,30	11	3	1	72-2422	
31	42,56	2,12	2,41	2,12	0,50	11	3	3	72-2422	
32	43,33	2,09	1,05	2,08	0,50	12	0	0	72-2422	
33	43,79	2,07	0,39	2,06	0,10	1	5	11	72-2422	
34	45,07	2,01	0,40	2,01	0,10	3	5	11	72-2422	
35	46,42	1,95	1,65	1,95	0,30	8	8	6	72-2422	

* - Zeólita NaX (X).

APÊNDICE B – Relações em massa obtidas a partir dos melhores ensaios de síntese zeolítica.

Tabela B1 – Relações em massa obtidas a partir dos melhores ensaios de síntese zeolítica.

Ensaio	Composição em Óxidos da Mistura Reacional	Método de Síntese	Tempo de Cristalização	Massa de Metacaulim Reagente [g]	Massa Produto Zeolítico [g]	Zeólita Sintetizada
2D0(45min)	2Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .90H ₂ O	Dinâmico	45 minutos	100,00	134,37	NaA
2E0(18h)		Estático	18 horas	50,00	68,55	NaA
3E0(8d)	3Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .3SiO ₂ .90H ₂ O	Estático	8 dias	50,00	70,75	Sodalita
3E12(6h)		Estático	6 horas	50,00	72,12	NaX

Fonte : AUTOR, 2013.