



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LETÍCIA GOMES DO NASCIMENTO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DO REJEITO GIBBISÍTICO-CAULINÍTICO DO
BENEFICIAMENTO DE BAUXITA DE PARAGOMINAS-PA**

MARABÁ

2013

LETÍCIA GOMES DO NASCIMENTO

**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DO REJEITO GIBBISÍTICO-CAULÍNÍTICO DO
BENEFICIAMENTO DE BAUXITA DE PARAGOMINAS-PA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais,
Campus de Marabá, Universidade
Federal do Pará. Orientadora: Prof.^a M.^a
Simone Patrícia Aranha da Paz.

MARABÁ

2013

LETÍCIA GOMES DO NASCIMENTO

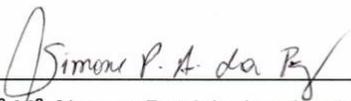
**SÍNTESE DE ZEÓLITAS A PARTIR DO REJEITO GIBBISÍTICO-CAULINÍTICO DO
BENEFICIAMENTO DE BAUXITA DE PARAGOMINAS-PA**

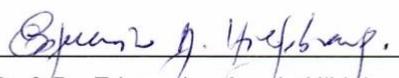
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais,
Campus de Marabá, Universidade
Federal do Pará. Orientadora: Prof.^a M^a
Simone Patrícia Aranha da Paz.

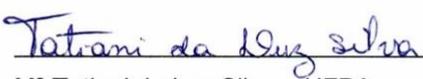
Data de aprovação: 16 / 08 / 2013.

Conceito: EXCELENTE.

Banca examinadora:


_____- Orientadora
Prof.^a M^a Simone Patrícia Aranha da Paz – UFPA


_____- Membro interno
Prof. Dr. Edemarino Araujo Hildebrando – UFPA


_____- Membro interno
M^a Tatiani da Luz Silva – UFPA

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Josineide Tavares, Marabá-PA)

Nascimento, Letícia Gomes do.

Síntese de zeólitas a partir do rejeito gibbítico-caulítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas-PA / Letícia Gomes do Nascimento ; Orientador, Simone Patrícia Aranha da Paz. – 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013.

1. Engenharia de Materiais. 2. Reaproveitamento – sobras, refugos, etc. – Paragominas, (PA). 3. Bauxita – Paragominas, (PA). 4. Gibbítica. 5. Caulinita. I. Título.

CDD - 22 ed.: 620.11098115

Dedico este trabalho a minha querida
mãe MARIA ONEIDE, que é a minha
fortaleza e a meu adorável pai
FRANCISCO CLÉSIO.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, que iluminou meu caminho por toda essa caminhada.

À minha amada mãe que mesmo nos momentos mais difíceis de sua vida nunca deixou de me apoiar e incentivar para a conclusão deste trabalho, amo você!

Ao meu adorável pai que me deu força e coragem, me apoiando sempre nos momentos de dificuldades.

Ao Silvano, que soube compreender a importância deste trabalho que por tantas vezes justificou minha ausência.

A professora Simone Patrícia Aranha da Paz, pela valiosa orientação e paciência que tornaram possível a construção deste trabalho.

Aos meus amigos Ronaldo da Gama e Bárbara Thays pela amizade, incentivo, força durante todo o curso de graduação e principalmente nessa etapa final, sem vocês talvez não conseguiria.

Aos meus amigos Lourival Rodrigues e Gustavo Ronielly pela amizade e palavras de incentivo para que eu não viesse a desistir, obrigada!

Agradeço a todos da turma FEMAT 2009 que me apoiaram, me corrigiram, me aturaram durante toda essa minha trajetória, vocês são a melhor turma que existe!

Ao Instituto de Geociências da UFPA pela realização das análises de DRX e FRX.

A meu amigo Caio César pelas dicas importantes, quando estávamos realizando a parte experimental de nossos trabalhos.

A todos os professores da FEMAT que contribuíram de forma significativa para minha formação acadêmica.

RESUMO

A região amazônica é detentora das maiores reservas de caulim e bauxita do Brasil, estando à maior parte localizada no estado do Pará. No processo de beneficiamento desses minérios são geradas grandes quantidades de rejeitos minerais, que por serem de difícil sedimentação dificultam a recuperação florestal da área, gerando assim, um problema ambiental. Síntese de zeólitas a partir do rejeito de caulim da Amazônia vem se mostrando uma boa solução sustentável, e buscando o mesmo êxito com o rejeito gibbsítico-caulinítico da lavagem de bauxita, esse foi testado na síntese hidrotermal de zeólitas na sua forma natural e calcinado (700 °C por 2 h) com NaOH (5 M) a 100 °C sob pressão autógena, por 20 h, com acréscimo de microssílica amorfa das marcas Aerosil® e Silmix®, de modo aproveitar o alumínio da gibbsita, além do silício e alumínio da caulinita. Isso porque, tal material é composto por ~ 48 % de gibbsita, 32 % de caulinita e 20 % outras fases (quantificação por DRX-Rietveld). Com base nas análises de DRX e FRX conclui-se que é possível produzir materiais zeolíticos a partir do rejeito gibbsítico-caulinítico, e que o seu aproveitamento na produção de um material de vasta aplicação pode ser uma boa solução sustentável para o problema na mineração de bauxitas de Paragominas-PA.

Palavras-Chaves: Bauxita, Rejeito, Gibbsita, Caulinita, Zeólita.

ABSTRACT

Amazon region holds, specifically in the Pará state. Huge amounts of wastes are produced during the beneficiation processes which are disposed in basins, turning the forest recuperations of the area very difficult. Zeolite synthesis using kaolin wastes from the amazon region has been extensively studied and proved to be a possible and sustainable solution for such residues. The same is proposed in this work, using a gibbsitic-kaolinitic waste from bauxite washing and submitting to chemical reactions with NaOH (5 M) + amorphous silica (Aerosil® and Silmix®). Mineralogical composition is around 48% of gibbsite, 32% kaolinite and 20% other phases (obtained by XRD-Rietveld). Based on XRD and XRF analysis concludes that it is possible produce zeolites from gibbsitic-kaolinitic waste, which are used in a large number of applications. Beside that can be good solution to the problem sustainable in mining bauxites Paragominas-PA.

Key-words: Bauxite, Waste, Gibbsite, Kaolinite, Zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico da Produção de Bauxita Mundo x Brasil	16
Figura 2 - Mapa de localização dos principais platôs de bauxita de Paragominas.....	18
Figura 3 - Mineração Paragominas SA – Norsk Hydro: (A) Mina, (B) usina de beneficiamento e (C) Lagoas de sedimentação.....	19
Figura 4 - Detalhe das lagoas de sedimentação da Norsk Hydro	20
Figura 5 - Tetraedro de Si e Al.....	22
Figura 6 - Unidades de construção secundária.....	23
Figura 7 - Grupos poliedros	24
Figura 8 - Sequência de formação de zeólitas.....	24
Figura 9 - Estrutura sodalita.....	27
Figura 10 - Esquemática da formação de Zeólitas FAU.....	28
Figura 11 - Zeólita A	29
Figura 12 - Homogeneização e amostragem do rejeito	31
Figura 13 - Autoclave de aço inoxidável utilizada nos processos de síntese ...	31
Figura 14 - Difractogramas do rejeito gibbsítico-caulinítico tal qual (RGC) e calcinado (RGCC).....	34
Figura 15 - Difractogramas dos materiais AEROSIL® e SILMIX®.....	35
Figura 16 - Difractogramas dos produtos ZRGC e ZRGCC	36
Figura 17 - Difractogramas dos produtos ZRGC-1,75 A e ZRGC-3,5 A	37
Figura 18 - Difractogramas dos produtos ZRGC-1,75 S e ZRGC-3,5 S.....	37
Figura 19 - Difractogramas dos produtos ZRGCC-1,75 A e ZRGCC-3,5 A	38
Figura 20 - Difractogramas dos produtos ZRGCC-1,75 S e ZRGCC-3,5 S.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupos estruturais das Zeólitas.....	22
Tabela 2 - Resumo dos experimentos e códigos dos produtos.....	32
Tabela 3 - Composição química das fontes de Si e Al (% massa)	36
Tabela 4 - Composição química dos produtos (% massa)	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1 BAUXITA.....	15
3.1.1 GENERALIDADE	15
3.1.2 PRODUÇÃO E RESERVAS MUNDIAIS E NACIONAIS	15
3.2 DESAGREGAÇÃO E LAVAGEM DE BAUXITAS.....	17
3.3 BAUXITAS DE PARAGOMINAS - MINA MILTÔNIA 3	18
3.4 ZEÓLITAS	20
3.4.1 DEFINIÇÃO, ESTRUTURA E FORMAÇÃO DAS ZEÓLITAS	21
3.4.2 ZEÓLITAS SINTÉTICAS	25
3.4.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO TIPO HIDROGEL	25
3.4.4 MÉTODOS DE SÍNTESE A PARTIR DE ARGILOMINERAL	26
3.4.5 ZEÓLITA SODALITA	27
3.4.6 ZEÓLITA FAUJASITA	28
3.4.7 ZEÓLITA A	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 PREPARAÇÃO DO REJEITO GIBBSÍTICO-CAULINÍTICO.....	30
4.3 PROCESSO DE SÍNTESE	31
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	32
4.4.1 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	32
4.4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 REJEITO GIBBSÍTICO-CAULINÍTICO, AEROSIL® E SILMIX®.....	34
5.2 PRODUTOS	36
6 CONCLUSÕES	40
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Bauxita é o termo dado ao produto do intemperismo de rochas aluminossilicatadas que contém uma quantidade de alumínio explorável economicamente, ou seja, é a denominação dada ao minério de alumínio. O mineral-minério: gibbsita, boehmita ou diásporo, geralmente encontra-se associado aos minerais de ganga: caulinita, quartzo, hematita, goethita e anatásio.

Sabe-se que, bauxitas metalúrgicas contendo mais de 4 % de caulinita devem ser submetidas a operações de desagregação e lavagem para a remoção máxima desse mineral de ganga, controlável no refino hidrometalúrgico, porque uma quantidade elevada aumenta consideravelmente o consumo de NaOH, em função da formação de zeólita(s), nesse caso indesejável e inevitável, pelo menos até o presente momento quando ainda se usa as condições convencionais do Processo Bayer.

As bauxitas de Paragominas, nordeste do Estado do Pará, apresentam elevado conteúdo caulinitico, e por isso muitas de suas variedades são classificadas como bauxitas com alta sílica reativa (BASR), que faz alusão a caulinita ^[1]. A relação textural, intercrescimento gibbsita-caulinita, apresentada por essas bauxitas, tem tornado difícil sua separação empregando os processos convencionais de lavagem e devido a isso muita gibbsita tem sido perdida no beneficiamento, resultando em um rejeito com altos teores não só de caulinita, mas também de gibbsita.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de cátions trocáveis de metais alcalinos e alcalinos terrosos de ampla utilidade industrial, comuns na natureza, mas nem sempre em concentração para exploração econômica, como é o caso do Brasil, sem depósitos economicamente viáveis. As comercializadas no país ou são naturais importadas ou sintéticas produzida aqui ou fora.

Em função da distribuição uniforme dos seus microporos, as zeólitas tornaram-se os materiais mais desejados e utilizados em processos catalíticos e de separação molecular. Além dos processos de adsorção e/ou troca iônica por conta de sua alta capacidade de troca de cátions. E por serem tão versáteis têm levado a um número grande de pesquisas que buscam inovações tecnológicas ligadas à sua obtenção e aplicação.

A caulinita, com razão Si/Al = 1 tem sido convenientemente utilizada como fonte de silício e alumínio na produção mais econômica de zeólitas de baixa razão

Si/Al ^[2,3,4]. E há cerca de sete anos, iniciou-se vários estudos de síntese de zeólitas a partir do rejeito caulínítico do beneficiamento de caulim da Amazônia, o que vem se mostrado bastante viável ^[5,6,7,8]. Nesse trabalho, um estudo de aproveitamento de outro rejeito mineral, também abundante na Amazônia, como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas foi proposto; trata-se do rejeito gibbsítico-caulínítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização do rejeito gibbsítico-caulinítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas-PA como matéria-prima na produção de zeólitas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influencia de três variáveis na síntese hidrotermal de zeólitas a partir do rejeito gibbsítico-caulinítico a 100 °C sob pressão autógena, sendo:

- 1) Condição do material de partida: sem pré-tratamento térmico e com pré-tratamento térmico (calcinação a 700 °C por 2 h);
- 2) Acréscimo de microsilica amorfa no meio reacional visando aproveitamento do alumínio contido na gibbsita: quantidade estequiométrica baseada na produção de zeólita A e 100 % de excesso sobre esse valor; e
- 3) Quanto à fonte (marca) da microsilica amorfa: AEROSIL® e SILMIX®.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BAUXITA

3.1.1 Generalidade

Bauxita é o minério de alumínio que recebeu esse nome por ter sido identificado pela primeira vez na cidade Le Baux na França no ano de 1821, pelo geólogo Pierre Berthier. É o produto do intemperismo de rochas aluminossilicatadas em regiões tropicais, em que predomina uma fase mineral de óxi-hidróxido de alumínio: gibbsita, boehmita ou diásporo; e em menores proporções: caulinita, quartzo, hematita, goethita e anatásio, além de fase(s) amorfa(s) ^[9].

As quantidades de ferro, sílica e matéria orgânica determinam sua coloração, assim, tem-se: a) bauxitas vermelhas, ricas em óxi-hidróxido de ferro e pobre em sílica; b) bauxitas brancas e cinzas, pobres em ferro e rico em sílica; C) bauxitas marrons, ricos em ferro e pobre em sílica, com teor apreciável em matéria orgânica, as quais também podem ser classificadas como argilas aluminosas ^[10].

No Brasil, predomina os depósitos gibbsíticos, que é o tipo mais apreciado para a extração hidrometalúrgica via processo Bayer, pois permite digestão com menor consumo de energia, quando comparada aos tipos boehmíticos e diaspóricos.

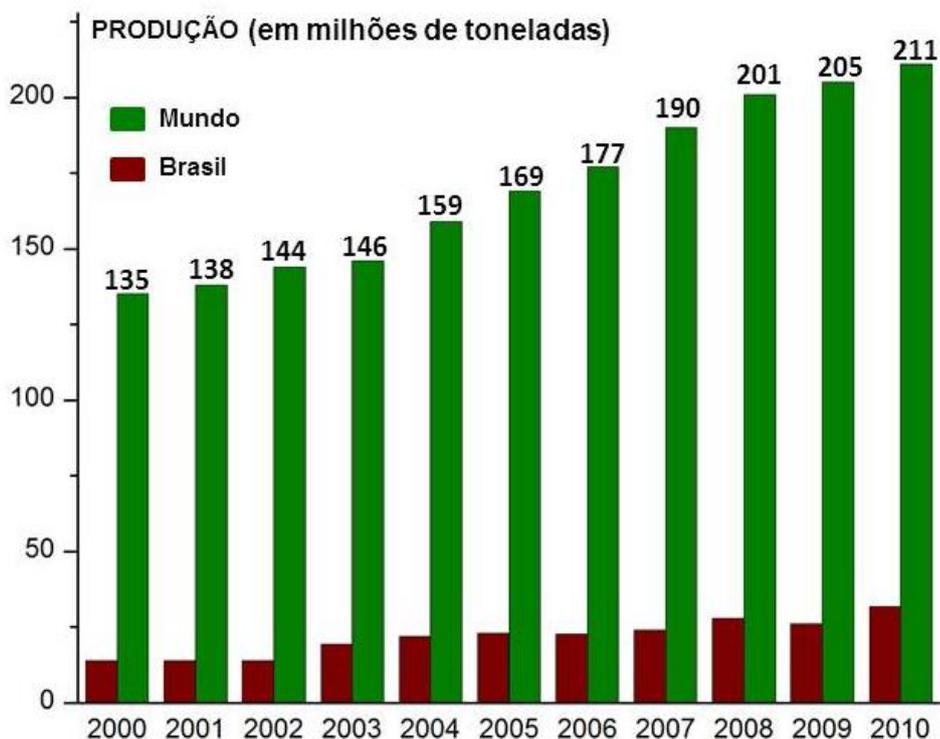
Nas condições de digestão de bauxitas gibbsíticas: temperatura 120-170 °C, pressão 3-7 atm e concentração de NaOH 140-170 (g/L); a sílica na forma de quartzo tem um comportamento inerte. Enquanto, a sílica relacionada à caulinita reage com a soda cáustica formando zeólita(s). Assim, quanto mais caulinita estiver presente na digestão mais zeólita(s) será formada, e mais NaOH será consumido, o que aumenta, consideravelmente, o custo de produção do alumínio ^[11].

3.1.2 Produção e Reservas Mundiais e Nacionais

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM- Sumário Mineral, 2010), o Brasil é o terceiro maior produtor de minério de Bauxita, com produção em 2010 de 31,7 milhões de toneladas. Este volume chega a 15 % da produção mundial, de 211 milhões de toneladas (Figura 1). A Austrália é a maior produtora de bauxita, com 31 % do total, seguida pela China com 18 %. No Brasil,

os principais Estados produtores são o Pará com 85 % e Minas Gerais com 14 %, outros somam 1 %.

Figura 1 - Gráfico da Produção de Bauxita Mundo x Brasil



Fonte: USGS/DNPM/ABAL.

As reservas mundiais estão localizadas em três principais regiões: Mediterrâneo, Tropical e Subtropical. A grande maioria das reservas de bauxita encontra-se na América do Sul, América Central, na Austrália, na África e Europa [12].

As bauxitas em que predomina a bohemita são encontradas na Europa (França e Grécia), enquanto na China as jazidas são formadas predominantemente por diásporo. Nas regiões de clima tropical como Brasil, Guiana, Jamaica e alguns países africanos, as jazidas possui um alto teor de gibbsita [12].

O Brasil possui a quinta maior reserva mundial do minério, perdendo apenas para Austrália, Guiné, Vietnam e Jamaica. De acordo com Sumário Mineral 2011 do DNPM (www.dnpm.gov), no ano de 2010 as reservas mundiais de bauxita somaram 27,4 bilhões de toneladas. O Brasil detém 9,5 % desse total, sendo que cerca 96 % deste montante é utilizado na obtenção do alumínio metálico via processo Bayer

seguido do processo Hall-Hérault e 4 % são aplicados na fabricação de materiais refratários, abrasivos, e entre outros.

É importante enfatizar, que a maior parte das reservas brasileiras está localizada na região amazônica, distribuídas pelo estado do Amapá, Amazonas e Pará, sendo que sua grande maioria está localizada no estado do Pará.

Entre as reservas atualmente exploradas para fins metalúrgicos no estado do Pará pode-se destacar a de Porto Trombetas, da Mineração Rio do Norte (MRN); Juruti, da Alcoa e Mina Miltônia 3, na região de Paragominas da Norsk Hydro.

3.2 DESAGREGAÇÃO E LAVAGEM DE BAUXITAS

De acordo com Chaves *et al.* (2007) ^[13], o processo de beneficiamento de bauxitas antes do refino (processo Bayer) é realizado apenas no Brasil. Em outros países, os minérios mais ricos são diretamente alimentados nas plantas de refinamento.

O beneficiamento dos minérios de bauxita para fins metalúrgicos tem como principal objetivo obter um produto com a relação mássica de Al_2O_3 disponível/ SiO_2 reativa superior ou igual a 10, isso para que a bauxita possa ser considerada aproveitável, caso contrário a bauxita é considerada marginal, isto é imprópria à produção de alumina via processo Bayer, devido ao consumo exagerado de NaOH e perda de alumina ^[13].

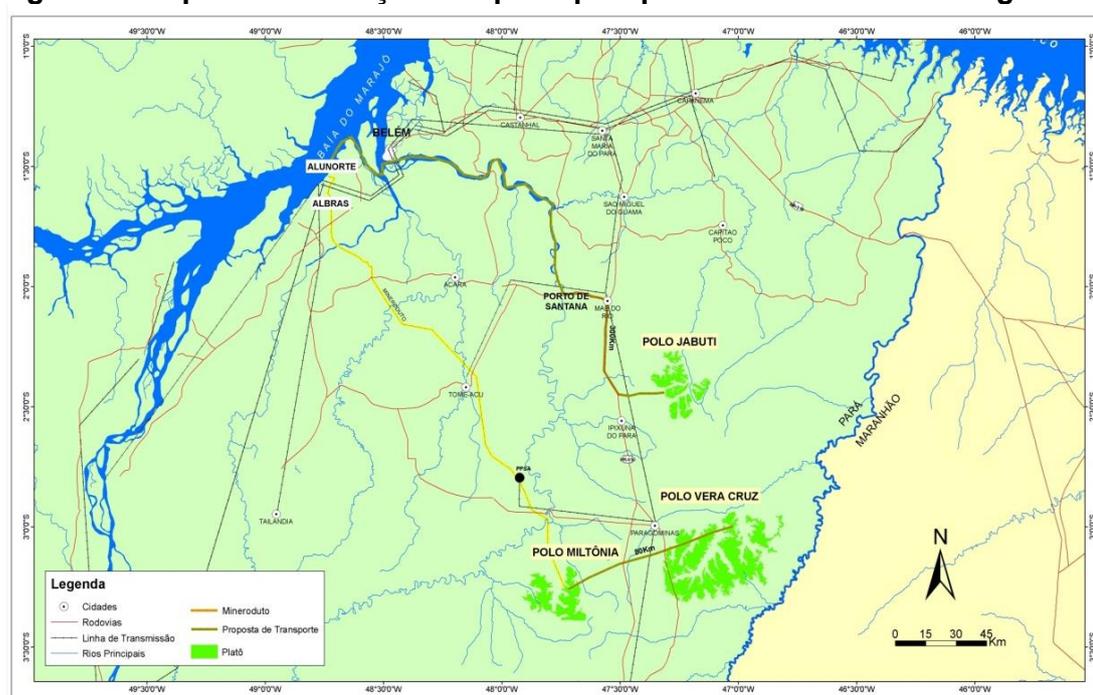
Segundo Mendes *et al.* (2008) ^[14], o processo de beneficiamento inclui uma sequência de operações de fragmentações e etapas de classificação para a remoção da argila, que é a principal fonte da sílica reativa. Assim, são realizados processos de desagregação e lavagem do minério britado.

Entende-se por lavagem (*washing*) de minérios a separação de minerais pelo arraste do mais fino pela água. No caso da lavagem de bauxitas, o objetivo principal é retirar a caulinita, constituinte mais fino, que encontra-se aglomerado ou aderido ao mineral de interesse gibbsita, o qual é o constituinte grosseiro. Nessas condições, desagregação compreende um estágio prévio, ou simultâneo à lavagem, empregada a fim de individualizar as micropartículas de argila e limpa-las das partículas grosseiras ^[16].

3.3 BAUXITAS DE PARAGOMINAS - MINA MILTÔNIA 3

A mina Miltônia 3 está localizada no município de Paragominas, nordeste do Estado do Pará, a 300 Km de Belém, capital do estado (Figura 2). A atividade de exploração dessa mina iniciou em 2007 pela Vale, e desde 2010 pertence a multinacional Norueguesa Norsk Hydro, que pretende em pouco tempo também colocar em operação outras minas da mesma região, a se saber: Miltônia 5, Vera Cruz e Jabuti (Figura 2).

Figura 2 - Mapa de localização dos principais platôs de bauxita de Paragominas



A lavra em Miltônia 3 é a céu aberto, empregando o método por tiras (strip mining), em que faixas regulares são escavadas de forma mecanizada sem o uso de explosivos (Figura 3A). A usina de beneficiamento, que está localizada na própria mina (Figura 3B) compreende: britagem, moagem semi-autógena (SAG), peneiramento e classificação em hidrociclones. A deslamagem para separação dos finos é realizada no undersize da peneira 12 mm, que fica logo depois do SAG, em hidrociclones com corte em 0,037 mm ^[17]. O overflow da deslamagem constitui o rejeito do processo de beneficiamento, que é disposto em lagoas de sedimentação localizadas na mesma área industrial (Figura 3C).

O transporte da bauxita beneficiada para a refinaria Hydro Alunorte em Barcarena é realizado por um mineroduto com percurso de 244 quilômetros (Figura 2, traço amarelo).

Figura 3 - Mineração Paragominas SA – Norsk Hydro: (A) Mina, (B) usina de beneficiamento e (C) Lagoas de sedimentação



Fonte: Google Earth.

Várias dessas bauxitas de Paragominas apresentam elevado conteúdo caulínico, e por isso muitas de suas variedades são classificadas como bauxitas com alta sílica reativa (BASR) ^[1]. A relação textural, intercrescimento gibbsita-caulinita, apresentada por elas, tem tornado difícil sua separação empregando os processos convencionais de desagregação e lavagem mencionados anteriormente. Muita gibbsita tem sido perdida no beneficiamento, resultando em um rejeito com altos teores de gibbsita e caulinita.

A geração desse rejeito tem causado alguns problemas ambientais, minimizados por não ser um rejeito tóxico, mas preocupante porque precisa que grandes áreas sejam desmatadas para a construção das imensas lagoas de sedimentação, mostradas na Figura 3C.

Pelo alto índice pluviométrico da região Amazônica e pelo fato do rejeito possuir uma granulometria muito fina de difícil sedimentação. Isso tem dificultado a recuperação florestal da área (Figura 4).

Figura 4 - Detalhe das lagoas de sedimentação da Norsk Hydro



Fonte: Autora.

3.4 ZEÓLITAS

A primeira zeólita foi descoberta, em 1756, por um mineralogista sueco chamado Axel Fredrick Cronsted. Tratava-se da zeólita estilbita. O termo zeólita se deu ao efeito observado no material quando aquecido: a água adsorvida nos seus microporos era liberada na forma de vapor, e em função da alta porosidade provocava muito borbulhamento. A palavra é de origem grega e significa pedra que ferve (*em grego: zéo= ferver e lithos = pedra*)^[18].

Em 1862, St Clair Deville realizou a primeira síntese de zeólita, onde obteve-se a levinita, sintetizada a partir de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio em tubo de vidro a 170 °C. Porém, só foi possível utilizar técnicas de caracterização de Difração de Raio-X em 1951 por Barrer, onde sintetizou pela primeira vez a zeólita analcina. No entanto, somente em 1925 as características de adsorção das zeólitas do tipo chabazita foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, quando observou-se que a zeólitas adsorvia moléculas orgânicas menores seletivamente e excluía as maiores, surgindo dessa forma o termo "peneira molecular"^[2].

As zeólitas são formadas por alteração hidrotérmica. O termo hidrotérmico é utilizado em amplo sentido e inclui a cristalização desses materiais a partir de sistemas aquosos que contenha os componentes físicos químicos necessários em altas temperaturas ^[19].

As primeiras sínteses em laboratório eram realizadas em altas temperaturas e pressão, que duravam muitos meses, com o objetivo de imitar condições naturais de síntese. Algum tempo depois passaram a utilizar materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em pouco tempo ^[19].

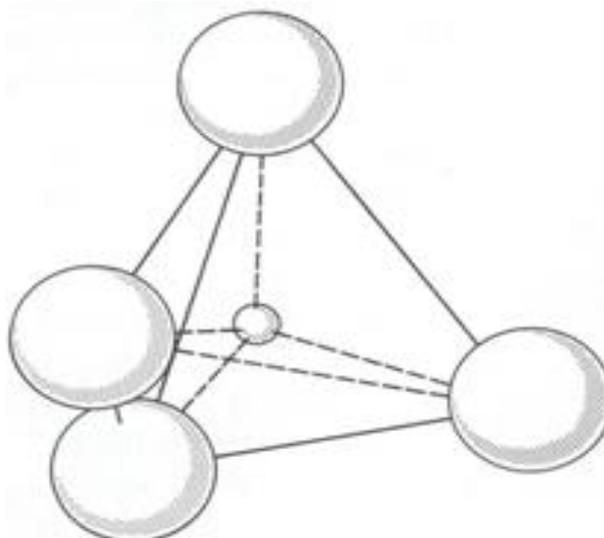
A partir de 1950 com a descoberta de vários depósitos de zeólitas e conhecendo as potencialidades deste material microporoso no uso industrial iniciaram as suas primeiras aplicações. Assim, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como as faujasitas (zeólitas X e Y), que no ano de 1962 foram introduzidas em escala industrial, no craqueamento catalítico em leito fluidizado (*fluid catalytic cracking* FCC) de destilados de petróleo bruto, considerado um dos processos químicos mais importantes do mundo ^[18].

3.4.1 Definição, Estrutura e Formação das Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos que são estruturados em redes cristalinas tridimensionais. São materiais microporosos de ampla utilidade industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes ^[19].

As zeólitas são sólidos com porosidade definida, sendo capazes de diferenciar moléculas por suas dimensões e geometria. De acordo com a IUPAC, zeólitas apresentam poros com abertura de até 20 Å e podem ser classificadas como um material microporoso. Ainda segundo a IUPAC, além dos microporosos ($d < 20 \text{ \AA}$), existem outras duas classes que podem ser classificadas de acordo com tamanho do diâmetro do poro, como os mesoporosos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) e os macroporosos ($d > 500 \text{ \AA}$).

Sua estrutura é formada por redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) coordenados por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica (Figura 5).

Figura 5 - Tetraedro de Si e Al

Fonte: [21].

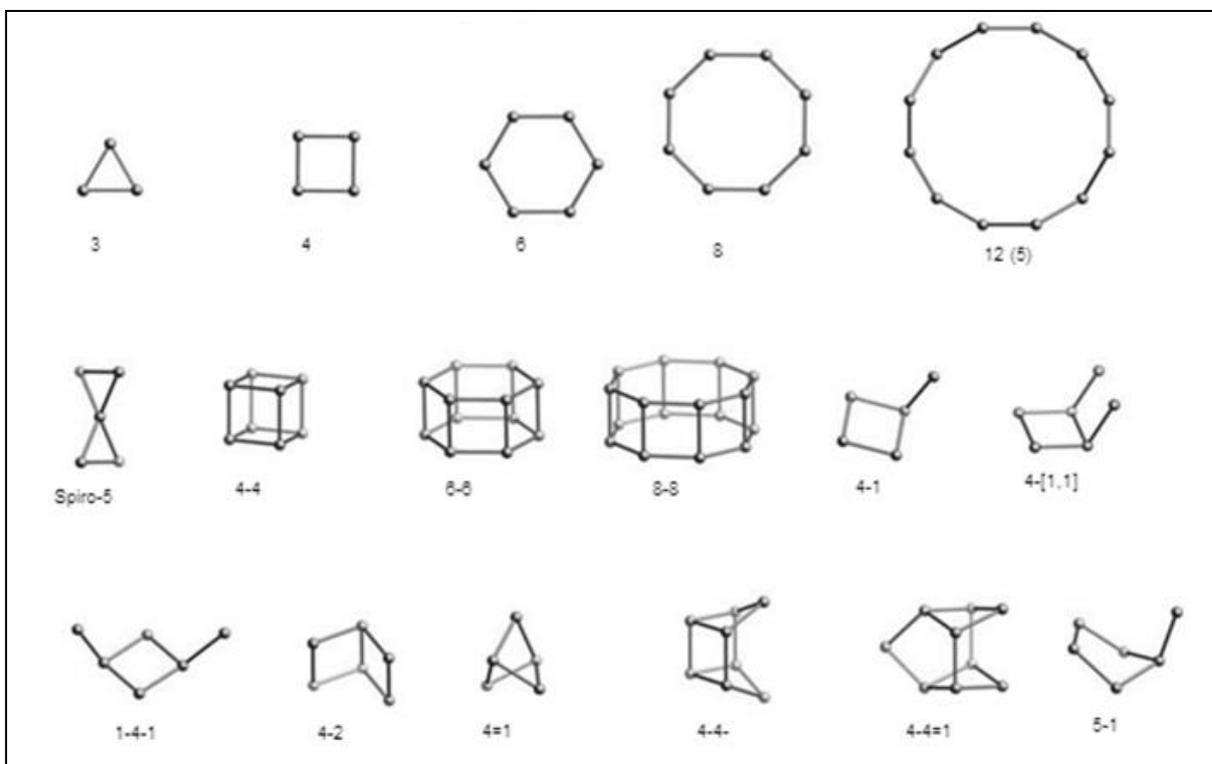
Quando os tetraedros, unidades primárias de construção, ligam-se entre si pelo compartilhamento de oxigênio, formam as unidades de construção secundária com até 16 átomos T, resultando em anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), como mostra a Figura 6 [22]. Dessa forma, a estrutura das zeólitas podem ser classificadas em 7 grupos, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Grupos estruturais das Zeólitas.

GRUPO	UNIDADE DE CONSTRUÇÃO SECUNDÁRIA	ZEÓLITA
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4-1 T_5O_{10}	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5-1 T_8O_{16}	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4-4-1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Stilbita

Fonte: [21, 22].

Figura 6 - Unidades de construção secundária

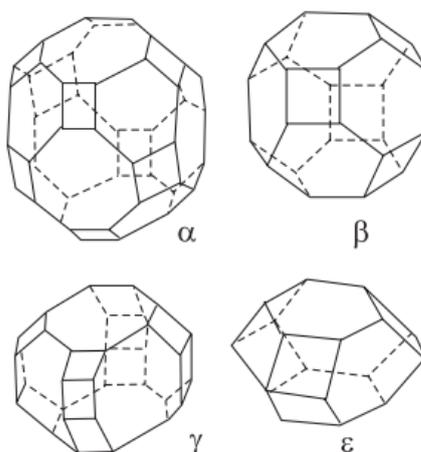


Fonte: [22].

As unidades secundárias de construção agrupam-se em poliedros, os quais também são conhecidos como cavidades, são elas: α -cavidade, β -cavidade ou cavidade sodalita, γ – cavidade ou cavidade gmelinita e ε - cavidade ou cavidade cancrinita (Figura 7), as quais referem-se as primeiras zeólitas conhecidas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades ^[21].

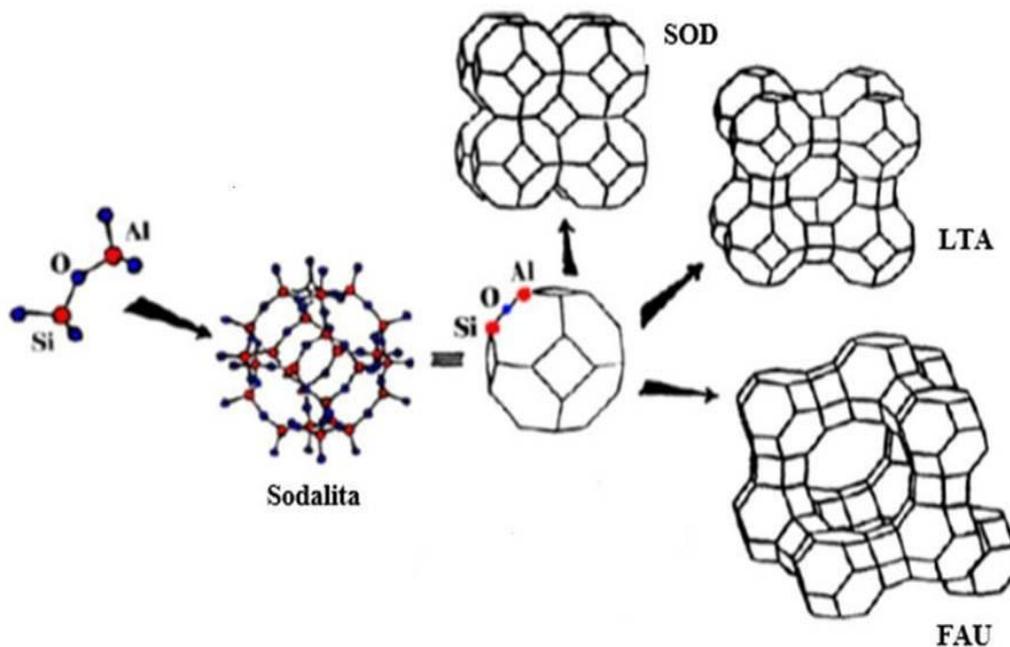
A formação das zeólitas inicia-se com união dos arranjos tridimensionais de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4), ao quais se unem pelo compartilhamento de oxigênio situados nos vértices, formando as subunidades – unidades de construção secundária - resultando em superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares, característicos de certas estruturas zeolíticas. Na figura 8 pode-se observar que uma mesma subunidade, no caso a cavidade sodalita ou também conhecida como β -cavidade pode se unir de formas diferentes, resultando em estruturas zeolíticas comuns.

Figura 7 - Grupos poliedros



Fonte: [18].

Figura 8 - Sequência de formação de zeólitas



Fonte: [22].

A fórmula química por célula unitária pode ser expressa pela seguinte fórmula $M_x/n [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m H_2O$, onde M é o cátion de valência n, m é o número de moléculas de água, $x + y =$ número de tetraedros por célula unitária, e a razão x/y , dependendo da estrutura da zeólita tem valor que varia de 1-5 ^[23].

Segundo (IUPAC) as zeólitas são classificadas utilizando um código de três letras, baseado somente na estrutura, independente da composição química, como por exemplo a zeólita A = LTA, faujasita = FAU, sodalita = SOD. De acordo com seu

tamanho os microporos das zeólitas possuem a seguinte classificação: poros pequenos ($<4\text{\AA}$), médios (4-6 \AA), grandes (6 a 8 \AA) ou supergrandes ($>8\text{\AA}$)^[23].

3.4.2 Zeólitas Sintéticas

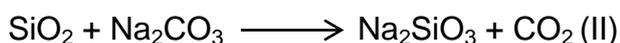
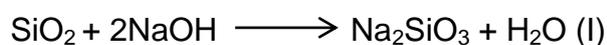
As zeólitas sintéticas apresentam diversas vantagens em relação as naturais em várias aplicações industriais. Devido a sua uniformidade na composição e elevada pureza elas são mais adequadas para pesquisas e aplicações.

Essas zeólitas são preparadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Variando a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas distintas^[22].

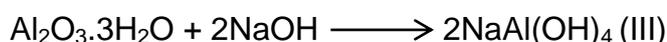
Existem basicamente dois processos de síntese para a produção de zeólitas são eles: processo hidrogel e a cristalização a partir de caulim calcinado.

3.4.3 Métodos de Síntese do Tipo Hidrogel

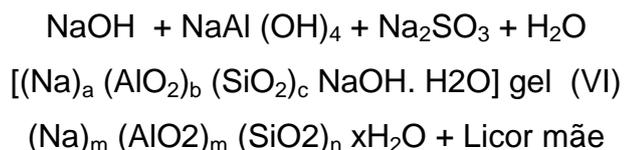
Segundo LUZ (1994) as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminosilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (reação I), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação II):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio (reação III):



A reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese, estão descritas abaixo. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.

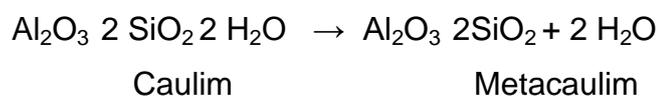


Os principais fatores que podem influenciar na estrutura de formação das zeólitas são as seguintes: temperatura, tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura reacional e tipo de cátion presente.

3.4.4 Métodos de Síntese a Partir de Argilomineral

A síntese de zeólitas utilizando fontes naturais de silício e alumínio tem se mostrado uma boa alternativa econômica e devido a isso tem sido realizados vários estudos neste sentido. Assim, além de géis aluminossilicatos, zeólitas também são produzidas a partir de argilominerais, nos quais o caulim tem sido o mais utilizado.

O caulim é uma matéria prima ideal, por ser constituído basicamente por caulinita, fonte de Al e Si para se produzir zeólitas. A síntese de zeólitas a partir de caulim consiste basicamente em duas etapas: ativação do caulim para sua desidroxilação e transformação em metacaulim e reação hidrotérmica metacaulim em solução alcali. Assim, para ativar a argila, de modo a possibilitar o processo de síntese geralmente é necessário converter o caulim em metacaulim (calcinação) em temperaturas que variam entre 450°C e 900°C (esquemático na reação abaixo), para total rompimento da estrutura cristalina e formação de um produto totalmente amorfo ^[24].



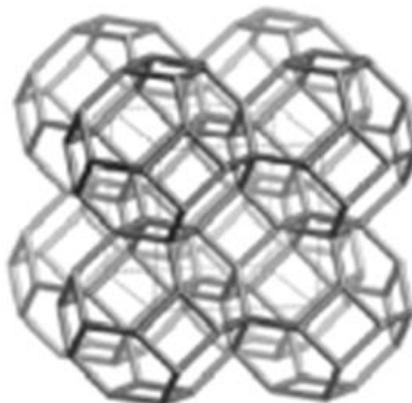
Esse material amorfo geralmente é tratado com soluções aquosas de hidróxido de sódio em temperaturas adequadas, próximas de 100°C. O tipo de zeólita formada depende da composição da mistura reacional, e se o caulim não for calcinado e for submetido á reação com hidróxido de sódio, o produto formado será um feldspatóide ou Hidroxisodalita ^[24]. Dessa forma, tem sido relatados vários trabalhos que utilizam o caulim como matéria – prima natural para sintetizar zeólitas.

3.4.5 Zeólita Sodalita

Desde 1930, a sodalita com a composição química $\text{Na}_8[\text{Al}[\text{SiO}_4]_6\text{Cl}_2]$ vem sendo produzida em diferentes processos de síntese e com uma variedade de composição diferente. A fórmula geral para esse material é $\text{M}_m[\text{TO}_2]_t \text{X}_x$, onde T é o átomo da unidade principal (Si,Al,Gr,Ga e B), X é o átomo da unidade secundária (Cl, Br, OH, H₂O, etc.) e M é um átomo alcalino ou alcalino terroso ^[22].

Segundo KHAJAVI et al., (2007) ^[25] sua estrutura consiste na união das subunidades sodalita, que formam cavidades e canais interconectados, em que as entradas e saídas são controladas por anéis formados a partir de seis membros tetraédricos, com diâmetro cinético de abertura 2,65 Å (Figura 9). A princípio, somente moléculas muito pequenas, tais como hélio (2,6 Å), amônia (2,5 Å) e água (2,65 Å), podem acessar e entrar nos canais e cavidades, o que faz da sodalita uma candidata em ideal para separação de moléculas pequenas.

Figura 9 - Estrutura sodalita



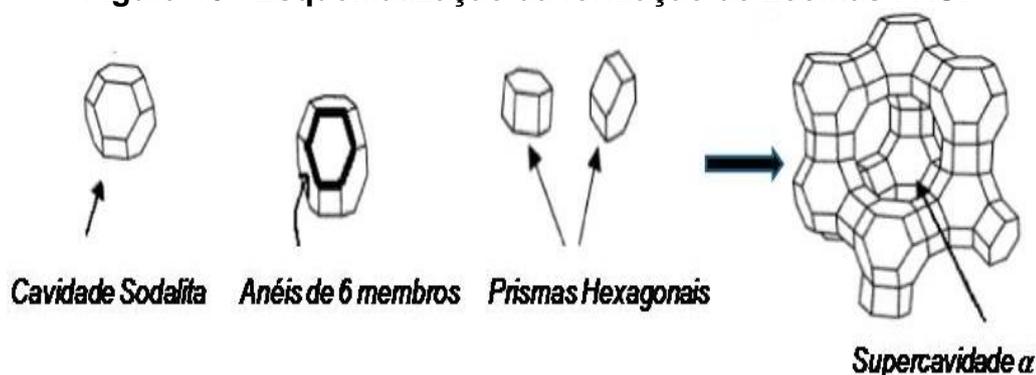
Fonte: [2].

De acordo com interação entre os átomos principais e os secundários, é possível obter sodalitas com diferentes características químicas as quais podem pertencer à categoria de Feldspatoids, Clathrates ou zeólitas [26].

3.4.6 Zeólita Faujasita

Zeólitas Faujasitas são também conhecidas como zeólita X e zeólita Y, as quais são estruturalmente idênticas, porém apresentam relação Si/Al intrarecticular diferentes. Quando esta relação encontra-se na faixa de 1,0 e 1,5, é chamada de zeólita X, já com uma relação Si/Al acima de 1,5 é chamada zeólita Y. Sua unidade de construção também é uma cavidade sodalita (ou β), assim como a Zeólita A, porém estas cavidades são ligadas de formas diferentes, pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros. Com relação a unidades secundárias de construção existem 4 possibilidades: anéis 6-6, ou 6-2 ou anel simples de 6 membros ou anel de 4. Pertencem à simetria espacial $Fd\bar{3}m$ de uma rede cúbica, ou seja, possuem face centrada, sendo $a = 11,9 \text{ \AA}$, com todos os átomos T idênticos [27]. Assim, a estrutura cristalina da Zeólita Faujasita, é formada basicamente pela associação de octaedros truncados (cavidade sodalita), ligados entre si por meio de prismas hexagonais, resultando na formação de grandes cavidades denominadas supercavidade α (Figura 10), apresentando diâmetro interno de $11,8 \text{ \AA}$, podendo encontrar também $12,4 \text{ \AA}$, formando entre as células unitárias um sistema tridimensional de canais. A comunicação é feita por meio de anéis de 12 átomos de oxigênio, com diâmetro de $7,4 \text{ \AA}$ [27].

Figura 10 - Esquemática da formação de Zeólitas FAU.



Fonte: [19].

As zeólitas faujasitas tem sido amplamente estudada por possuírem alta estabilidade térmica, grande abertura dos poros com uma estrutura rígida o que permite a passagem de compostos maiores ^[27]. Devido essas propriedades, as principais aplicações desses materiais estão associados ao mercado de catálise, sendo muito eficaz sua utilização em processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de diversos hidrocarbonetos, como na fabricação de gasolina a partir de óleo cru ^[28].

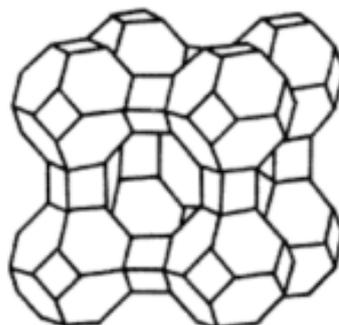
3.4.7 Zeólita A

A zeólita A foi sintetizada pela primeira vez em 1956 por Breck e Reed, a qual geralmente é sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica e diâmetro efetivo do poro de aproximadamente 4Å, apresentando baixa relação Si/Al (= 1) sua fórmula óxida é representada por $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 2 \text{SiO}_2 4,5 \text{H}_2\text{O}$ e alta capacidade de troca de cátion ^[21].

Dependendo da forma do íon trocável (K, Na e Ca), a zeólita A pode apresentar poros com tamanhos de 3, 4 e 5 Å. Devido a isso essa classe de zeólitas é especialmente atrativa em suas aplicações por possuir poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon ^[29].

A unidade de construção secundária é uma cavidade- β , também conhecida como cavidade sodalita, com 24 átomos T, seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6. As cavidades sodalita são unidas por anéis de 4, formando uma estrutura cúbica. A estrutura resulta em uma supercavidade com 11,4 Å, cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros (aproximadamente) esféricos com oito oxigênios de 4,1 Å ^[29] (Figura 11).

Figura 11 - Zeólita A



Fonte: [23].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os ensaios de sínteses foram realizados nos laboratórios de Química e Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia de Materiais (FEMAT), da Universidade Federal do Pará (UFPA), Campus de Marabá (CAMAR). As análises para a caracterização das matérias-primas, assim como dos produtos, foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (IG) da UFPA.

4.1 MATERIAIS

Como fonte de silício e alumínio foi utilizado um rejeito gibbsítico-caulinítico proveniente da Mineração Paragominas SA - Norsk Hydro.

Como fonte de silício adicional foi utilizada as microssílicas AEROSIL® e SILMIX®.

Vale ressaltar que a microssílica SILMIX® é um subproduto da produção de silício metálico da empresa Dow Corning Metais do Pará, a qual forneceu o material para esse trabalho.

A fonte de sódio usada foi um hidróxido de sódio P. A da marca Vetec Casa Fina Ind. Com. Ltda.

4.2 PREPARAÇÃO DO REJEITO GIBBSÍTICO-CAULINÍTICO

Uma quantidade de 10 kg de rejeito foi homogeneizada pelo método de revolvimento da amostra sobre um papel rolado manualmente, seguido de montagem de pilha alongada, de onde foi amostrada uma quantidade de 200 g para os ensaios de síntese (Figura 12). A desagregação e homogeneização do rejeito foram realizadas por pulverização manual em almofariz e peneiramento de todo o material em malha 65 # (0,21 mm).

Vale ressaltar que a granulometria do rejeito encontra-se abaixo de 37 μm , pois esse é o corte utilizado no beneficiamento para separação dos finos.

Figura 12 - Homogeneização e amostragem do rejeito



Fonte: Autora.

Cerca de 60 g do rejeito foi submetido a tratamento térmico em mufla à 700°C por 2 horas para ser comparado ao material sem tratamento térmico nos testes de síntese.

4.3 PROCESSO DE SÍNTESE

Todos os ensaios foram realizados em autoclaves de aço inoxidável revestidas de teflon com capacidade de 50 ml (Figura 13).

As seguintes condições foram constantes: a) volume de solução NaOH (5 M), 33 mL; b) temperatura de 100 °C sob pressão autógena e c) tempo de reação, 20 h.

Figura 13 - Autoclave de aço inoxidável utilizada nos processos de síntese



Fonte: Autora.

As seguintes variáveis foram estudadas: a) condição do rejeito, sem pré-tratamento térmico e com pré-tratamento térmico (calcinação a 700 °C por 2 h); b)

acréscimo de microssílica amorfa no meio reacional, 1,75 g e 3,5 g; e c) tipo de microssílica amorfa, AEROSIL® e SILMIX®.

Ressalta-se que as quantidades apresentadas no item (b) foram estimadas para reagirem com o alumínio proveniente da gibbsita e produzirem zeólita A para a qual foi adotada a fórmula química apresentada por Maia (2007). O valor de 1,75 g corresponde ao estequiométrico e 3,5 g 100 % em excesso.

Uma quantidade de 3,7 g do rejeito gibbsítico-caulinítico tal qual (RGC) e igualmente do rejeito calcinado (RGCC) foi misturada em cada um dos dez ensaios realizados a 33 mL de solução NaOH (5M). O resumo dos experimentos está apresentado na Tabela 2, assim como, o código adotado para cada um dos produtos.

Tabela 2 - Resumo dos experimentos e códigos dos produtos

Produtos	AEROSIL® (g)	SILMIX® (g)
ZRGC	-	-
ZRGCC	-	-
ZRGC-1,75 A	1,75	-
ZRGC-3,5 A	3,5	-
ZRGC-1,75 S	-	1,75
ZRGC-3,5 S	-	3,5
ZRGCC-1,75 A	1,75	-
ZRGCC-3,5 A	3,5	-
ZRGCC-1,75 S	-	1,75
ZRGCC-3,5 S	-	3,5

Fonte: Autora.

Após o tempo de reação, as autoclaves foram resfriadas em água corrente até a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o produto sólido lavado com água destilada até o pH ~ 7 e depois secos em estufa a 105 °C por 24 h.

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

O espectrômetro utilizado foi WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo

nível de potência 2,4 KW e amostra de pastilha fundida (1 g de amostra + 6 g de fundente - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000 °C por 10 min.

As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical.

4.4.2 Difratomia de Raios X (DRX)

As análises foram realizadas em difratômetro de raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubos de raios X cerâmico e anodos de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$). As condições instrumentais utilizadas foram varredura de 5° a 100° em 2θ ; voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo: 0,02° em 2θ e 60 s o tempo/passo; fenda divergente de 1/8° e anti- espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

A quantificação mineralógica pelo método de Rietveld foi realizada com o software FULLPROF, usando o padrão LaB_6 NIST/SRM 660b para determinar a resolução instrumental, quartzo como padrão interno (80/20 proporção amostra/quartzo) e o modelo *hkl* calibrado de caulinita produzido por Paz *et al.* (2012). O tempo total da coleta foi de 27 min para um tempo/passo de 60 s, fenda divergente de 1/4° e anti- espalhamento de 1/2° com máscara de 15 mm e demais condições como descritas anteriormente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

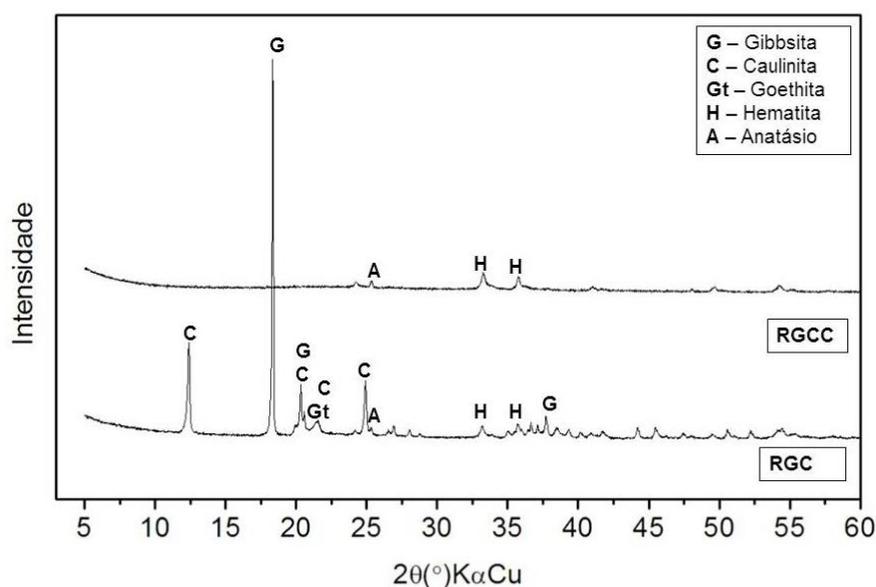
5.1 REJEITO GIBBSÍTICO-CAULÍNÍTICO, AEROSIL® E SILMIX®

Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas do rejeito gibbsítico-caulínítico tal qual (RGC) e calcinado (RGCC). No material RGC, gibbsita e caulinita são os minerais principais com valor médio ($n = 3$) de 47,92 % \pm 0,23 de gibbsita e 32,27 % \pm 0,85 de caulinita, outros minerais presentes como hematita, anatásio e goethita, além de possíveis fases não detectadas e/ou material amorfo, somam 19,81 % \pm 0,99.

Já no RGCC, os padrões difratométricos de gibbsita e caulinita desapareceram, mostrando que a condição de temperatura e tempo de calcinação adotada foi satisfatória para destruir o ordenamento estrutural desses minerais, transformando-os em uma fase amorfa. Essa nova condição do material de partida pode levar à formação de zeólita(s) diferente(s) da(s) obtida(s) com o material tal qual.

Os padrões difratométricos dos minerais anatásio e hematita permaneceram no RGCC, mostrando que tal condição de calcinação não destrói a estrutura cristalina dos mesmos.

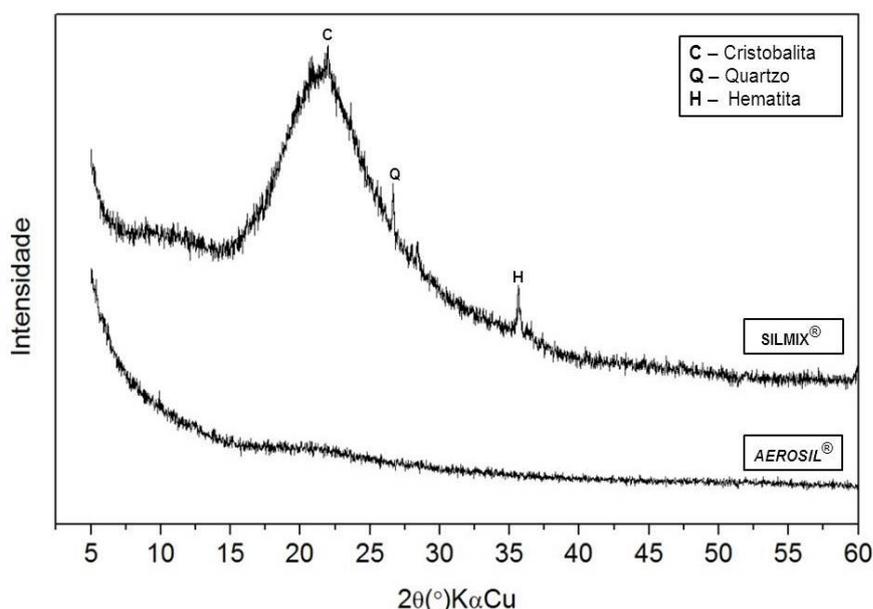
Figura 14 - Difratogramas do rejeito gibbsítico-caulínítico tal qual (RGC) e calcinado (RGCC)



Fonte: Autora.

Na Figura 15 têm-se os difratogramas da microsilica AEROSIL® e da SILMIX®. Ambos são materiais de sílica amorfa, cada qual com suas peculiaridades, em função do próprio processo de produção, que levam a efeitos diferentes do espalhamento de Raios-X. Enquanto o material AEROSIL® apresenta um "difratograma" com total ausência de ordenamento estrutural e impurezas cristalinas, o material SILMIX® apresenta uma região (15 - 35°) que indica certo grau de ordenamento dos tetraedros de SiO₂, além da presença dos minerais quartzo, cristobalita e hematita.

Figura 15 - Difratogramas dos materiais AEROSIL® e SILMIX®



Fonte: Autora.

A Tabela 3 apresenta a composição química dos materiais RGC, RGCC, AEROSIL® e SILMIX®. Tem-se que o RGC possui como constituintes principais SiO₂ e Al₂O₃, que somam ~ 64 %. Esses são os elementos de interesse para as sínteses de zeólitas e estão relacionados aos minerais gibbsita e caulinita. A diferença entre a composição química do RGC e RGCC está no valor de P.F., que é menor em RGCC em função da desidroxilação da caulinita e da gibbsita, que tornam-se amorfas na temperatura de calcinação empregada, como revelado pela difratometria. A razão Si/Al de 0,36 em ambos, mostra que esses elementos se mantêm constantes. E que a quantidade de alumínio é mais que o dobro da quantidade de silício, o que confirma o resultado da quantificação mineralógica que revelou presença de 48 % de gibbsita e 32 % de caulinita no rejeito.

O teor de Fe_2O_3 está relacionado à presença dos minerais hematita e goethita (exceto em RGCC em que toda goethita sofre desidroxilação e transforma-se em hematita), podendo também estar em alguma fase amorfa. O teor de TiO_2 está relacionado ao mineral anatásio e o valor de P.F. compreende as OH^- dos minerais gibbsita, caulinita e goethita.

Observa-se também na Tabela 3 que as duas fontes de sílcio tem como constituinte predominante SiO_2 , porém a microssílica AEROSIL® apresenta uma quantidade 2,87 % a mais de Al_2O_3 em relação a SILMIX®.

Tabela 3 - Composição química das fontes de Si e Al (% massa)

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	P. F	Si/Al
RGC	18,51	45,16	1,71	12,44	-	22,05	0,36
RGCC	21,82	53,18	2,05	14,02	-	8,93	0,36
AEROSIL®	96,04	3,35	-	-	-	-	25,32
SILMIX®	97,69	0,48	-	0,11	0,21	-	182,36

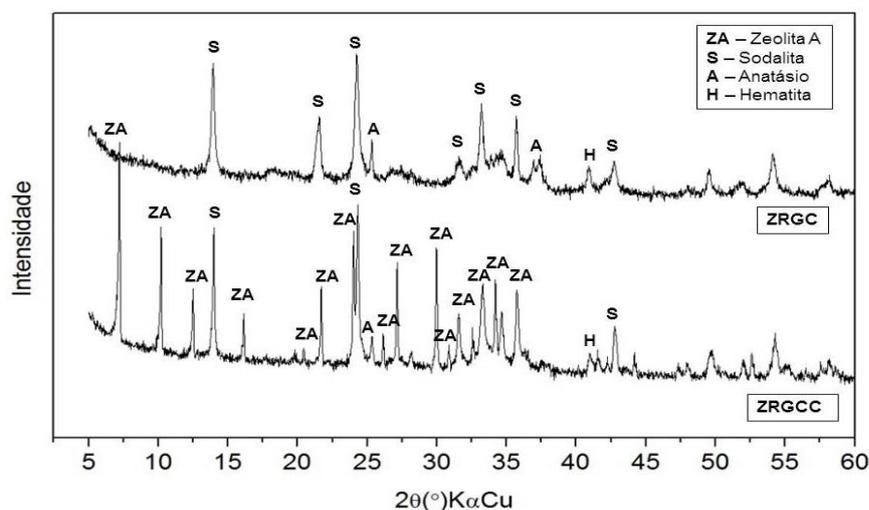
P.F.: Perda ao Fogo; (-): abaixo do limite de detecção.

Fonte: Autora.

5.2 PRODUTOS

Os padrões difratométricos dos produtos zeolíticos ZRGC e ZRGCC, aqueles sem acréscimo de sílica, estão na Figura 16. Enquanto que partindo do RGC, somente zeólita sodalita foi formada, partindo do RGCC obteve-se uma mistura de zeólitas A e sodalita.

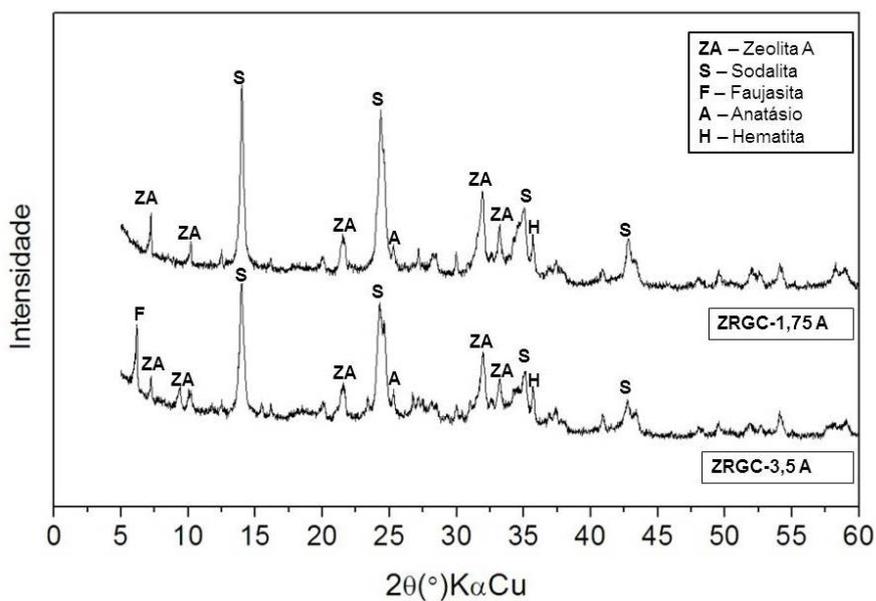
Figura 16 - Difratogramas dos produtos ZRGC e ZRGCC



Fonte: Autora.

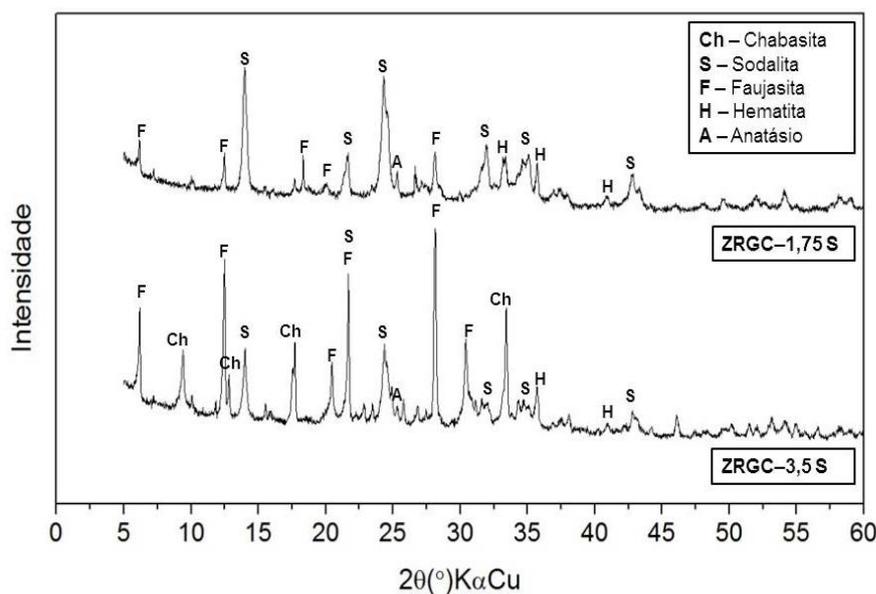
Os difratogramas dos produtos derivados do rejeito tal qual com acréscimo de sílica estão apresentados nas Figuras 17 e 18. Os resultados revelaram que, diferentemente do produto ZRGC, todos os outros com acréscimo de sílica tiveram a formação de outras zeólitas, além da sodalita, que foi a única zeólita formada no ZRGC.

Figura 17 - Difratogramas dos produtos ZRGC-1,75 A e ZRGC-3,5 A



Fonte: Autora

Figura 18 - Difratogramas dos produtos ZRGC-1,75 S e ZRGC-3,5 S

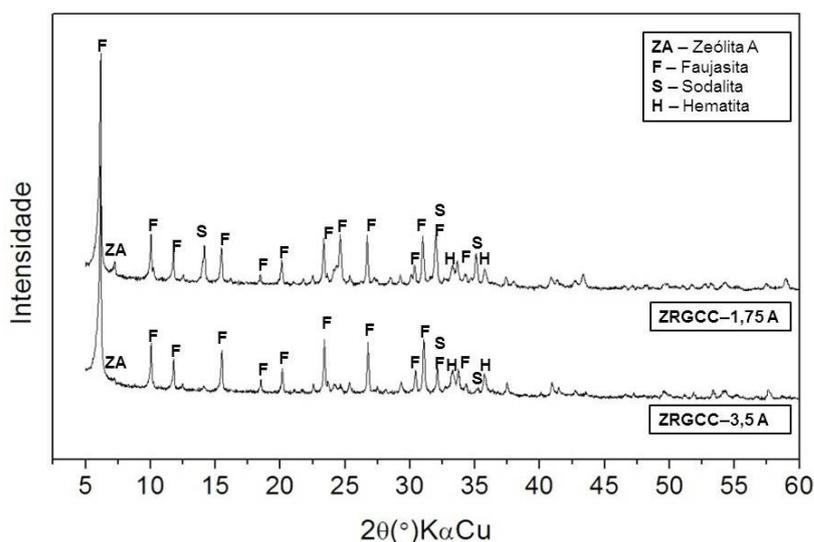


Fonte: Autora

No produto ZRGC-1,75 A, teve-se a formação de sodalita e zeólita A; no produto ZRGC-3,5 A, sodalita, zeólita A e faujasita; enquanto que nos mesmos equivalentes com SILMIX® teve-se, no produto ZRGC-1,75 S, sodalita e faujasita e no ZRGC-3,5 S, chabasita, faujasita e sodalita.

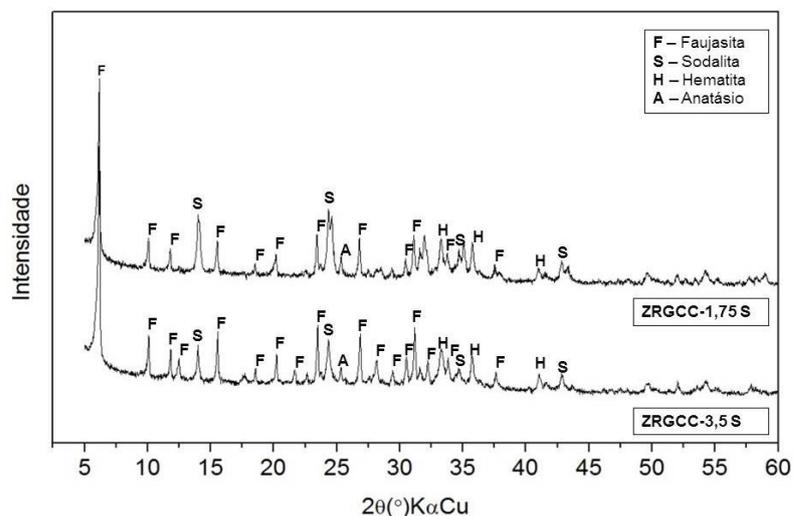
Nas Figuras 19 e 20, têm-se os difratogramas dos produtos derivados do rejeito calcinado com acréscimo de sílica. Nesses, a faujasita foi à fase principal, sendo que a única diferença detectada com relação ao tipo de sílica adicional foi à presença de zeólita A no produto derivado do AEROSIL®, com maior quantidade na estequiometria com 1,75 g, e ausente no produto derivado do SILMIX®.

Figura 19 - Difratogramas dos produtos ZRGCC-1,75 A e ZRGCC-3,5 A



Fonte: Autora.

Figura 20 - Difratogramas dos produtos ZRGCC-1,75 S e ZRGCC-3,5 S



Fonte: Autora.

A composição química dos produtos está apresentada na Tabela 4. A razão Si/Al para todos os produtos foram superiores a razão 0,36 apresentada pelo rejeito, o que confirma a formação de zeólitas já detectadas pela difratometria. Os teores de mais de 10 % de Na₂O em todos os produtos também confirmam a produção de zeólitas.

A razão Si/Al do produto ZRGC-3,5 S foi a maior entre todas e maior do que o seu equivalente com a outra fonte de sílica adicional (ZRGC-3,5 A). Isso deve-se a formação de chabasita quando adicionou-se 3,5 g de SILMIX®, o que não aconteceu com adição da mesma quantidade de AEROSIL®.

Os teores de Fe₂O₃ e TiO₂, revelam que o acréscimo de sílica faz-se necessário para que haja um maior rendimento de zeólitas, pois uma vez inertes nos processos de síntese, quanto menor seu teor maior a quantidade de zeólitas formadas.

Os produtos ZRGC e ZRGCC apresentaram os maiores teores de Fe₂O₃ e TiO₂ em relação aos demais produtos, isso significa baixo rendimento de zeólitas quando não se acrescenta sílica. Esse resultado revelou o desperdício de grande parte do alumínio proveniente da gibbsita, o qual foi lixiviado. Mas foi aproveitado, pelo menos parte dele, nos demais produtos.

Finalmente, comparando a composição química dos produtos ZRGC e ZRGCC, pode-se dizer que uma parte (ou toda) da alumina proveniente da desidroxilação da gibbsita, aquela contida no RGCC, não foi lixiviada. Isso é dito em função da razão Si/Al e dos teores de Fe₂O₃ e TiO₂ comparados entre os dois produtos. Quando se tem um aumento da razão Si/Al, ou Si aumenta ou Al diminui. Nesse caso, a diminuição de Al, e conseqüentemente aumento de Si/Al, se dá pela lixiviação.

Tabela 4 - Composição química dos produtos (% massa)

Produtos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P. F	Si/Al
ZRGC	24,96	25,86	2,85	20,62	13,23	12,47	0,85
ZRGCC	21,86	36,94	2,23	15,58	11,49	11,87	0,52
ZRGC-1,75 A	32,08	27,53	1,32	8,60	18,16	12,31	1,03
ZRGC-3,5 A	34,21	25,66	0,98	7,04	17,31	14,80	1,18
ZRGC-1,75 S	26,70	35,31	1,28	9,46	12,01	15,02	0,67
ZRGC-3,5 S	36,94	23,31	0,79	5,51	14,65	18,40	1,40
ZRGCC-1,75 A	28,68	30,86	1,06	7,82	14,80	16,78	0,82
ZRGCC-3,5 A	26,48	34,94	1,23	7,90	11,43	18,02	0,67
ZRGCC-1,75 S	33,58	27,43	1,01	7,32	17,73	12,69	1,08
ZRGCC-3,5 S	28,44	34,16	1,14	8,38	10,68	16,72	0,73

Fonte: Autora

6 CONCLUSÕES

O rejeito mineral do beneficiamento de bauxitas de Paragominas-PA é constituído por 80 % dos minerais gibbsita e caulinita. Isso o torna um material promissor como fonte de silício e alumínio na produção de zeólitas.

A calcinação do rejeito a 700 °C por 2 h garantiu a destruição dos minerais gibbsita e caulinita, os quais passaram a compor um material amorfo, que desfavoreceu a formação de sodalita e favoreceu a formação das outras zeólitas. O que é bom! Mas também desfavoreceu a dissolução da alumina, o que ainda não se sabe se é bom ou ruim.

A adição de mais sílica foi importante para que houvesse maior produção de zeólitas, em função do aproveitamento do alumínio constituinte da gibbsita.

As duas fontes de microssílica testadas, AEROSIL® e SILMIX®, responderam positivamente quanto à produção de zeólitas nas condições estudadas, mas somente com SILMIX® foi possível formar chabasita.

Um produto com predominância de faujasita e pouca sodalita foi obtido partindo-se do rejeito calcinado e SILMIX®.

Pelas características dos produtos zeolíticos obtidos, presença de impurezas minerais não tóxicas, esses podem ser testados em diversas aplicações que não exigem zeólitas puras ou ultrapuras, como na agricultura e em tratamento de efluentes industriais e domésticos, dentre muitos outros.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar outras proporções rejeito/microsilica, assim como, outras temperaturas e tempo.
- Fazer um estudo mais detalhado das melhores condições de aproveitamento do Alumínio proveniente da gibbsita.

REFERÊNCIAS

- [1] Kotschoubey, B.; Calaf, J.M.C.; Lobato, A.C.C.; Leite, A.S; Azevedo, C.H.D.; **Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da província bauxitífera de Paragominas, noroeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará/oeste do Maranhão.** In: Caracterização em depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. Brasília: DNPM/CT/MINERAL/ADIMB, p. 691-776, 2005.
- [2] Braga, A. A. C.; Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- [3] Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A.; Neves, R. F.; Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.
- [4] Santos, T. A.; Biesenki, L.; Pergher, S. B. C.; Oliveira, R. M. P. B. **Síntese de zeólita A utilizando o caulim do nordeste do Pará;** Anais do 67º Congresso Internacional da ABM, Rio de Janeiro, Brasil, p. 1958-1968, 2012.
- [5] Saldanha, E.; **Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará . Belém, 2007.
- [6] Maia, A. A. B.; **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.
- [7] 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.
- [8] Hildebrando, E. A.; **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício de alumínio: aplicação como adsorvente.** Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.
- [9] Butt, C. R. M.; Morris, R. C. Ore-Forming Processes Related to Lateritic Weathering. **Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology 100th Anniversary Volume 2**, pp. 681–722, 2005.
- [10] Santos, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1989, vol. 1.
- [11] Flores, J. C. C.; Damasceno, E. C. **A bauxita e a indústria do alumínio.** São Paulo: EPUSP, 1998. 26p. BT/PMI/077.

- [12] Sampaio, J. A.; Andrade, M. C.; Dutra, A. J. B. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CTEM, 2005, p. 279 – 304.
- [13] Chaves, A. P, **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 2ª ed. São Paulo: Signus Editora, 2002. v. 1, p. 267.
- [14] Mendes, F. A.; Feitosa, F. E.; Sugden, D.; Delboni JR., H., Silva, A. O. Design, simulation and operation of the miltônia beneficiation circuit. In: **Internacional alumina quality workshop**, 8. Darwin, 2008
- [15] Silva, L., Paz, S., Angélica, R., & Neves, R. **Estudo cinético da formação de Sodalita a partir de um rejeito de caulim do Rio Jari – PA**, 2011.
- [16] Trajano, R.B. **Princípios de tratamento de minérios: operações unitárias e aparelhos**. Rio de Janeiro, p.62-63, 1966.
- [17] Paz, S.P.A.; Angélica, R.S.; Scheller, T. X-ray diffraction (XRD) studies of kaolinites to support mineralogical quantification of high silica bauxites from the Brazilian Amazon region. ICSOBA, BX 16 –T, 2012.
- [18] Maesen, T. **The zeolite scene An overview**. Studies surface Science and catalysis 168, pp. 1-12, 2007.
- [19] Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O. **Peneiras Moleculares; Selecionando as moléculas por seu tamanho**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, p. 25-34, Edição Especial, 2001.
- [20] Martins, L.; Cardoso, D. Aplicação Catalítica de Perneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas. **Química Nova**, v. 29 n. 2, pp. 358-364, 2006.
- [21] BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. A Wiley- Interscience publication, 1974.
- [22] Luz, A. L. Zeólitas: **Propriedades e Usos industriais**. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, n. 68, 1994.
- [23] Gianneto, P. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]; Editorial Innovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.
- [24] LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para o abrandamento de águas**. Dissertação de Mestrado apresentado para o Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
- [25] Khajavi, S.; Kapteijin, F.; Jansen, J. C.; Synthesis of thin defect-free hydroxyl sodalite membranes: New candidate for activated water permeation. **Journal of Membrane Science**, v.299, p. 63-72, 2007.
- [26] PAZ, S. P. A. **Influência dos ânions OH-, SO42-, CO32-,Cl- e NO3- na síntese de Zeólita A e Sodalita, a partir de rejeito caulínítico via processo hidrotermal**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para UNIVERSIDADE FEDERAL DO

PARÁ - UFPA, (Instituto de Tecnologia - Faculdade de Engenharia Química). Belém, 2008.

[27] Flanigen, E. M. **Em Introduction to Zeolite Science and Practice**; van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1991.

[28] BARRER, R. M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. Academic Press, 1978.

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