UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E ENGENHARIAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

EDILEIDE ALVES DOS SANTOS

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE MATERIAIS RESIDUAIS: CAULIM RESIDUAL, LAMA VERMELHA E CASCA DE ARROZ

MARABÁ
2016

EDILEIDE ALVES DOS SANTOS

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE MATERIAIS RESIDUAIS: CAULIM RESIDUAL, LAMA VERMELHA E CASCA DE ARROZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof°. Dr. Silvio Alex Pereira da Mota.

MARABÁ
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UNIFESSPA. CAMAR, Marabá, PA

Santos, Edileide Alves dos Santos
Estudo da obtenção de zeólitas a partir de materiais residuais: caulim residual, lama vermelha e casaca de arroz / Edileide Alves dos Santos; orientador, Silvio, Alex Pereira da Mota. — 2016.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Campus Universitário de Marabá, Instituto de Geociências e Engenharias, Faculdade de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Marabá, 2016.

1. Engenharia de materiais. 2. Zeólita. 3. Caulim. 4. Arroz – casca. 5. Lama vermelha. I. Mota, Alex Pereira da, orient. II. Título.

CDD: 23. ed.: 620.11

EDILEIDE ALVES DOS SANTOS

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE MATERIAIS RESIDUAIS: CAULIM RESIDUAL, LAMA VERMELHA E CASCA DE ARROZ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

DATA DA AVALIAÇÃO: 03 de maio de 2016.

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Eng. Silvio Alex Pereira da Mota
(FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Orientador)

_____

Prof Dr. Fabio Gonçalves da Silva

(**FEMAT – IGE – UNIFESSPA – Membro**)

_____

Dra. Eng. Andréia de Andrade Mancio
(Membro)

Dedico esse trabalho ao meu Deus pela sua infinita misericórdia e pela força nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me deu força e sabedoria, e pelo seu infinito amor por mim. Quando estive perdida o seu grande amor me achou. E a Jesus por materializar esse amor e ao Espirito Santo por me mostrar esse amor. Deus trino meu tudo.

A minha mãe que sempre esteve comigo, o seu amor e sua ajuda foi de grande importância. Ela é amiga, irmã, advogada, medica e a mulher mais linda do mundo. Por causa da distância estivemos longe, mais sempre suas orações estava comigo. Sei que ela é um presente de Deus em minha vida.

A minha tão amada irmã Ariadina. Sempre do meu lado, me incentivando nas jornadas que tive que encarar e nunca me deixou sozinha. A suas críticas são inevitáveis, mais sei que ela faz isso por amor.

A meu irmão Edivan Júnior que aprendo a amar a cada dia mais. Por mais que ele as vezes ele ficasse chateado comigo, sempre me ajudou.

A meu pai Edivan que acordou mais cedo para mim acorda mais tarde. Que Deus te abençoe e te guarda para sempre meu pai.

Ao meu tio Josiel e minha tia Luciane que me ajudaram quando mais precisei. Que Deus continue abençoando vocês. E a meus primos que me ajudaram muito e são pessoas maravilhosas, obrigado Luarlla e Luian. Amo essa família que o senhor abençoe e guarde vocês sempre.

A Gessica minha amiga e parceira de todas as horas. Não tenho palavras para descrever o quanto sou feliz por sua amizade. Nossa amizade já teve altos e baixos, mais com a ajuda de Deus nossa ela prevaleceu. Quero ser sua amiga para sempre.

O grupo das Magnatas, aquele em que faço parte, obrigado meninas, vocês me ajudaram muito nessa caminhada. Luanda, Lorena e Amanda vocês vão sempre ficar no meu coração.

Ao grupo da Nata, aquele em que não faço parte, obrigado por tudo, vou sempre lembrar nossos momentos felizes, dos tristes,das indiretas e das diretas. Obrigado por tudo Amanda Maria, Leonardo, Yann, Manuela, Suelem e Adielson . Em especial o João que sempre me ajudou. Ao Torben que me ajudou nessa reta final, mas não só por agora mais por todo percurso do curso.

E ao sem facção Lucas, quando sempre precisei você estava disposto em me ajudar. No começo do curso éramos mais amigos, o tempo e a correria nos afastou um pouco, mas não tirou o carinho que sinto por você.

Ao meu orientador Prof. Dr. Silvio Alex Pereira Mota pelos ensinamentos, paciência, atenção e dedicação na realização desse projeto tão sonhado e temido.

Lembre-se da minha ordem: ”seja forte e corajoso! Não fique desanimado, nem tenha medo, porque Eu, o Senhor, seu Deus, estarei com você em qualquer lugar para onde você for”. Josué 1:9

RESUMO

A região Amazônica possui das maiores reservas de caulim e bauxita do Brasil, estando à maior parte localizada na região do estado do Pará. No processo de beneficiamento desse mineiro são geradas grandes quantidades de rejeitos minerais, que por serem de difícil sedimentação dificulta a recuperação florestal da área, gerando assim, um problema ambiental. A lama vermelha é o resíduo gerado pela indústria do alumínio. Assim como outros resíduos industriais e a sua manipulação apresenta complexas dificuldades, e além de ser um material perigoso pela sua baixa granulometria e alcalinidade. Já a cinza da casca de arroz é um resíduo agroindustrial decorrente do processo de queima da casa de arroz e apresenta elevado percentual de sílica (SiO_2) na sua constituição. Nos processos de síntese de zeólita, a procura por fontes alternativas de silício e alumínio continua a estimular pesquisas. Neste sentido, o presente trabalho propõe a obtenção de materiais adsorvente a partir de matérias residuais encontrada em abundancia na região, tal como, caulim e lama-vermelha como fonte de sílica e alumínio e a e casca de arroz de sílica. A síntese de zeólitas tem como intuito da finalidade e valor agregados parar esses materiais. O caulim residual passou por um tratamento térmico de 700°C por 2 horas. A lama-vermelha e a casa de arroz, passaram por um tratamento térmico, o primeiro a 400°C e segundo por 400°C e 800°C. Em seguida essa Lama-vermelha passou por lixiviação e cinza da casca de arroz passou por ativação termoquímica. Esses foram testado na síntese hidrotermal a 100°C sobre pressão autógena, por 17, 24 e 48 h. E caracterizados com DRX, MEV e EDS. Onde apresentar resultados favoráveis e apresentaram a zeólita A, zeólita NaP e zeólita P1.

Palavras-chave: Síntese de zeólita, Lama vermelha, Caulim residual, Casca de arroz, Lixiviação.

ABSTRACT

The Amazon region has the largest kaolin reserves and bauxite in Brazil, with the majority located in the region of Pará state. In the beneficiation process of this mining are generated large quantities of mineral waste, which are difficult to sedimentation hinders forest recovery area, thereby creating an environmental problem. Red mud is the residue generated by the aluminum industry. Like other industrial waste and handling complex presents difficulties, and besides being a hazardous material by low grain size and alkalinity. On the other, rice husk ash is an agro-industrial waste resulting from the burning process of the rice home and has a high percentage of silica (SiO2) in its constitution. In zeolite synthesis processes, the search for alternative sources of silicon and aluminum continues to encourage research. In this sense, this paper proposes to obtain adsorbent materials from natural raw materials found in abundance in the region, such as kaolin and red mud as a source of silica and aluminum and silica and rice husk. The zeolite synthesis has the intention and purpose of the aggregate value stop these materials. Kaolin Amazon has proved a good sustainable solution for the synthesis thereof, and looking for the same success with the red mud and rice home, where both experienced a thermochemical treatment with sulfuric acid (mud-red) and the hydrochloric acid (rice hull ash). These were tested in hydrothermal synthesis of zeolite in calcined form (400 and 800°C) at a time four hours with NaOH (3.5 M) to 100°C for autogenous pressure, for 17, 24 and 48 h in order to take advantage of the aluminum-red mud, rice husk silica, besides of aluminum silicon kaolinite.

Keywords: Zeolite synthesis, red mud, Kaolin, rice husk, Leaching.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação espacial da folha de tetraedros SiO4 e folha de octaedros Al2(OH)6 da caulinita. 17

Figura 2 - Representação esquemática das formas cristalina e amorfa da sílica- (a) Cristalina; (b)Amorfa. 18

Figura 3 -Arranjo estrutural básico de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do Al, para substituição do Si no tetraedro. 22

Figura 4 - Grupos poliedros. 23

Figura 5 - Sequência de formação de zeólitas 23

Figura 6 - Estrutura de zeólitas representada na forma poliédrica: (a)sodalita (b) zeólitas A; (c) zeólitas faujasita. 24

Figura 7 – Esquema bidimensional da difração dos raios-x por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância d. 28

Figura 8 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio e óptico e microscópio eletrônico de varredura. 30

Figura 9 – Caulim residual "in natura" (a) e Caulim residual calcinado (b). 32

Figura 10 - Ativação química da Cinza da casca de arroz. 33

Figura 11 - Casca "in natura" (a) , casca de arroz calcina (b) e casca de arroz ativada (c). 33

Figura 12 - Lixiviação da Lama Vermelha calcinada 400 °C. 34

Figura 13 - Lama-vermelha calcinada a 400 °C (a), lama-vermelha lixiviada (b). 35

Figura 14 - Lama-vermelha calcinada a 800 °C (a) e lama-vermelha lixiviada (b). 35

Figura 15 - Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para a realização dessa síntese. 36

Figura 16 - Fluxograma da Esquematização do processo de síntese do material zeolítico. 37

Figura 17- Micrografia do caulim residual. 40

Figura 18 - Análise por EDS dos elementos constituintes do caulim residual. 40

Figura 19 - Micrografia da amostra de lama vermelha. 42

Figura 20 - Micrografia da cinza da casca de arroz. 44

Figura 21 - Difratograma de raios-x da amostra de lama vermelha calcinada a 400°C. 45

Figura 22 - Difratograma de raios-x da amostra de lama vermelha calcinada a 800°C. 46
Figura 23 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLC400. 47
Figura 24 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLL400. 47
Figura 25 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLL800. 48
Figura 26 – Micrografia das amostras: (A) 2 ZLC400 e (B) 2ZLC800. 49
Figura 27 - Análise por EDS dos elementos constituintes dos produtos 2-ZLC400 (A) e 2-ZLC800(B) e micrografias MEV das imagens à esquerda dos elementos de mapa. .. 50
Figura 28 – Micrografias das amostras (A)2ZLC400 e (B)2ZLL400. 52
Figura 29 - Imagens de MEV (A) 1-ZCCCL400 e sua respectiva (B) análise do EDS. 53
Figura 30 – Micrografias das amostras (A)1ZLL400, (B)2ZLL400 e (C)3ZLL400. 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da lama vermelha de regiões brasileiras. 19

Tabela 2 – Composição do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização mais (4 g) de CC e NaOH (1 mol – 45 ml) 37

Tabela 3 - Composição inicial de partida do caulim residual..... 39

Tabela 4 - Composição inicial de partida do material residual lama vermelha. 41

Tabela 5 - Composição inicial de partida da cinza da casca de arroz..... 42

Tabela 6 - Composição química dos produtos (% massa). 56

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13
2 OBJETIVOS 15
2.1 OBJETIVO GERAL 15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16
3.1 CAULIM 16
3.2 CASCA DE ARROZ 17
3.3 LAMA VERMELHA 19
3.4 ZEÓLITAS 20
3.4.1 Conceito 20
3.4.2 Estrutura e Classificação 21
3.4.3 Zeólitas Sintéticas 26
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 27
3.5.1 Difração de raios X (DRX) 28
3.5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 29
4 MATERIAL E MÉTODOS 31
4.1 MATERIAIS 31
4.2 TRATAMENTO DOS MATERIAIS RESIDUAIS 32
4.2.1 Caulim Residual (CC) 32
4.2.2 Casca de arroz calcinada e lixiviada (CCL) 32
4.2.3 Lama Vermelha (LV4L) 34
4.3 PROCESSO DE SÍNTESE 35
4.3.1 Preparação do Material Zeolítico 35
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 38
4.4.1 Difratometria de Raios X (DRX) 38
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA 39
5.1.1 Composição Elementar Dos Materiais Residuais 39
5.1.2 Resultado da Análise de Difração de Raios-X da Lama Vermelha Calcinada a 400 e 800 ºC 44
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO (LAMA VERMELHA + CAULIM RESIDUAL) 46
5.2.1 Resultado da Análise de Difração de Raios-X 46
5.2.2 Resultado da Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS) 48

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO (CINZA DE CASCA DE ARROZ + CAULIM RESIDUAL) 52

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS) 52

5.4 RESULTADO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO REACIONAL DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA SOBRE A RELAÇÃO SILÍCIO/ALUMÍNIO NA COMPOSIÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO 53

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS) 53

5.5 RESULTADO DA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO 55

6 CONCLUSÃO 57

REFERÊNCIAS 58

1 INTRODUÇÃO

As ocorrências de caulim são comuns em diversos países, entretanto, existe um número reduzido de depósitos de boa qualidade e que sejam comercialmente exploráveis. Na qual, os mais conhecidos estão localizados em apenas três regiões do planeta, encontrando-se estes nos estados da Geórgia e da Carolina do Sul nos Estados Unidos, em Cornawall sudoeste da Inglaterra, e na região Amazônica do Brasil (HILDEBRANDO, 2012).

O Caulim se trata de uma matéria prima abundante e de baixo custo, em função da sua composição química e mineralógica, em sua essência, constituído predominantemente por caulinita, um dos argilominerais mais utilizados como material de partida para a na obtenção de zeólitas, é que torna relevante o estudo do rejeito proveniente do processo de beneficiamento do caulim de origem amazônica para a realização de síntese de materiais zeolíticos (HILDEBRANDO,2012).

A modificação de argilomineriais para conversão em zeólitas já há algum tempo vem sendo realizada, onde os caulins de diversas origens, até hoje, tem sido utilizados na obtenção de materiais zeolíliticos dentre os quais merecem destaque, os do tipo faujasita (FAU), mais conhecidos como zeólitas X e Y. Estas zeólitas são bastantes estudadas devida a sua utilização em diversos segmentos industriais e em virtudes de algumas peculiaridades das mesmas, tais como : a alta estabilidade térmica, o grande diâmetro de poros como uma estrutura rígida e custo bastante elevado em relação às demais(BRECK,1974).

A casca de arroz é um resíduo agroindustrial, subproduto do beneficiamento deste cereal, de extrema relevância no Brasil, tendo em vista a produção nacional que é de aproximadamente 13 milhões de toneladas, esse resíduo apresenta problemas devido levar aproximadamente em torno de 5 anos para se decompor, e quando e incinerado libera um grande volume de metano (CH_4) (MURRAY,1986). Esse material apresenta elevado percentual de sílica (SiO_2) na sua constituição, o que e de interesse para a produção de zeólita do tipo Faujasita Logo, dando-se uma solução para o problema ambiental gerado por esse rejeito.

A produção mundial de alumínio gera uma enorme quantidade de lama vermelha, e uma alternativa para os problemas causados pela sua enorme produção rejeito é proporcionar um desenvolvimento de tecnologias que visem a sua reutilização. Devido a sua de obtenção, a lama vermelha é constituída por óxidos metálicos insolúveis dispersos

em um meio altamente alcalino em função da utilização de NaOH nos processos Bayer, com o pH superior a 10, ou seja, a sua constituição química varia muito, pois depende do tipo de bauxita que é processada e que depende também de seu país de origem. A lama vermelha da região do norte do Brasil se classifica em duas categorias. Primeiro as provenientes da bauxita: a gibbsita, devido a bauxita ser de origem gibbsítica; observando-se ainda a presença de hemática, goetita, anatásio, quartzo, e uma leve presença do argilomireral caulintia(HILDEBRANDO,2012). E segundo, a presença de fases minerais formada durante o processor Bayer, sendo zeólita de sódio, tais como a sodalita e a cancrenita. Logo, esse rejeito é um interessante material de partida para a síntese de Zeólita.

As 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, devidos não possuir destinos economicamente viáveis. As comercializadas no país ou são naturais importadas ou sintéticas produzida aqui ou fora (HILDEBRANDO,2012).

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 (BRECK,1974).

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. Este trabalho, tem como intuito estudar o aproveitamento do rejeito mineral com a lama vermelha e a cinza da casca de arroz, como fonte de silício na síntese de zeólitas (HILDEBRANDO,2012).

Com isso, o aproveitamento do rejeito, além de trazer benefícios de caráter ambiental, minimizando os impactos relacionados à disposição de resíduos; possibilitaria também, a transformação de um material até o momento não utilizável em outro mais nobre, agregando assim maior valor aos produtos obtidos, com as zeólitas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o aproveitamento de rejeitos (caulim residual, lama vermelha e cinza da casca de arroz) como fonte de silício e alumínio na síntese de zeólitas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização composicional das materiais primas através das seguintes análises: microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectro de energia dispersiva (EDS);
- Caracterização físico-química e composicional das materiais primas através da análise difração de Raios-X;
- Estudar os efeitos das formulações (lama vermelha +caulim; cinza de casca de arroz + caulim residual) sobre a relação silício/alumínio na composição do material zeolítico;
- Estudar os efeitos do tratamento térmico (400 e 800°C) da lama vermelha referente à formulação "lama vermelha +caulim residual" sobre a relação silício/alumínio na composição do material zeolítico;
- Estudar os efeitos do tipo de tratamento (térmico; térmico + químico) da lama vermelha referente à formulação "lama vermelha +caulim residual" sobre a relação silício/alumínio na composição do material zeolítico;
- Estudar os efeitos da variação de temperatura (400 e 800°C) da lama vermelha tratada termicamente e quimicamente, referente à formulação "lama vermelha +caulim residual" sobre a relação silício/alumínio na composição do material zeolítico;
- Estudar os efeitos do tempo reacional do processo de síntese da zeólita sobre a relação silício/alumínio na composição do material zeolítico;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAULIM

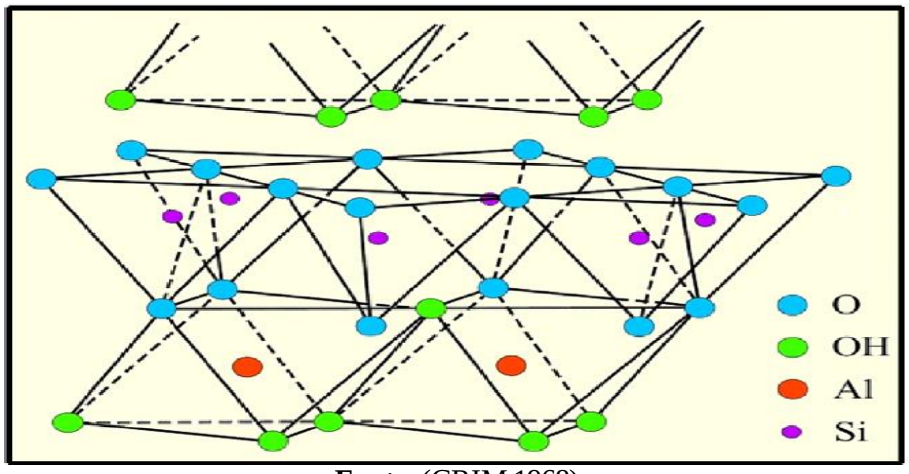
O nome "caulim" é utilizado como o nome de um grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita , diquita e haloisita. Entretanto, diversos autores usam o termo de grupo da caulinita. Com a exceção da forma hidratada da haloisita, todos esses minerais têm essencialmente a mesma composição química, diferindo apenas no arranjo estrutural (PRASAD,1991).

O caulim é uma argila constituída essencialmente por caulinita e/ou haloisita que queima na cor branca ou clara a 1250°C; sendo que dois tipos de caulins costumam ser considerados tecnologicamente: caulins primários ou residuais, quando são encontrados no local em que se formam pela ação do intemperismo ou hidrotermal sobre rochas; e os caulins secundários ou sedimentares, quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários (SOUZA,1992).

O caulim é uma rocha composta principalmente de material argiloso com baixo teor de ferro formado por silicato hidratado de alumínio sua estequiometria se aproxima de $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, sendo o seu principal constituinte o argilomineral caulinita, que possui célula unitária correspondente a fórmula estrutural $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ apresentando uma composição percentual na forma de óxidos (GRIM,1968).

Na Figura 1, pode ser observado que a caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 cuja estrutura cristalina da célula unitária consiste de duas folhas superpostas sendo uma folha tetraédrica (T) de óxido de silício (SiO_4), e outra folha formada por octaedros (O) de hidróxido de alumínio $Al_2(OH)_6$. As ligações entre as folhas T-O ocorrem através do compartilhamento de oxigênios, que se caracteriza como uma ligação forte; entretanto, entre as camadas as ligações são realizadas por grupamentos OH^- e pelo o H^+ entre átomos de O^{2-} , que se configuram como ligações do tipo van der Walls, consideradas fracas (GRIM,1968).

Figura 1 - Representação espacial da folha de tetraedros SiO4 e folha de octaedros Al2(OH)6 da caulinita.



Fonte:(GRIM,1968)

Na estrutura da caulinita, não existem substituições por cátions, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar a carga residual dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções do eixo cristalográfico, dando origem assim, a uma espessura vertical entre as camadas basais de aproximadamente 7,15 angstrons (SOUZA,1992).

As ocorrências de caulim são comuns em diversos países do mundo, porém existem poucos depósitos de boa qualidade e comercialmente exploráveis. Os mais conhecidos estão localizados em três regiões do planeta, encontrando-se eles nos estados da Geórgia e da Carolina do Sul nos Estados Unidos, em Cornwall sudoeste da Inglaterra, e na região Amazônica no Brasil (COSTA,2009). O estado do Pará se destaca por possuir um dos mais importantes depósitos de caulim de classe internacional, com a estima de reserva mínima 1,0 bilhão de toneladas deste minério, e por ser o principal distrito brasileiro de produção de caulim de alta qualidade para indústria de papel, especialmente como cobertura (MURRAY,2000).

3.2 CASCA DE ARROZ

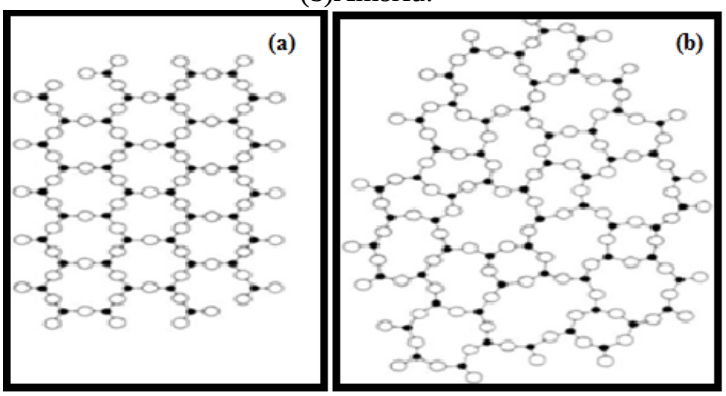
A casca de arroz é um resíduo agroindustrial, subproduto do beneficiamento deste cereal, de extrema relevância no Brasil, tendo em vista a produção nacional que é de aproximadamente 13 milhões de toneladas. Sendo que o seu destino primário, está a compostagem da casca de arroz, reduzindo sua carga orgânica. Este método é utilizado,

de forma indireta, pela maioria dos produtores de arroz, já que boa parte da casca gerada é depositada no solo como única forma de disposição deste resíduo. Um problema gerado durante esse tratamento é o tempo que a casca de arroz leva para se decompor, aproximadamente 5 anos, e o outro e em relação a grande produção de volume de metano (CH_4). Além disso, a casca de arroz apresenta baixa densidade, em torno de 130 kg/m^3, resultando num grande volume necessário para a sua disposição. Outro destino dado à casca de arroz é a queima não controlada a céu aberto, emitindo grande quantidade de monóxido de dióxido de carbono (CO e CO_2, respectivamente) (CUNHA, 1986).

A casca de arroz é basicamente constituída de aproximadamente 40% de celulose, 22% de lignina, 18% de hemicelulose e 20 % de resíduo inorgânico, no entanto, o resíduo orgânico, em especial a cinza obtida após a queima da casca, contém em média teor superior a 90% em peso da sílica na forma amorfa hidratada, bem como demais óxidos que são analisados como impurezas. Devido ao alto teor de sílica presente na cinza, o resíduo passa a ser valorizado, devido a um vasto campo de aplicação deste material. A sílica na casca de arroz é amorfa e transformasse em sílica cristalina quando é aquecida a altas temperaturas (CUNHA, 1986). Através da casca de arroz pode se obter a sílica amorfa, nos processos de queima rápida a baixas temperaturas, inferior a 700°C.Suas propriedades principais são a baixa condutividade e elevada resistência ao choque térmico. Logo, a cinza da casca de arroz, é uma importante fonte renovável de sílica, pois contem aproximadamente 95% de sílica, com percentuais menores de álcalis e outros elementos (MURRAY,1986) .

Estruturalmente, a sílica pura pode ser amorfa ou cristalina. A Figura 2 mostra a diferença ente essas estruturas cristalina e amorfa, comparando um esquema de rede cristalina (a) com a de um retículo aleatório de sílica vítrea (b).

Figura 2 - Representação esquemática das formas cristalina e amorfa da sílica- (a) Cristalina; (b)Amorfa.



Fonte: (KINGERY et el,1976)

A cinza produzida pela queima da casca de arroz tem potencial para ser utilizada em vários ramos industriais, devido seu alto teor de sílica, tais como eletrônica, construção civil, cerâmica, para ser utilizada na confecção de argamassas, material pozolânico, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, fonte de elemento para preparação de Zeólitas, entre outros (OLIVEIRA,2007).

3.3 LAMA VERMELHA

A utilização da lama vermelha evidentemente depende da composição química, a qual é função da natureza da bauxita que, normalmente, contém ferro, titânio sob a forma de óxidos, sílica presente na rocha matriz, alumínio que não foi extraído no processo, sódio sob a forma de silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica, e também da técnica empregada no processo Bayer utilizado na indústria da alumina (MAGALHÃES, 2012). A Tabela 1 fornece a composição, em termos percentuais, da lama vermelha. Nota-se que há uma grande variação na composição das lamas vermelhas geradas em um mesmo país.

Tabela 1- Composição química da lama vermelha de regiões brasileiras.

LOCALIDADE	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	TiO_2	MgO	CaO	K_2O
Região Norte	40,2	19,1	19,9	9,01	3,07	0,04	2,23	0,12
Região Sudeste	21,05	19,45	5,70	--	0,20	2,86	1,72	--

Fonte: (Manfroi,2009).

A lama vermelha é composta de aproximadamente 15 a 40% de sólidos, além de conter partículas extremamente finas (MANFROI, 2009). Basicamente, existem dois tipos de constituintes presentes nesse resíduo, aqueles provenientes da origem dos bauxitos, estes são minerais não dissolvidos de óxidos e hidróxidos de alumínio (boehmita, gibbsita, diásporo), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goehtita, limonita), e outros (rutilo, anátasio, calcita, dolomita). O segundo tipo, inclui novas fases formadas no processo Bayer, tais como sódio alumínio hidrossilicatos (sodalita, cancrinita), hidrargilita, titanates de Na, Ca ou Mg, cálcio e silicatos de alumínio (MANFROI, 2009).

A indústria brasileira de alumínio produz a lama vermelha como uns de seus subprodutos e os custos para disposição da mesma podem chegar a 5% do custo total da produção de alumina. Aproximadamente 90 milhões de toneladas deste resíduo são produzidos anualmente no mundo, logo, necessita-se que sua disposição seja feita em

locais adequados, geralmente em lagoas de disposição o que requer extensas áreas destinadas a esse fim, o que pode causar contaminação dos solos e dos aquíferos (MANFROI, 2009).Com isso, se faz necessário um destino para esse material, e a proposta desse trabalho em proporcionar uma finalidade para esse resíduo seria de grande validade para meio ambiente, haja vista, que seria utilizado esse resíduo, que danifica solos e aquíferos, para produzir um material que possuir um alto valor agregado e que é muito utilizado em vários setores, como catalizador no craqueamento e entre outros (LUZ,1995).

Como citado anteriormente, a disposição não adequada do referido resíduo pode acarretar sérios danos ao meio ambiente. Na literatura é possível encontrar relatos de acidentes ambientais envolvendo a lama vermelha. Esses acidentes são capazes de provocar alterações ambientais e prejudicar a qualidade ambiental bem como a saúde e bem-estar da população (JESUS, 2011).

3.4 ZEÓLITAS

3.4.1 Conceito

A primeira zeólita foi descoberta, em 1756, por um mineralogista sueco, o qual chamado de Axel Fredrick Cronsted. Tratava-se da zeólita estilbita ($NaCa_2Al_5Si_{13}14$ H_2O). A esta nova família de minerais (silicatos de alumínio hidratado), Cronsted deu o nome de zeólitas, um nome derivado das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: a pedra que "ferve"). O termo zeólita se deu ao fato do material quando aquecido: a água adsorvida nos seus microporos era liberada na forma de vapor, e em função da alta porosidade provocava muito borbulho (HILDEBRANDO,2012).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados que possuem estrutura cristalina de geometria precisa de poros de tamanho característicos formado pela combinação de tetraedros de sílica $[SiO_4]^{-4}$ e alumina $[AlO_4]^5$ unidos entre si através dos átomos de oxigênio (BRECK,1974). Essa estrutura apresenta desequilíbrio elétrico, decorrente de uma carga negativa em excesso para cada átomo de alumínio contido na mesma. Com isso, os átomos de metais alcalino e alcalinos terrosos atuam como estabilizadores, ou seja, balanceiam essas cargas, onde ocorre a troca por outros íons (dando sua característica de peneira molecular). Sendo que essa transferência de matéria entre os espaços intracristalinos são limitados pelo diâmetro dos poros, que varia de uma Zeólita

para outra (LUZ,1995). As zeólitas podem ser representadas pela seguinte fórmula empírica:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot x\,SiO_2 \cdot yH_2O$$

Onde "n" é a valência do cátion M, x é geralmente igual ou maior que 2 e y representa a quantidade de moléculas de água contida nos vazios existentes nas estruturas das zeólitas. A parti de 1950 com a descoberta de vários depósitos de zeólitas, e conhecendo a potencialidades deste aluminissilicato no uso industrial, iniciaram as suas primeiras aplicações. Com isso, foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como as faujasitas (zeólitas X e Y), que no ano de 1962 foram produzidas em escala industrial, no craqueamento catalítico em leito fluidizado (fluid catalytic cackingu FCC) de destilados de petróleo bruto, considerado um dos processos químicos mais importante do mundo (MAESEN,2007).

A importância das Zeólitas sintéticas é muito grande, haja vista, que a sua produção estima-se em 1,5 milhões de t/ano, onde dois terços e voltada para a manufatura de detergentes, e o terço restante aos processos de catálise (Roskil,1990). Sendo que no Brasil a sua estimativa e de 25 mil t/ano que é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (LUZ,1995).

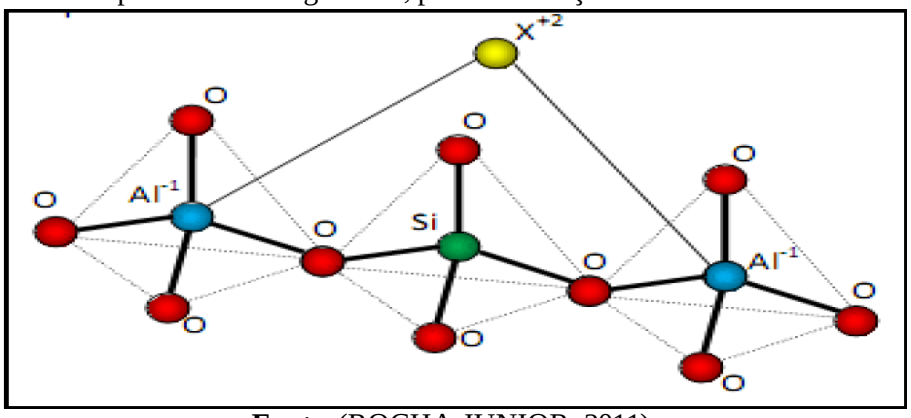
3.4.2 Estrutura e Classificação

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 ás suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização com peneira moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK,). Nas zeólitas que apresenta uma estrutura mais simples, o arranjo estrutural básico é composto por unidades de construção primária que tem a configuração de um tetraedro do tipo TO_4 (T = Si, Al , B , Ge, Fe, P , Co...) formado por quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central (T), normalmente de silício ou alumínio, onde cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros(HILDEBRANDO,2012).

Os tetraedros de silício e oxigênio são eletricamente neutros, quando conectados juntos em uma rede tridimensional como no caso do quartzo, SiO_2. A substituição de átomos de Si (IV) por átomos de Al (III) cria um desequilíbrio a estrutura carregada negativamente, e para preservar a neutralidade eletrônica da mesma se faz necessário a

presença de cátions de compensação (sódio, potássio, cálcio, etc.) que se mantêm preso eletrostaticamente dentro da zeólita. Na Figura 3, pode-se observa as ligações (Si/Al-O-Si/Al), geralmente não são lineares, pelo contrário, estas são muitos flexíveis e o ângulo pode variar entre 120° e 180° (ROCHA JUNIOR, 2011).

Figura 3 -Arranjo estrutural básico de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do Al, para substituição do Si no tetraedro.

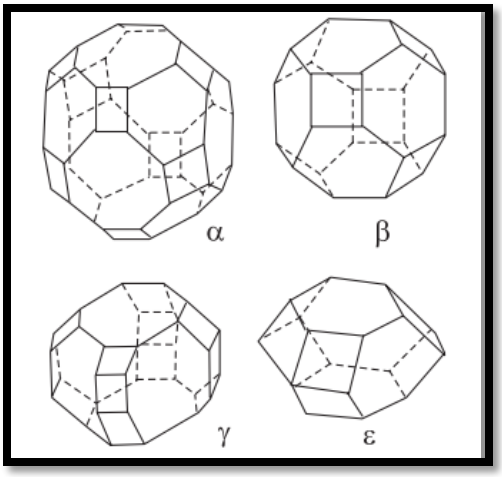


Fonte:(ROCHA JUNIOR, 2011).

Quando os tetraedros, unidades primárias de construção, ligam-se entre si pelo compartilhamento de oxigênio, forma 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) (HILDEBRANDO, 2012).

As unidades secundarias de construção agrupam-se em poliedros, em diferentes combinações compondo estruturas poliédricas distintas (cubos, octaedros, prismas hexagonais), formadas a partir de pequenas unidades de anéis, resultando em superestruturas tridimensionais contendo espaços vazios que dão origem a canais e cavidades bem definidos, característico para cada estrutura zeólitica, os quais também são conhecidos como: α- cavidade, β- cavidade ou cavidade sodalita, γ –cavidade ou cavidade gmelinita e ε- cavidade ou cavidade cancrinita (Figura 4), as quais referem-se as primeiras zeólitas conhecidas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades (BRECK,1974).

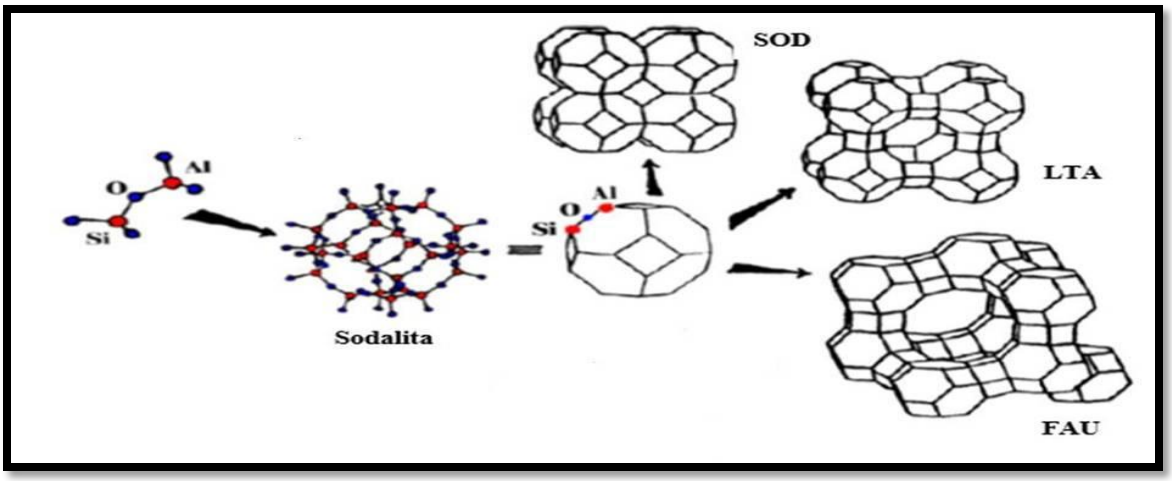
Figura 4 - Grupos poliedros.



Fonte: (MAESEN,2007).

A formação das zeólitas inicia-se com união dos arranjos tridimensionais de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4), aos quais se unem pelo compartilhamento de oxigênio situados nos vértices, formado as subunidades – unidade de construção secundária – resultando em superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares, característicos de certas estruturas zeolíticas. A Figura 5 representa a formação desse material.

Figura 5 - Sequência de formação de zeólitas



Fonte: (LUZ,1994).

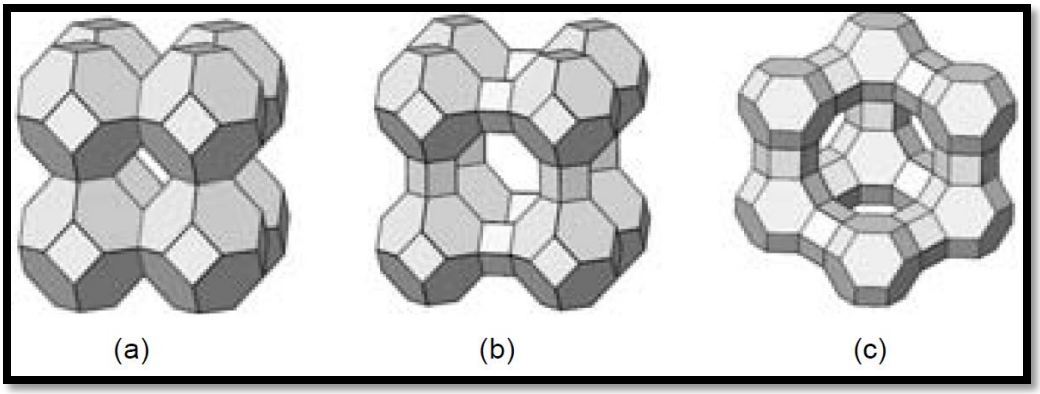
A fórmula estrutural de uma zeólita, de uma forma geral, baseia-se na célula unitária cristalográfica, a menor unidade da estrutura, que pode ser representada da seguinte forma $M^n{}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$, onde M é o cátion de valência n, m é o

número de moléculas de água, x + y = número de tetraedros por células unitária, e a razão x/y, dependendo da estrutura da zeólita tem valor que varia de 1-5 (GIANNETO,1990).

3.4.2- Propriedades e Uso das Zeólitas

As zeólitas apresentam propriedades atraentes que estão relacionada principalmente com a sua estrutura. Na sua estrutura (Figura 6), os canais e cavidades de dimensões moleculares se interconectam; nestes, podem ser encontrados íons de compensação, moléculas de agua ou outros adsorvatos e sais (HILDEBRANDO,2012).

Figura 6 - Estrutura de zeólitas representada na forma poliédrica: (a)sodalita (b) zeólitas A; (c) zeólitas faujasita.



Fonte:(GIANNETO,1989).

Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólitas permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, entretanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalinos aquelas molecular cujas as dimensões são inferiores a certo calor critico, que varia entre zeólitas (LUZ,1995).

As propriedades das zeólitas estão relacionadas com a sua estrutura que são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaço vazios quando desidratada, alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada, propriedades físicas como a condutividade elétrica; adsorção seletiva de gases e vapores, e propriedades catalíticas. Todas as propriedades apresentadas tornam as zeólitas um material único (BRECK,1974).

Troca iônica – A presença de cargas negativas na estrutura das zeólitas deve ser

equilibrada por cátions uni ou bi-valentes cuja quantidade é determinada pela razão Si/Al da estrutura. A troca catiônica nestes materiais é acompanhada por dramáticas alterações na estabilidade, no comportamento de adsorção e seletividade, na atividade catalítica e outras importantes propriedades físicas. Logo, com a troca iônica é possível ajustar a propriedade das zeólitas para aplicações especificas (LUZ,1995).

Peneira molecular – Uma das propriedades mais importantes das zeólitas é a sua capacidade de separar moléculas com base em seu tamanho e forma. O conceito de seletividade do tamanho molecular do qual surgiu o termo "peneira molecular" foi originalmente introduzido para definir materiais sólidos porosos os quais exibiam a propriedade de agirem como peneiras em uma escala molecular (BRECK,1974).

Zeólitas como adsorventes – As zeólitas são utilizadas em processos de adsorção, devido estas quando desidratas apresentarem propriedades únicas em função de sua química de superfície e de sua estrutura de poros cristalinos, o que faz com estes materiais, quando usado como adsorvente, só perdem em termos de consumo para o carvão ativado. Em virtude da estrutura porosa muito aberta, as zeólitas possuem áreas de superfície interna bastante elevada que são capazes de adsorver grandes quantidades de outras substancias que vão além da água. O tamanho dos anéis das janelas, que conduzem para dentro das cavidades, determina o tamanho das moléculas que pode ser adsorvida (SMART et al,2005).

Zeólitas como catalisadores – As zeólitas são os catalisadores mais utilizados nas transformações de hidrocarbonetos em refino de petróleo e petroquímica. Nestes domínios desempenham também um papel essencial na proteção do meio ambiente, permitindo produzir de forma ecológica, combustíveis e produtos de base para a Indústria Química (GUISNET et al,2004).

As zeólitas detém de várias propriedades importantes que as tornam mais vantajosas, em seu uso, com relação a muito catalisadores tradicionais. A presença de cavidades nas zeólitas proporciona uma área superficial interna muito grande, cerca de 20 vezes maior que a sua área externa. Com isso, estas podem acomodar um número muito maior de moléculas do que a quantidade equivalente de catalisador ácido de sílica-alumina. As zeólitas também não costumam demonstrar variação na atividade catalítica que são típicas nos catalisadores amorfos. Além disso, a sua ação de peneiramento molecular pode ser explorada para controlar quais moléculas terão acesso ou quais moléculas se afastarão dos sítios ativos, que são campos eletrostáticos para os quais uma molécula reagente orgânica pode ser atraída promovendo assim uma distorção em sua

ligação e consequentemente sua ruptura para o surgimento de rearranjos moleculares (DYER,1988).

3.4.3 Zeólitas Sintéticas

As zeólitas sintéticas apresentam diversas vantagens em relação aos naturais em várias aplicações industriais. Em detrimento a sua uniformidade na composição e elevada pureza elas são mais adequadas para pesquisa e aplicações (CORMA, 1997).

Essas zeólita são preparadas a partir de soluções aquosa 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 estruturas e composição químicas distintas. Existem basicamente dois tipos de processos distintos para a produção de zeólitas são eles: processo hidrogel e a cristalização a partir de caulim calcinado (LUZ,1995).

De acordo com LUZ (1995), existem basicamente dois tipos de processos distintos para a produção de zeólitas, são eles: processo hidrogel e a cristalização a partir de caulim calcinado. 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 de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (Reação I), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (Reação II):

$$SiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad (I)$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2 \quad (II)$$

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

$$Al_2O_3.3H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAl(OH)_4 \quad (III)$$

A reação que ocorre entre o aluminato de sódio com o silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese, estão apresentados 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 aníons de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada (LUZ,1995). $NaOh + NaAl\ (OH)_4 + Na_2SO_3 + H_2O$

$$[(Na)_a\ (AlO_2)b\ (SiO_2)_c\ NaOH\ .\ H_2O]\ gel\ (VI)$$

$$(Na)_m\ (AlO_2)_m\ (SiO_2)_n\ xH_2O + Licor\ mãe$$

Os principais fatores que podem influenciar na estrutura de formação das zeólitas são as seguintes: temperatura, tempo de cristalização, relação Si/Al da mistura reacional e tipo cátion presente (LUZ,1995).

A síntese de zeólitas consiste na utilização de fontes naturais de silício e alumínio, que tem se mostrado uma boa alternativa econômica, devido a isso tem sido realizado vários estudos neste com esses parâmetros. Assim, além de géis aluminosilicatos, zeólitas também são produzidas a partir de argilominerais, nos quais o caulim tem sido mais utilizado (LUZ,1995). O caulim é um material que vem apresentando grande eficiência para a produção de zeólita, por ser constituído basicamente por caulinita, fonte de Al e Si para produzir esses materiais. A síntese de zeólita 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 álcali. Assim, para ativar a argila, de moda a possibilitar o processo de síntese geralmente é necessário converter o caulim em metacaulim (calcinação) em temperaturas que variam ente 450°C e 900°C (esquematizado na reação abaixo), para o total rompimento da estrutura cristalina e formação de um produto amorfo (LOIOLA,2012).

$$Al_2O_3\ 2\ SiO_2\ 2\ H_2O \rightarrow Al_2\ O_3\ 2SiO_2 + H_2O$$

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 à reação com hidróxido de sódio, o produto formado será um feldspatóide ou Hidroxisodalita (LOIOLA,2012).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterizações dos materiais, uma delas e a difração de raios X, que consiste na análise química e que determina a composição de uma matéria prima. A outra forma de caracterização e através da Microscopia Eletrônica de Varredura, que possui como intuito a análise de características microestruturas de objetos sólidos e que está geralmente associada a técnica de espectroscopia dispersiva de Raios-X (EDS), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (DUARTE,2003).

3.5.1 Difração de raios X (DRX)

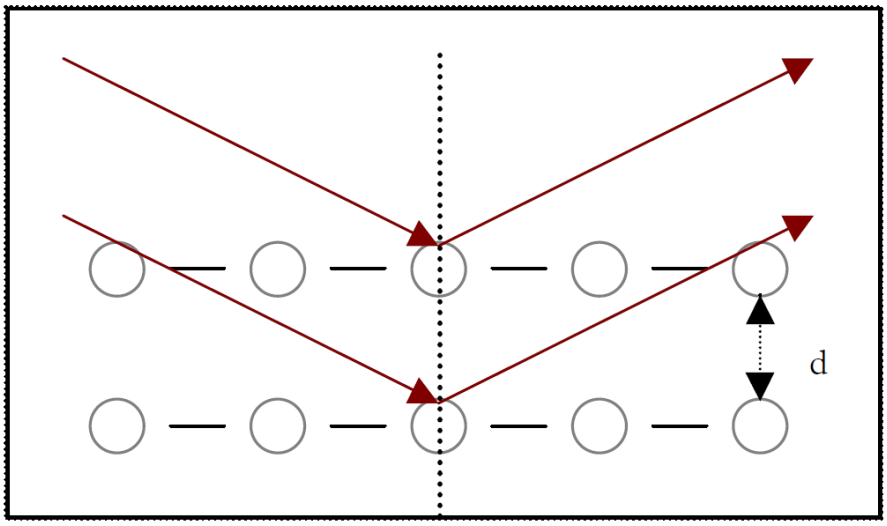
Os raios X foram descobertos por um físico alemão, Roentgem em 1895. Foi chamado assim devido a sua natureza desconhecida. São radiações eletromagnéticas com comprimento de onda menor que 1 angstrom, quase inferiores aos diâmetros atómicos. A difração de raios-x é uma técnica experimental, não destrutiva, muito importante na caracterização cristalográfica de sólidos (CULLITY,2001).

A difração de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências dos materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outras (CALLISTER,2005).

Os raios-x são difratados pelos átomos de diferentes planos de átomos de um cristal separados pela distância d (Figura 7). Parte da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos de átomos interiores. Os percursos percorridos pelos raios refletidos pelos planos dos átomos interiores são superiores aos dos planos dos átomos exteriores. Sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados (2.d.senθ) se igualar a um múltiplo inteiro (n) do comprimento da onda (λ) da radiação incidente ocorre interferência construtiva (FORMOSO et al,1984). Como é verificado através da lei de Bragg:

$$n\,\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Figura 7 – Esquema bidimensional da difração dos raios-x por dois planos paralelos de um cristal separados pela distância d.



Fonte:(FORMOSO et al,1984)

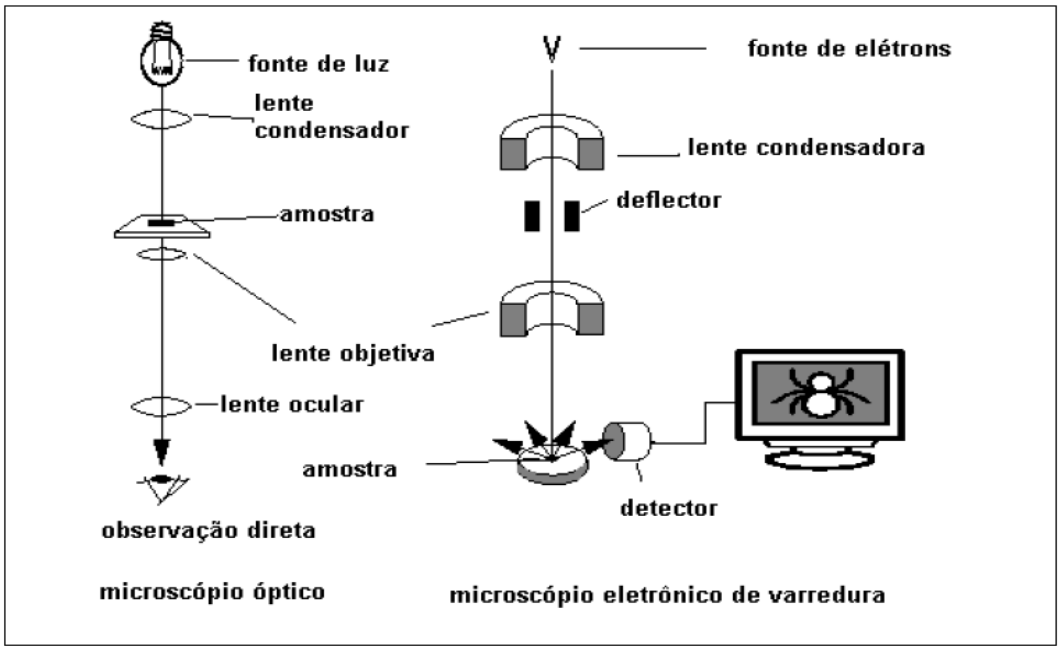
3.5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A principal função de qualquer microscópio é torna visível ao olho humano o quer for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhe menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que ás vezes é incompatível com a observação desejada (KESRENBACHK,1994).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (DEDAVI et al, 2007).

A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens (Figura 8). Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução (DEDAVI et al, 2007).

Figura 8 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio e óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte:(DEDAVI et al, 2007)

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturas de objetos sólidos. A principal razão de sua utilizada é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução menor que 1 nm (NAGATANI et al, 1987).

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem ótica (DEDAVI et al, 2007).

O MEV pode ser acoplado com o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode varias de acordo com as especificações utilizada durante a análise, como o tempo de contagem. Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que irá depender do objetivo da pesquisa (DUARTE,2003).

4 MATERIAL 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 Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa), Campus Marabá. A referente pesquisa foi realizada basicamente envolvendo em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizado caulim residual, com a ativação térmica.

Os experimentos foram realizados mantendo-se constante o teor de sódio e a temperatura, mais variando o tempo; em uma formulação de síntese foram utilizando cinza de casca de arroz ativada. Em outra elaboração foram preparadas a partir da lama vermelha hora apenas calcinada e lixiviada. Em seguida invertia o processo de tratamento desse rejeito do processo Bayer, ou seja, a lama vermelha passou por lixiviação e em seguida a calcinação, onde esses materiais seriam empregados como fonte de sílica adicional.

4.1 MATERIAIS

No processo de síntese dos materiais zeóliticos, utilizou-se os seguintes materiais residuais: caulim residual, lama vermelha e casca de arroz.

O Caulim residual aplicado como residual material de partida foi proveniente de jazidas localizada na região do Rio Capim – PA. A casca de arroz foi retirada de uma usina de processamento desse cereal, sendo localizada em Rondon do Pará. Já a lama vermelha que foi emprega, é oriundo da Empresa Hydro-Alunorte, situada em Barcarena região metropolitana de Belém.

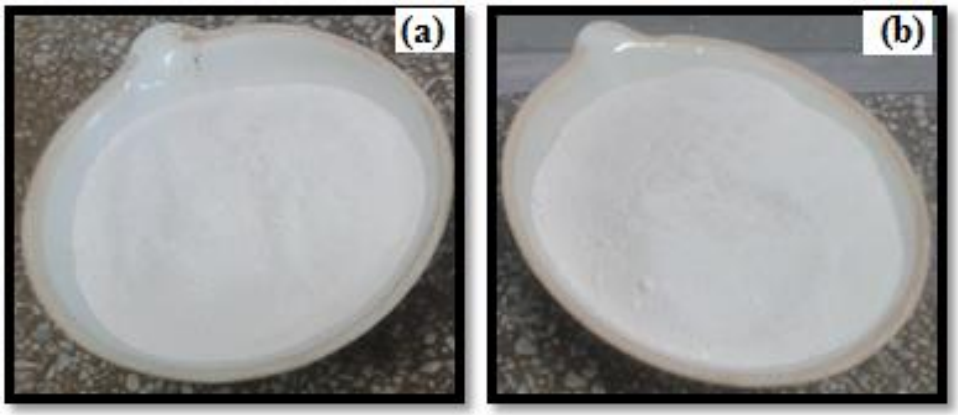
O reagente empregado foi o hidróxido de sódio, NaOH 3,5 M, fabricado por Haloquímica Industria e Comercio Ltda, usado como agente mineralizador e como fonte de metal alcalino adicionado ao processo; e como solvente utilizou-se água destilada, H_2O, purificado pelo método padrão.

4.2 TRATAMENTO DOS MATERIAIS RESIDUAIS

4.2.1 Caulim Residual (CC)

O caulim residual passou por um processo de secagem, em uma temperatura de 100 °C por 24 horas. Mais antes de sua utilização, este material passou por um tratamento térmico, calcinação a 700°C por 2 horas em forno mufla, com o intuito de modificar a sua estrutura, ou seja, de desidratar e transforma-la em metacaulinita. Como pode se observar na Figura 9 não houve alteração na sua cor.

Figura 9 - Caulim residual "in natura" (a) e Caulim residual calcinado (b).



Fonte: Autor

4.2.2 Casca de arroz calcinada e lixiviada (CCL)

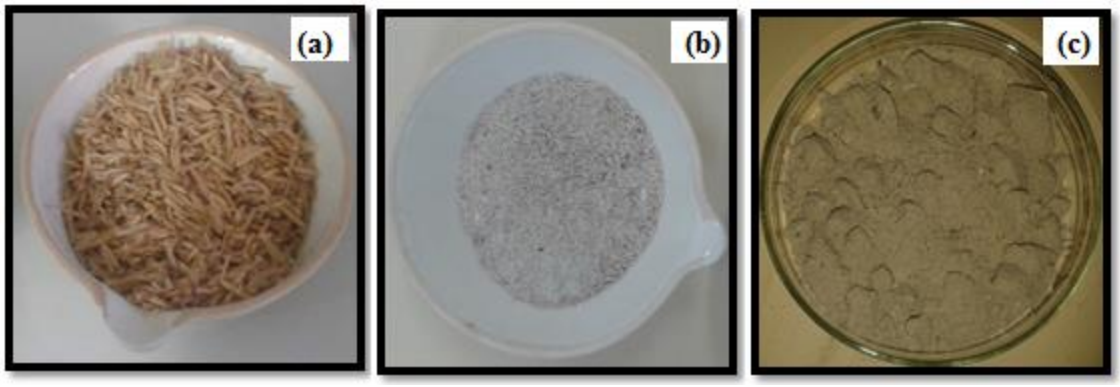
A casca de arroz "in natura" passou por uma calcinação, em uma temperatura de 400°C por 4 horas para remoção de materiais orgânicos, com intuito de manter uma concentração de sílica apreciável. Em seguida, esse rejeito agroindustrial passou por um processo termoquímico, que foi a ativação térmica com ácido Clorídrico, a 1 mol, sobre a temperatura controlada de 80°C.com o objetivo de deixar a sua estrutura amorfa e mais reativa. Figura 10, relata esse processo de lixiviação que ocorreu em uma temperatura de 80°C por 4 horas.

Figura 10 - Ativação química da Cinza da casca de arroz.

Fonte: Autor

A Figura 11, apresenta a casca de arroz em cada processo ocorrido. Onde a Figura 11-A pode observar a sua forma "in natura", na Figura 11-B tem-se a cinza da casca de arroz calcinada. Na Figura 11-C, tem-se a casca de arroz ativada quimicamente. Onde não se teve variação nem na sua cor e nem na granulometria do material

Figura 11 - Casca "in natura" (a) , casca de arroz calcina (b) e casca de arroz ativada (c).



Fonte: Autor

4.2.3 Lama Vermelha (LV4L)

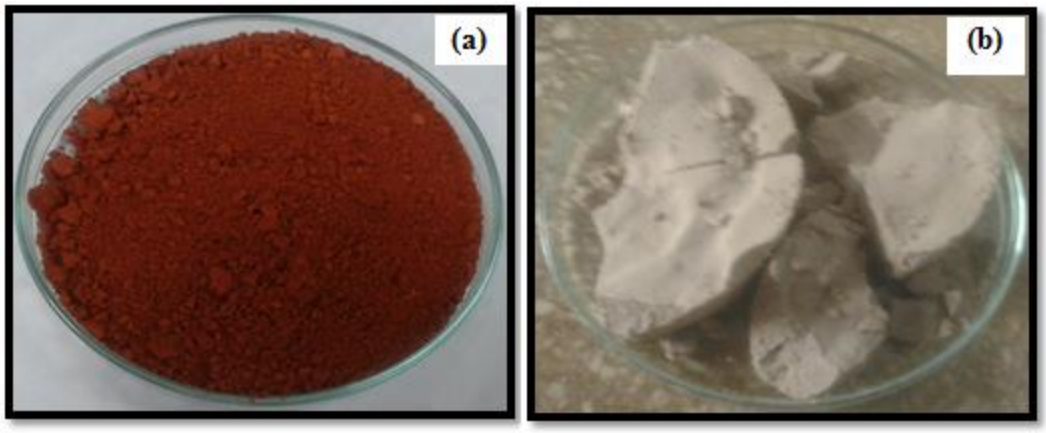
A Lama vermelha passou por um tratamento térmico, que consistia na calcinação em uma temperatura de 400°C e outra por 800°C, por 4 horas (LV400 e LV800 respectivamente). Em seguidas a amostra da lama vermelha foi submetida a uma etapa de lixiviação por ácido sulfúrico (30%) em uma temperatura de 80°C por 4 horas onde pode-se observa na Figura 12.

Figura 12 - Lixiviação da Lama Vermelha calcinada 400 °C.

Fonte: Autor

Na Figura 13 é apresentado a Lama vermelha calcinada (a) e a que em seguida passou pelo processo de lixiviação (b).

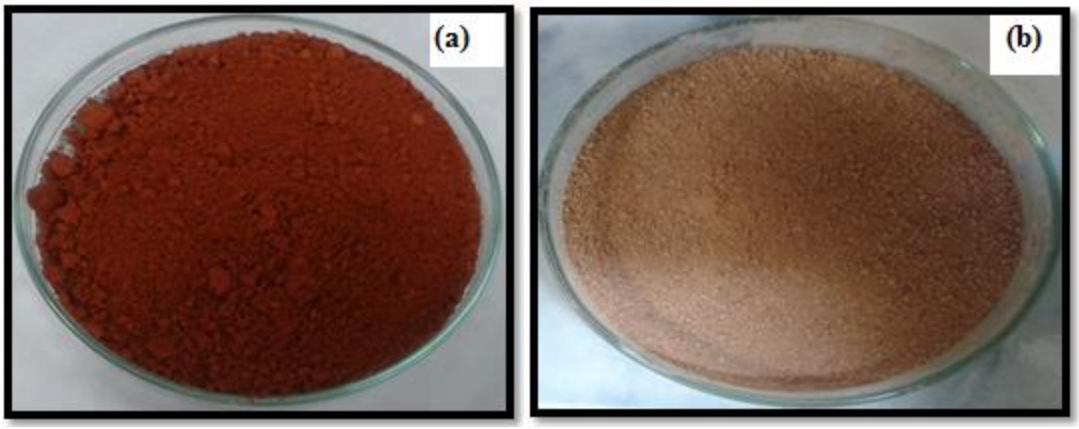
Figura 13 - Lama-vermelha calcinada a 400 °C (a), lama-vermelha lixiviada (b).



Fonte: Autor

Na Figura 14 é apresentado a Lama vermelha calcinada (a) e a que em seguida passou pelo processo de lixiviação (b).

Figura 14 - Lama-vermelha calcinada a 800 °C (a) e lama-vermelha lixiviada (b).



Fonte: Autor

4.3 PROCESSO DE SÍNTESE

4.3.1 Preparação do Material Zeolítico

O material zeolítico foi obtido através de síntese hidrotérmica convencional realizada em autoclaves de aço inoxidável, revestidas internamente por um vaso de PTFE com volume (politetrafluoretileno = Teflon) com um volume útil de 47,4 mL, projetada especificamente para este fim, sendo construída em estrutura consistindo basicamente de

um nippo e dois cap's rosqueáveis, sendo um fixo colocado na extremidade inferior do nippo e outro móvel que funciona como tampa, conforme Figura 15.

Figura 15 - Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para a realização dessa síntese.

Fonte: (HILDEBRANDO,2012)

Com as autoclaves fechadas, estas foram levadas a uma estufa com controle eletrônico da temperatura, mantidas em repousos, a temperatura e tempos estabelecidos previamente. Após o processo de síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em banho com água corrente até temperatura ambiente; os produtos formados foram lavados com a água destilada através de filtração utilizando papel de filtro a fim reduzir o pH para valores entre 6,0 – 7,0 sendo este controlado através de papel indicador universal (Merck) para evitar excesso de alcalinidade. Finalmente os materiais filtrados foram submetidos à secagem em estufa a 100 °C por 24 horas.

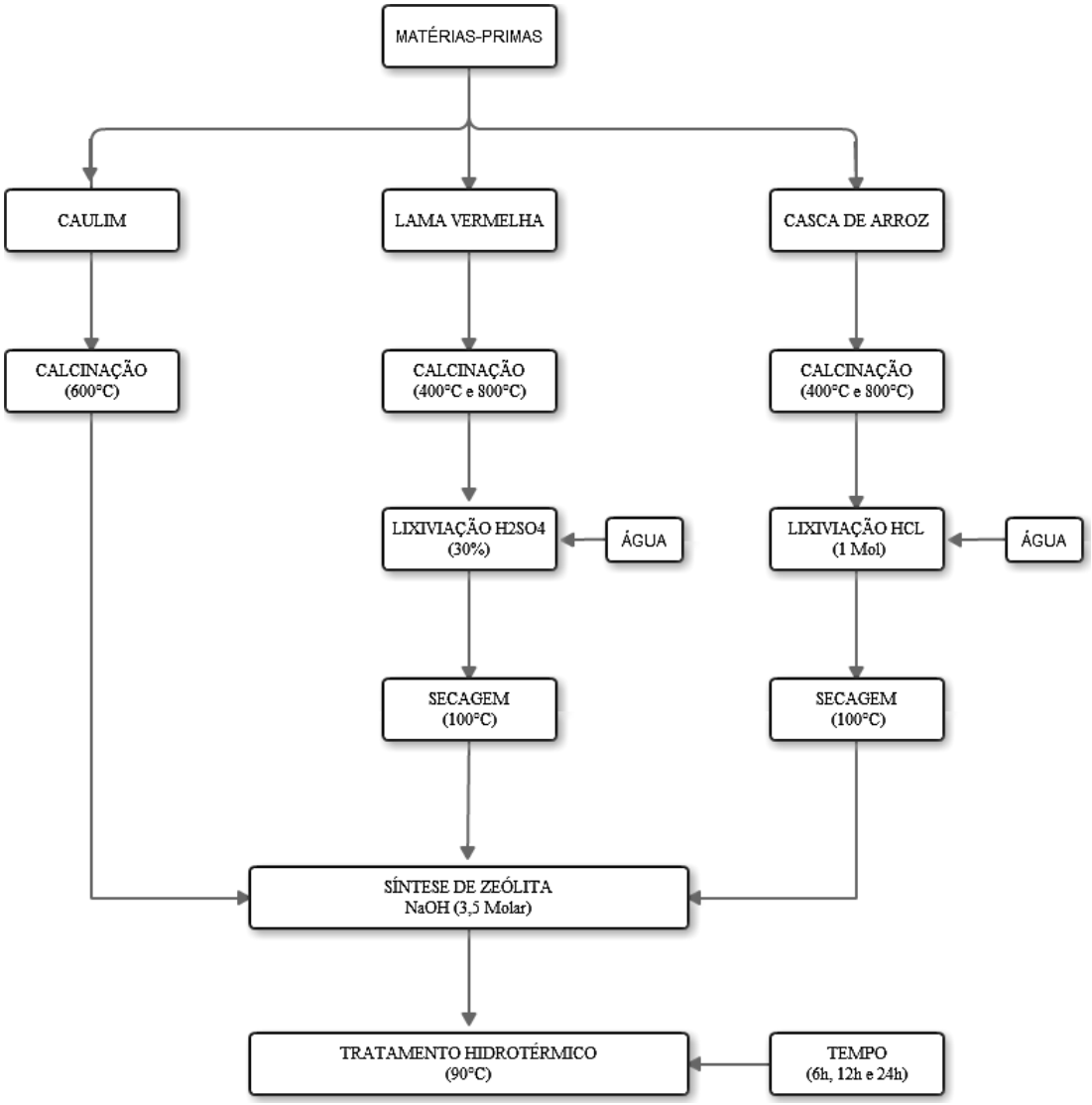
O gel de síntese foi preparado adicionando-se uma quantidade de caulim residual (4,000 g), hidróxido de sódio diretamente na autoclave a um volume total de 45 mL, em bateladas, calculadas de forma estequiométrica. Procurando-se fazer sínteses com este juntamente com a casca de arroz e outra formulação com a lama vermelha a fim de se alcançar uma melhor homogeneização do gel racional, como pode observar na Tabela 2 a formulação dos materiais.

Tabela 2– Composição do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização mais (4 g) de CC e NaOH (1 mol – 45 ml) .

Produtos	LV8(g)	LV4(g)	LV4L(g)	LV8L(g)	CCL(g)	Tempo(h)
1-ZLL400	-	-	2	-	-	16
2-ZLL400	-	-	2	-	-	24
3-ZLL400	-	-	2	-	-	48
2-ZLC400	-	2	-	-	-	24
2-ZLC800	2	-	-	-	-	24
2-ZLL800	-	-	-	2	-	24
2-ZCCCL	-	-	-	-	2	24

O processo de tratamento das matérias residuais e a síntese dos produtos está esquematizada na Figura 16. Onde apresenta todo o processo de síntese do material zeolítico.

Figura 14 - Fluxograma da Esquematização do processo de síntese do material zeolítico.



Fonte: Autor

4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Difratometria 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 (Kα1=1,540598 Å). 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 1/8º e anti- espalhamento de 1/4º; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia e o tamanho dos cristais foi utilizado um MEV da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram preparadas utilizando-se uma fita condutora de carbono do tipo dupla face sendo previamente metalizadas com uma fina película de ouro em equipamento "sputter coater" da marca BALZERS, modelo SCD 050; as imagens foram obtidas por meio de detector de elétrons secundários, e efetuada microanálise por meio de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

5.1.1 Composição Elementar Dos Materiais Residuais

A análise elementar dos materiais de partidas foi realizada por EDS. Onde essa análise é qualitativa e apresenta os elementos constituído na matéria prima.

Através da composição química, visualizada na Tabela 3, observa-se que os teores de elementos constituído no caulim residual, sendo esta matéria prima, a fonte predominante de silício e alumínio, onde esses elementos possuem teores médios, 21,111 E 22,357, respectivamente. Esses valores se aproximam dos especificados na literatura, de 21,111 para o silício e 22,375 para alumínio (SANTOS,1992).

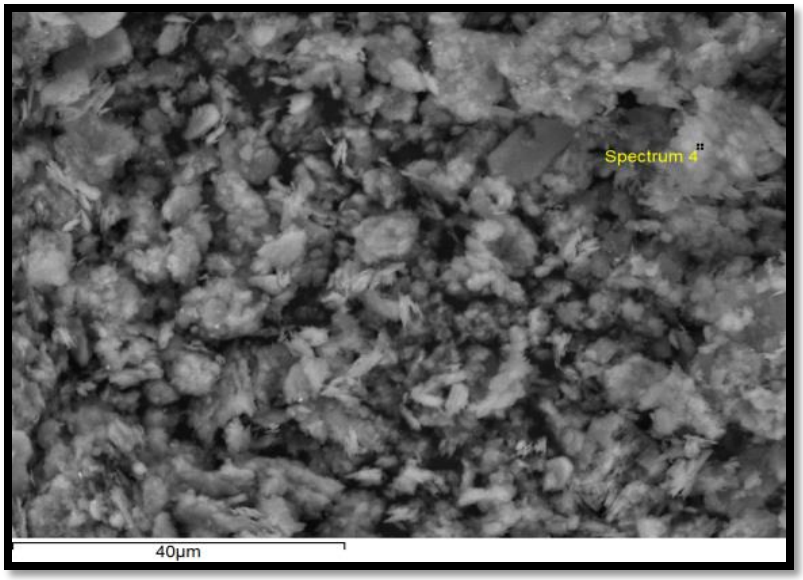
Tabela 3 - Composição inicial de partida do caulim residual.

Elemento	Massa (%)
Oxigênio	56,111
Alumínio	21,357
Silício	22,531

Fonte: Autor

Através da imagem do MEV da Figura 17, observa-se que o caulim residual é constituído predominantemente por partículas aglomeradas com empilhamento tipo "bookles", com cristais apresentando morfologia pseudohexagonal, que são características da caulinita (SOUZA,1989).

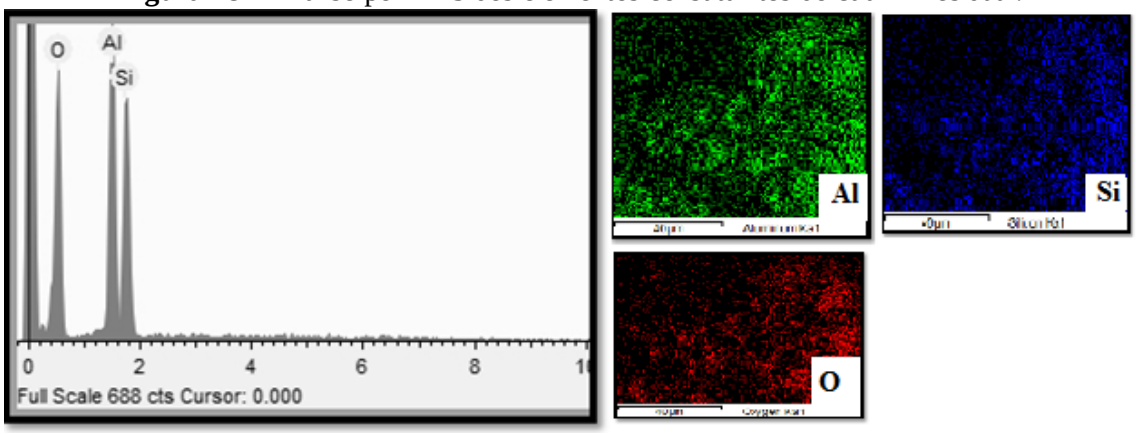
Figura 17 - Micrografia do caulim residual.



Fonte: Autor

De acordo com a microanálise feita por Sistema de Energia Dispersiva- EDS (Figura 18) verificou-se que a amostra apresenta de uma forma qualitativa, pela elevada intensidade de sinal de elementos de silício, alumínio e oxigênio

Figura 18 - Análise por EDS dos elementos constituintes do caulim residual.



Fonte: Autor

A composição química da lama vermelha varia extensamente e depende da natureza da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial. Normalmente, a lama vermelha retém todo o ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com o sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (REESE,1995).

Os principais elementos da lama vermelha in natura estão apresentados na Tabela

4, onde são o alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), sílica(SiO_2) e sódio(Na_2O). Os três primeiros constituintes são resultados da composição química da bauxita. Já a presença de sódio (Na_2O) é oriunda da adição de hidróxido de sódio durante a etapa de digestão do processo Bayer (MANFROI,2009). Na Tabela 4, pode-se observar também outros elementos em menores quantidades: Magnésio, cloro, potássio e cálcio.

Tabela 4 - Composição inicial de partida do material residual lama vermelha.

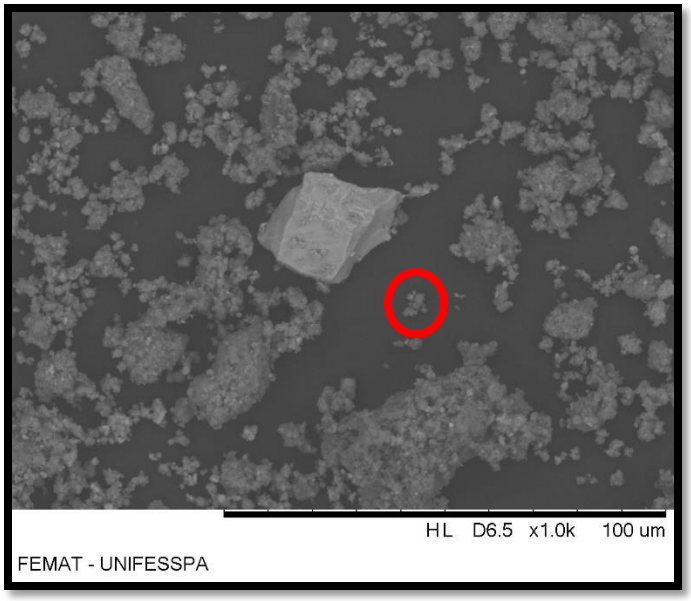
Elemento	Massa (%)
Na_2O	18,14
MnO	0,14
Al_2O_3	3,14
SiO_2	21,46
K_2O	0,09
CaO	2,20
TiO_2	6,36
Fe_2O_3	45,75

Fonte: Autor

A análise morfológica das partículas constituintes da lama vermelha observada por microscopia eletrônica de transmissão pode ser visualizada na Figura 19. A lama é constituída por partícula de diferentes tamanho e formas. As partículas menores apresentadas nessa figura foram analisadas por EDS, o que permitiu identificá-las como compostos por ferro.

A análise por EDS permitiu identificar partículas compostas pelos seguintes elementos: Al, Fe, Si, Ca e Ti, mostrando um bom acordo com os resultados de composição elementar apresentados anteriormente.

Figura 19 - Micrografia da amostra de lama vermelha.



Fonte: Autor

O resultado da análise química, expressos em óxidos, da casca de arroz foram obtidos por EDS, conforme a Tabela 5. De acordo com a essa análise apresentada nessa Tabela, pode-se visualizar que a cinza da casca de arroz é composta por um alto teor de silício, além disso, apresenta teores de outros elementos, que podem ser considerados com impurezas (REAL et al,1996).

Tabela 5 - Composição inicial de partida da cinza da casca de arroz.

Elemento	Massa (%)
MgO	1,73
Al_2O_3	1,50
SiO_2	74,41
P_2O_5	1,32
K_2O	6,48
CaO	11,34
TiO_2	1,26
MoO_2	3,17

Fonte: Autor

Após a queima, a cinza da casca de arroz é composta basicamente por dióxido de silício, ou sílica, os demais que compostos podem ser encontrados na composição química desse resíduo são óxidos como, K_2O, CaO, Al_2O, MgO, P_2O_5, MnO que se apresentam em pequenas quantidades (REAL et al,1996). Logo, as composições da cinza da casca

de arroz estão coerentes com a literatura pois todos esses compostos estão presentes nessa análise.

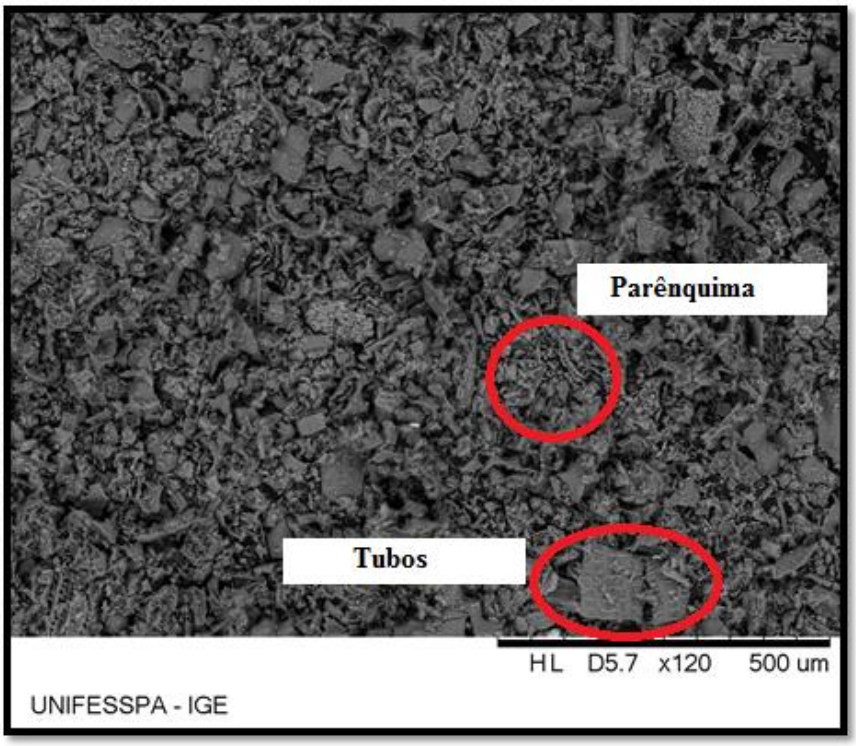
A análise química de várias amostras de cinza de casca de arroz, provenientes de várias regiões do mundo, mostram que o conteúdo de sílica varia de 90 a 95% (HOUSTON, 1972). Conforme a Tabela 5, a alta quantidade de impureza e a baixa relação de sílica em relação ao mencionado. Porém, esta composição é porque a casca de arroz não ter passado por um processo de calcinação, apenas por queima para a diminuição da material orgânico. Segundo Tashima (2004) a sílica (SiO_2) independente do processo de queima que a casca de arroz sofre, a sua cinza apresentara esse composto aproximadamente 74% a 97% (TASHIMA et al, 2004). Com isso, o teor de sílica da cinza da casca de arroz analisada corrobora com a literatura, haja vista, que sua com composição está acima da faixa de 74%.

Analisando os valores da Tabela 5, nota-se o alto teor de silício (SiO_2) em comparação com os outros compostos, onde esse composto é de 74,41%, conferindo a este material, como uma ótima fonte de sílica para a produção de materiais zeolítico. De acordo com essa Tabela 5, apresentam predominância no conteúdo de silício e alumínio e são, portanto, materiais aluminossilicosos. Cinzas com elevadas concentrações de aluminossilicatos tem um alto potencial para síntese de zeólitas com HILDEBRANDO (2012).

Com intuito de tirar as impurezas e deixar a cinza mais pura para o processo de síntese do material zeolitico, foi necessária a queima em uma temperatura de 400 °C, como descrito anteriormente nos materiais e métodos. Logo, com essa temperatura ouve aumento da concentração de sílica (TASHIMA et al, 2004). E em seguida a mesma passou por um processo de ativação química com ácido clorídrico, para deixar a sílica mais reativa.

Na Figura 20 apresenta a micrografia da cinza da casca de arroz, constata-se que, de forma geral, as cinzas têm aspectos semelhantes entre si, sendo que esse material apresenta uma célula parênquima esponjosa com aspecto rendilhado com paredes muito finas. Segue-se logo abaixo, uma estrutura em tubos (HUNT,1984).

Figura 150 - Micrografia da cinza da casca de arroz.

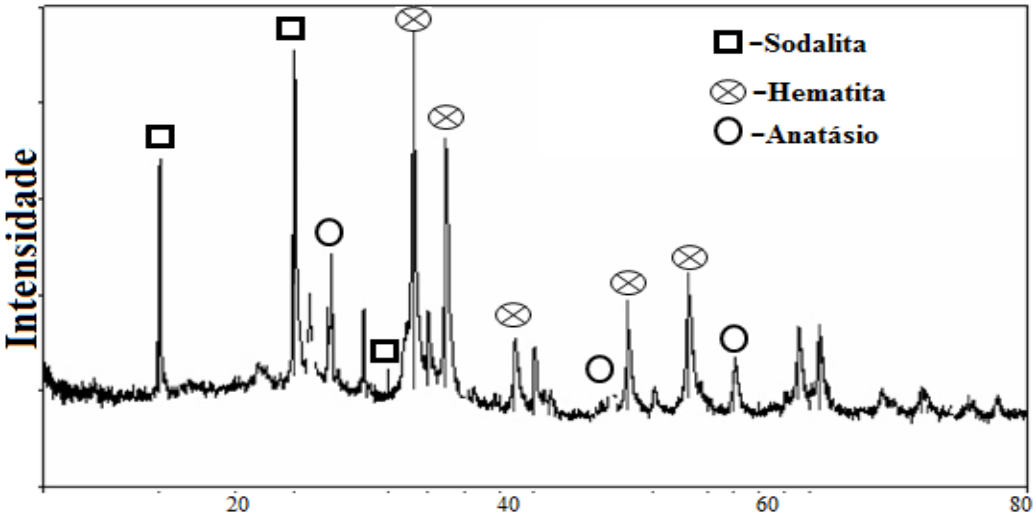


Fonte: Autor

5.1.2 Resultado da Análise de Difração de Raios-X da Lama Vermelha Calcinada a 400 e 800 ºC

Na Figura 21 expressa a análise mineralógica por difração de raios X (DRX), a qual foi efetuada na lama vermelha calcinada a 400°C (LV400), onde apresenta principalmente a sodalita e hematita, presença, as quais, são comprovadas pelos picos principais de maior intensidade e característicos do referidos materiais. Verifica-se também através na Figura 21, pequena presença de minerais na amostra, considerado aqui como secundários, tais como o titânio na forma de Anastásio com 2θ = 25,37º (3,52 Å) cujos picos encontram-se de acordo com os das fichas PDF 79-1906. Estes resultados apresentam-se concordantes com as fases mineralógicas encontradas por Antunes et al. (2011), os quais, realizaram um tratamento térmico na a lama vermelha, em diferentes temperaturas.

Figura 21 - Difratograma de raios-x da amostra de lama vermelha calcinada a 400 °C.



Fonte: Autor

Por meio da Figura 21, pode-se observar a sodalita que o um material de partida que favorece a formação de zeólitas por tratamento hidrotérmico. Porém, a presença de óxidos de ferro (como hematita e magnética), reduz a formação de zeólitas a partir desses compostos (HILDEBRANDO,2012). Com isso, se fez necessária a lixiviação dessa lama vermelha para diminuir a quantidade de ferro presente nesse resíduo, para torna-lo um material com grande capacidade de produção de zeólita. Nesse caso, a lixiviação foi com ácido sulfúrico como mencionado anteriormente.

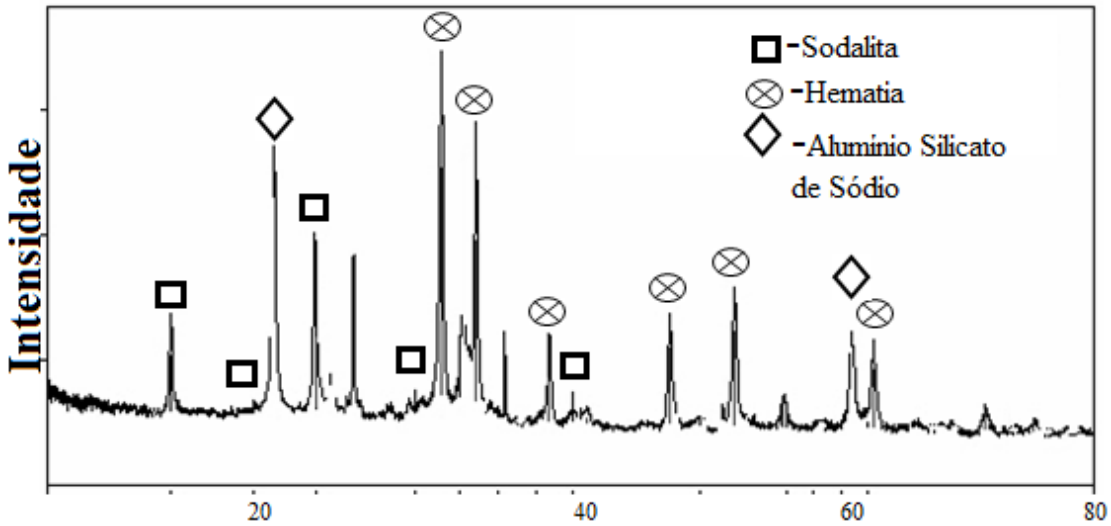
Com a queima da lama a 800°C, observou-se que os picos correspondentes ao titânio na forma de anatásio desapareceram, indicando que a queima nessa temperatura provocou a decomposição desse cristal. A partir do difratograma (Figura 22) pode-se observar que os picos correspondentes ao óxido de ferro, possivelmente na forma de hematita, aumentaram de intensidade, ficando bem mais evidentes na temperatura de 800°C.

Através da Figura 22, pode-se observar também que ouve um aumento da fase mineralógica sodalita. Esse mineral possui diversas interações entre átomos hospedeiros e átomos hospedes, ou seja, diversas sodalitas com características diferentes são descristas, as quais podem pertencer à categoria de feldspatoides, zeólitas ou clatratos. Para os mineralogistas, a sodalita natural com composição típica ($Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$) é um feldspato, em vez de zeólita, porque não possui água na sua cavidade, ocupada somente por aníons de cloro. No entanto, a sodalita apresentada no DRX (Figura 22) foi o resultado do processo Bayer, ou seja, sintetizadas sobre condições diferentes daquelas encontradas no meio ambiente. Estas já contêm moléculas de água nas cavidades e canais, o que

caracteriza como água zeolítica, favorecendo sua classificação no grupo de zeólitas. Além disso, é importante considerar que a estrutura da sodalitica, conhecida como β-cavidade, pode se "fundir" de diferentes maneiras para formar estruturas zeolíticas em comum: zeólita A (LTA), zeólitas X/Y (FAU) e EMT (SMITH,2000).

Pode-se enfatizar que é importante considerar, ainda, a quase inevitável presença de hidroxissodalita nos processos de síntese dessas e de outras zeólitas (SMITH,2000). Com isso, mostrando que esse material apresenta como uma ótima fonte para a produção de materiais zeóliticos. Corroborando desta forma a possibilidade de utilizarmos materiais residuais como insumos para a produção de compostos zeolíticos.

Figura 162 - Difratograma de raios-x da amostra de lama vermelha calcinada a 800 °C.



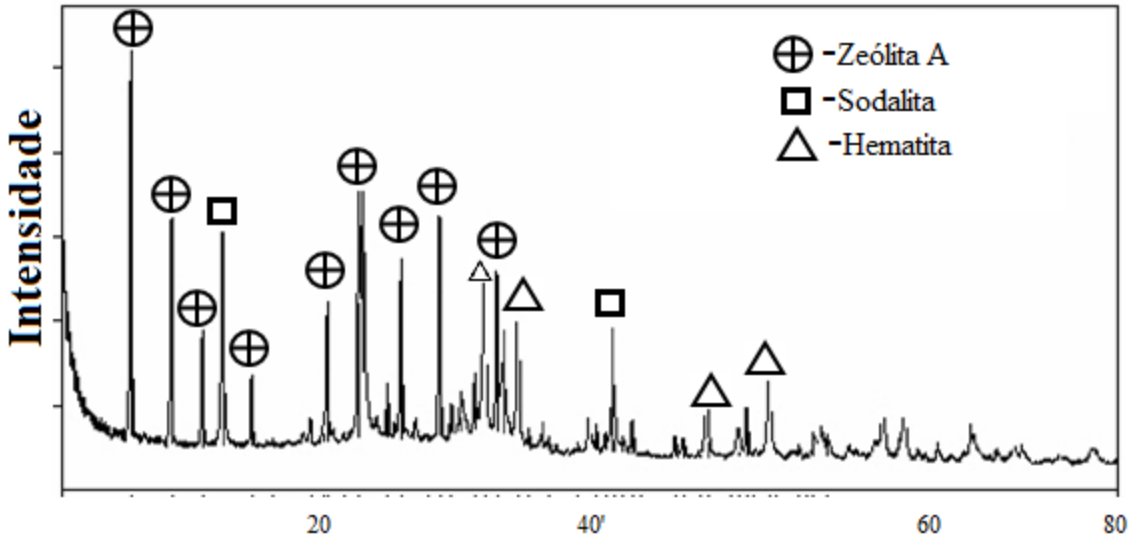
Fonte: Autor

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO (LAMA VERMELHA + CAULIM RESIDUAL)

5.2.1 Resultado da Análise de Difração de Raios-X

Os padrões difratométricos do produto da formulação 2-ZLC400, aqueles em que o material de partida passou por somente por tratamento térmico (400°C) está na Figura 23. Observam-se reflexões 2q = 13,96°, 24,26°, 34,47° e 42,62° que se referem à fase sodalita (S). Onde esse material possui também a hematita, que é oriunda da lama vermelha, e obteve-se uma mistura de zeólita A e sodalita.

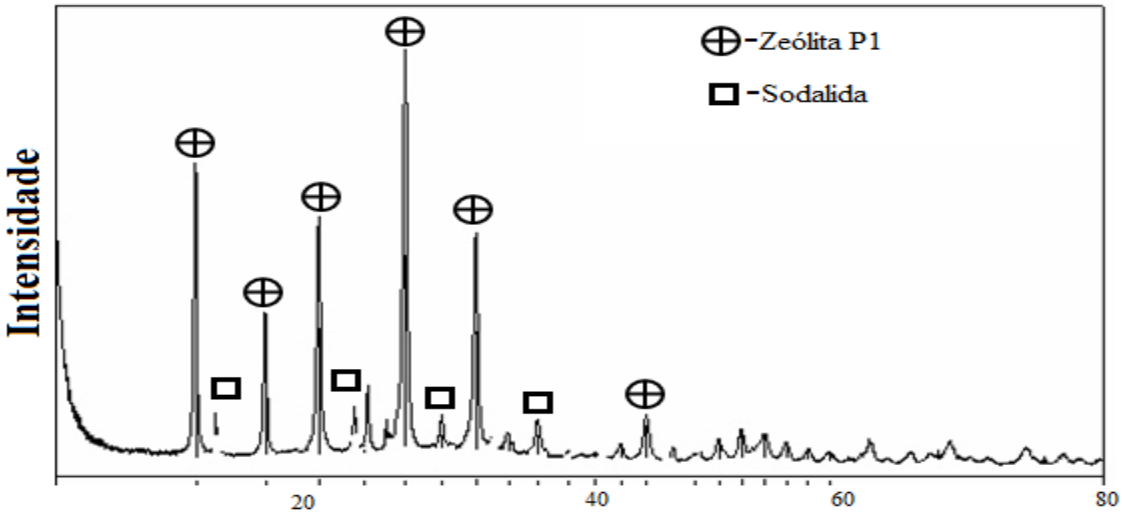
Figura 23 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLC400.



Fonte: Autor

Os difratogramas dos produtos derivados da lama vermelha que passou por tratamento térmico (400°C) e por lixiviação está apresentado na Figura 24. Os resultados revelaram que, diferente do produto 2-ZLC400, não teve hematita, mostrando que o processo de lixiviação teve êxito. Esse material 2-ZLL400 formou a mistura de fase da Zeólita P1 e a Sodalita.

Figura 174 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLL400.



Fonte: Autor

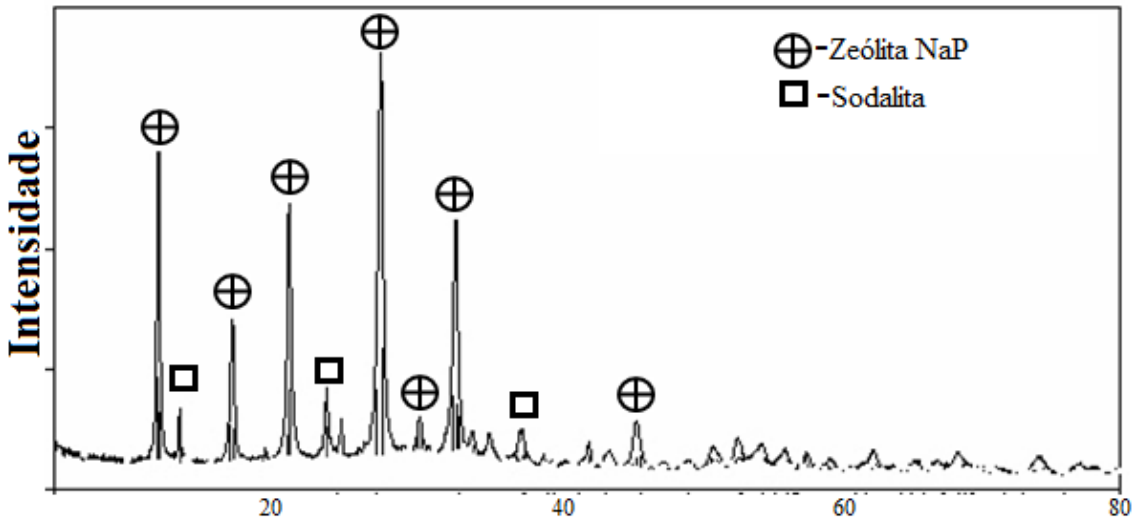
A Figura 24 observa-se as curvas de difração dos produtos obtidos após o processo de síntese. Observa-se nestas a formação de zeólita do tipo NaP através de reflexões em 2θ = 12,46° (7,10 Å); 17,75º (4,99 Å); 21,78º (4,08 Å); 28,18º (3,17 Å) e

33,47º (2,68 Ǻ) as quais são concordantes com os picos listados na ficha PDF 71-0962 do ICDD para este tipo de zeólita. O difratograma revela ainda a existência de zeólita do tipo sodalita que é remanescente da lama vermelha, mas essa fase teve uma diminuição. Essa diminuição está relacionada que essa fase começou a se "fundir" e formar outro tipo de zeólita, que nesse caso é a zeólita NaP(SMITH,2000).

Verifica-se ainda que através da Figura 25 que todo o alumino sillicato de sódio encontrados inicialmente, na lama vermelha tratada na temperatura de 800°C, foram transformados em material zeolítico, este fato pode ser constado pela presença de picos destas fases minerais nos difratogramas analisados. Onde se teve também a total eliminação do ferro.

Nesse produto estão presentes as fazes zeóliticas: Zeólita NaP. O tempo total que a matéria prima sofreu o tratamento térmico foi maior, o que pode ser um dos motivos para síntese de um material mais estável. Maiores tempos de cristalização levam à síntese de estruturas mais estáveis (BEESEKIL,2013).

Figura 185 - Difratograma de raios-x da amostra 2-ZLL800.



Fonte: Autor

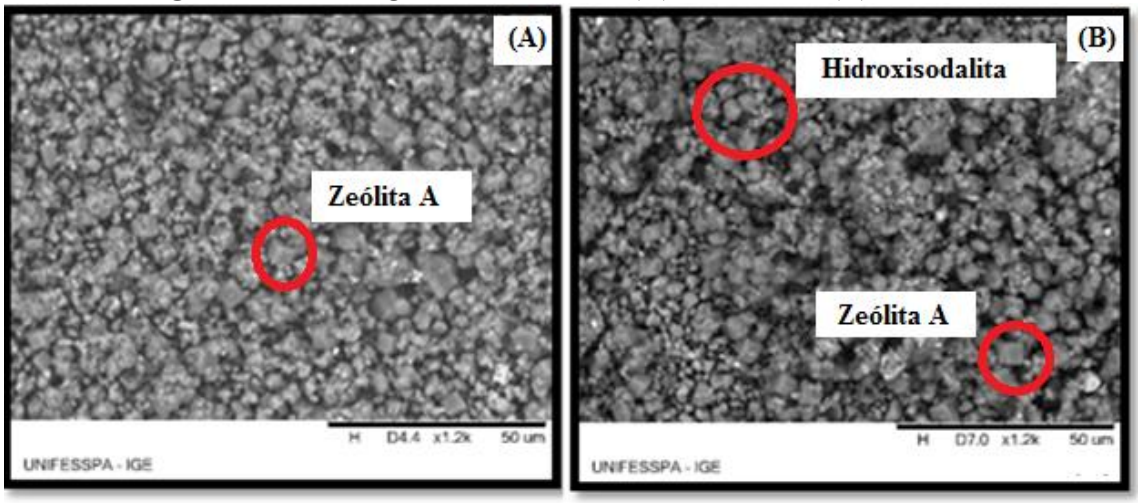
5.2.2 Resultado da Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS)

Através das imagens de MEV da Figura 26 é possível verificar o progresso das reações de síntese por meio das mudanças morfológicas dos produtos obtidos, 2-ZLC400 e 2-ZLC800, em que seus materiais de partidas sofreram tratamento térmico diferente.

Sendo que o primeiro passou por uma calcinação de 400°C e o segundo por um de 800°C. Onde pode ser confirmado uma certa predominância do material zeolítico conforme descrito nas análises de DRX.

A Figura 26 retrata as imagens ao microscópio eletrônico de varredura dos produtos de síntese 2-ZLC400 e 2-ZLC800. Para o produto 2-ZLC400 foram observados na Figura 27-A cristais cúbicos bem formados, que mostram uma morfologia típica da zeólita A. Esses cristais apresentam-se isolados, com presença de uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente metaaulinita que não reagiu. Já em relação ao produto que teve como material de partida LV800, que passou por um processo de calcinação em uma temperatura de 800°C, constitui-se de cristais cúbicos, típicos da Zeólita A e esferas de morfologia bem definida, característica da hidroxisodalida, como pode ser observado na Figura 27-B, que se apresentam similar àquela demonstrada por Zubowa et al. (2008)

Figura 196 – Micrografia das amostras: (A) 2 ZLC400 e (B) 2ZLC800.



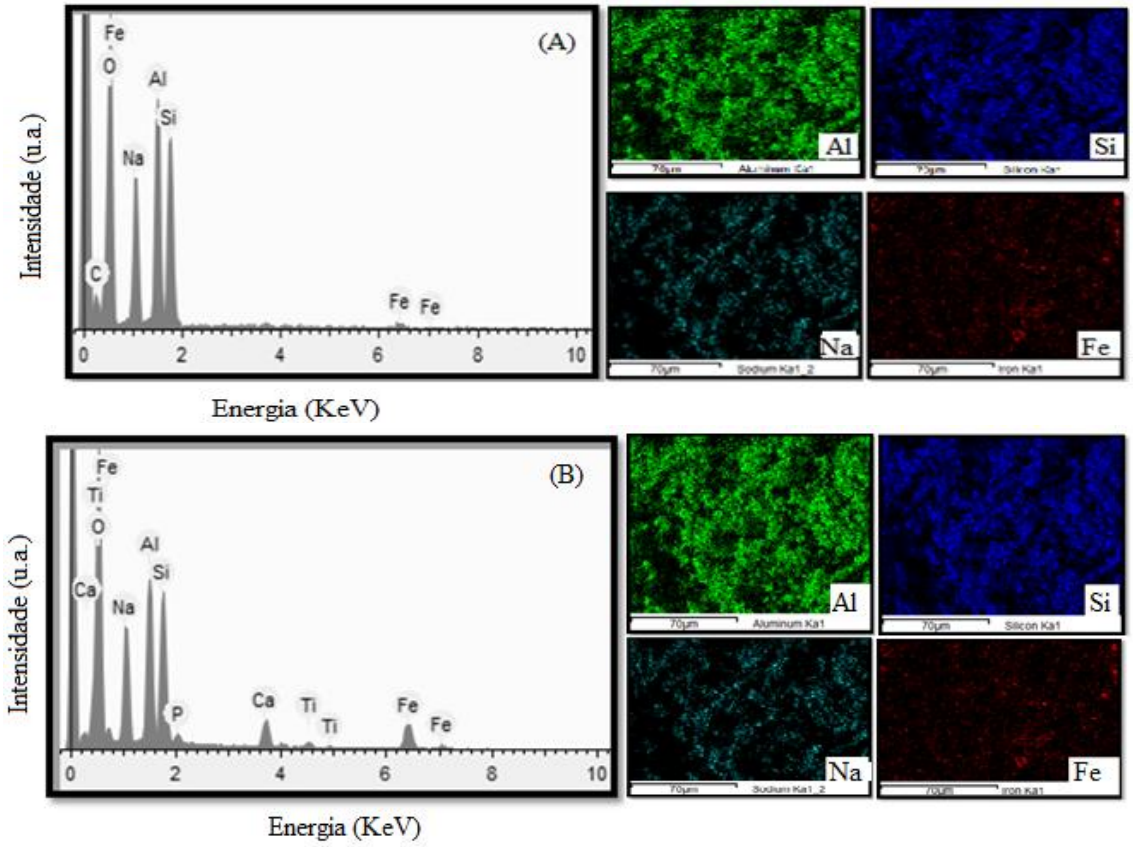
Fonte: Autor

A Figura 27 relaciona os elementos identificados por microanálise feita por EDS dos produtos de síntese utilizado como material de partida o caulim residual, que é 2-ZLC400 e 2-ZLC800. Para os dois produtos, verifica-se que as amostras apresentam uma forma qualitativa, elevada intensidade do sinal do silício, alumínio e oxigênio, como constituintes principais. Porém, a amostra 2-ZLC400 apresentou picos de silício e alumínio mais intensificado consequentemente uma maior relação Si/Al, mais que não difere muito do outro material. Observa-se ainda que esses materiais apresentaram o sódio com sinal elevado em relação ao verificado no espectro de EDS do material de partida,

comprovando assim a incorporação deste cátion ao produto sintetizado, resultando desta forma em materiais zeolítico de caráter sódico (HILDEBRANDO,2012). A elevada quantidade dos elementos ferro e titânio na 2-ZLC800, são provenientes da do material de partida (LV800), e se apresentam como impurezas no produto final.

Com tudo, através da Figura 27, nota-se que através do elemento de mapa, o produto 2-ZLC800 possui mais impurezas que o produto 2-ZLC400. Onde este apresenta uma maior quantidade do elemento ferro e Titânio, onde esse último elemento não apareceu na síntese de 2-ZLC400. A presença de impurezas nos materiais de partida tais como as mencionadas anteriormente, principalmente substancia à base de ferro, podem causar perturbações durante as reações de síntese. Essas impurezas tendem a permanecer insolúveis no decorrer da etapa de cristalização, causando assim a precipitação de espécies indesejadas, como silicatos insolúveis, interferindo negativamente no processo de zeolitização (HILDEBRANDO,2012).

Figura 207 - Análise por EDS dos elementos constituintes dos produtos 2-ZLC400 (A) e 2-ZLC800(B) e micrografias MEV das imagens à esquerda dos elementos de mapa.



Fonte: Autor

O produto 2-ZLC400 apresentou elevados picos de impurezas, mas apresentou uma apreciável relação Si/Al. Mas esse material poderia ter apresentado essa relação

maior, mais devido a sua alta quantidade de impurezas provavelmente dificultou a síntese da zeólita. Os dois produtos apresentaram formação de material zeolítico, mas o material 2-ZLC800 apresentou fases zeoliticas mais estáveis, hidroxisodalita e zeólita A, isso se deve pelo fato do material de partida passar por um alto processo de calcinação.

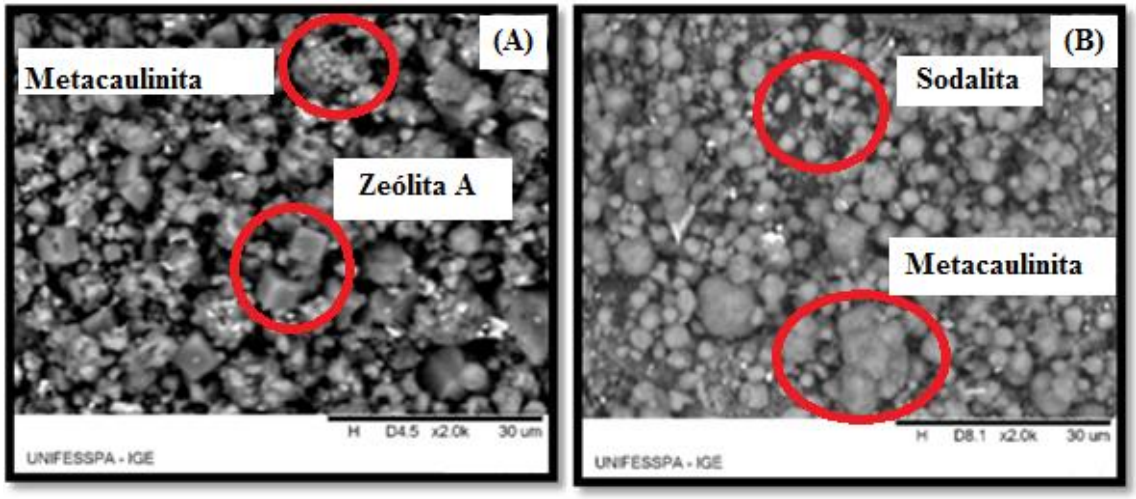
Através das imagens de MEV da Figura 28 é possível verificar o progresso das reações de sínteses por meio das mudanças, onde são confirmadas com uma certa predominância do material zeolítico conforme apresentado no DRX.

A morfologia dos materiais sintetizados, principalmente as que se referem aos materiais de partida que sofreram tratamentos diferentes. O material 2-ZLC400 utilizou a lama vermelha calcinada a 400°C (LV400),já o material 2-ZLL400 o seu material de partida passou também pelo mesmo tratamento térmico, em seguida passou por lixiviação Como descrevido anteriormente. A Figura 28- A apresenta fragmentos de materiais cristais cúbicos bem formados, e mostram a morfologia típica da zeólita A.

A Figura 28- A apresenta pequenos cristais de forma um pouco indefinida que podem ser fase intermediaria da sodalita, ou seja, são cristais que irão crescer formando o prisma hexagonal. Na Figura 28-B observa-se uma morfologia totalmente diferente, verifica-se cristais aglomerados, de forma arredondadas de sodalita, sendo que imagem também apresenta cristais que possuem forma irregular caracterizando material amorfo e cristais esféricos bem definidos, aglomerados, com granulometria diferenciado, que correspondem a Sodalita, igual ao sintetizado por Paz et al (2010).

Os dois produtos apresentaram material amorfo, ou seja, existe a coexistência de certa quantidade de caulinita ativa (metacaulinita) que não reagiu durante o processo, observando-se que a mesma é composta por partículas aglomeradas, em forma de booklets, com cristais com morfologia pseudo-hexagonal, característico para o argilomineral conforme relatos da literatura (SOUSA,1989).A morfologia do material zeolítico observada na Figura 28-B apresenta formas pseudoesféricas constituída por pequena placas, formando policristais com dimensões variadas (ZUBOWA,2008).

Figura 218 – Micrografias das amostras (A)2ZLC400 e (B)2ZLL400.



Fonte: Autor

Os produtos produzidos apresentaram resultados favoráveis. Na qual, a (A)2ZLC400 apresentou zeólita A e sodalita comprovado no DRX, e a (B)2ZLL400 formou zeólita P1 e sodalita, também corroborando a análise de DRX. Contudo o produto de síntese 2-ZZL800 apresentou melhores resultados, devido sua microestrutura apresenta maior uniformidade e menor quantidade de aglomerado de metacaulim como outro produto discutido.

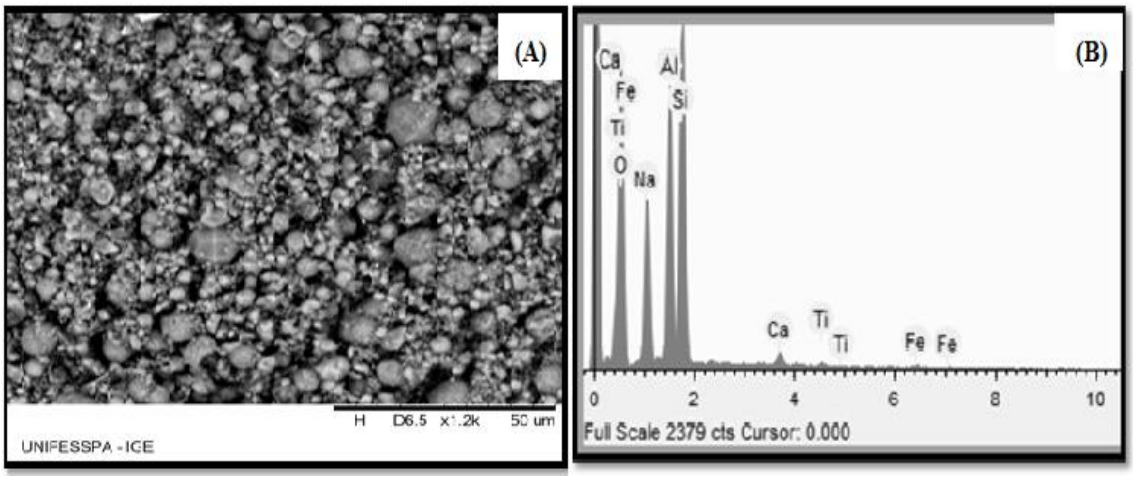
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO (CINZA DE CASCA DE ARROZ + CAULIM RESIDUAL)

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS)

De acordo com a microanálise feita por Sistema de Energia Dispersiva-EDS (Figura 29) verifica-se que a amostra apresenta de forma qualitativa, pela elevada intensidade do sinal de silício, alumino, sódio e oxigênio, como constituintes principais em sua composição. O sódio apresentado nessa análise mostra que durante as reações de síntese houve a incorporação de íons sódio ao material zeolítico obtido, resultando em na formação de uma zeólita tipicamente sódica. Determinou-se a razão molar Si/Al da

amostra que é de 1,49, muito próximo da razão Si/Al de materiais zeolítico do tipo X, que tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5(LUZ,1995).

Figura 22 - Imagens de MEV (A) 2-ZCCCL400 e sua respectiva (B) análise do EDS.



Fonte: Autor

5.4 RESULTADO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO REACIONAL DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA SOBRE A RELAÇÃO SILÍCIO/ALUMÍNIO NA COMPOSIÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e do Espectro de Energia Dispersiva (EDS)

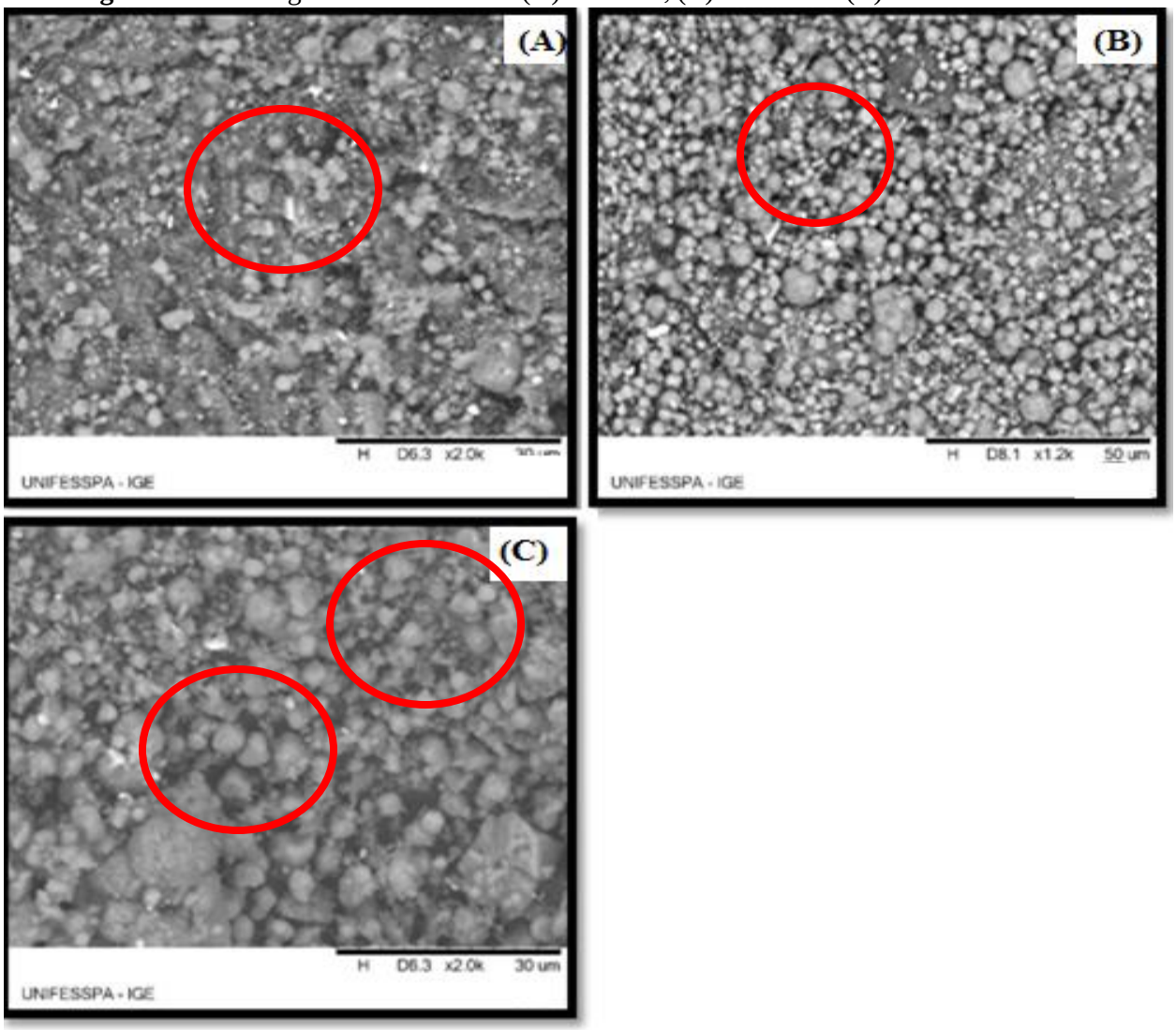
Através das imagens de MEV, Figura 30, é possível observar o progresso das reações de síntese por meio das mudanças morfológicas entre os produtos adquiridos a 100°C por um período de 16, 24 e 48 horas para as relações de SiO_2/Al_2O_3, confirmando assim uma certa predominância do material zeólitico conforme descritos nas análises de DRX.

O processo de envelhecimento é conhecido por aumentar a concentração de espécies de sílica e alumina dissolvidas na solução e é muitas vezes uma etapa crítica na determinação do produto final. Estudos experimentais mostraram que dissolução da sílica ocorre durante este período, com reações de polimerização e condensação de espécies de silicatos de aluminatos em espécies oligoméricas em solução (COX et al.,1997). Na Figura 30, pode se observar que no produto A começou a formação dos cristais, com o

aumento do tempo de síntese, Figura 30-B, formou os cristais e a partir dessa temperatura ouve a o crescimento dos cristais. A única diferença entre essas sínteses foi o tempo, mostrando que essa variável influi grandemente na formação da Sodalita levando a diferentes fases e morfológicas dos cristais. Com isso, mostra a formação da sodalita básica, identificada pelas formas arredondads características dos policristais, que crescem e se aglomeram, como anéis de lã (PAZ,2010).

A morfologia decorrente do processo de síntese, principalmente as que se referem a relação sílica/alumina mais baixa (Zubowa et al,2008). Na qual, a zeóltica NaP é apresentada por formas pseudoesféricas constituídas por pequenas placas, formando policristais. Para as amostras sintetizadas, com um tempo maior, na Figura 30-B, as partículas apresentam um formato mais arredondado, parecendo coalescer e começando a se fundir.

Figura 23 – Micrografias das amostras (A)1ZLL400, (B)2ZLL400 e (C)3ZLL400.



5.5 RESULTADO DA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS PRODUZIDO APÓS PROCESSO DE ZEOLITIZAÇÃO

De acordo com os resultados da Tabela 6, os produtos apresentaram, de modo geral, elevados conteúdo de sílica, alumina, oxido férrico e oxido de sódio. Encontram-se os óxidos de cálcio, titânio, magnésio, potássio e outros compostos em quantidade menores. O baixo conteúdo de impurezas como a Ca potencializa o uso desses materiais. Sendo que o conteúdo de sódio está relacionado com a sua incorporação no material zeolítico pela síntese hidrotérmica, onde utilizou-se NaOH como agente de ativação. A exposição do material em soluções com maiores concentrações de NaOH durante a síntese pode aumenta a quantidade de sódio fixo na estrutura da zeólita (SCOTT et al,2001).

A composição química dos produtos está apresentada na Tabela 6. As razões Si/Al para todos os produtos foram superiores a razão 0,98, o que confirma a formação de zeólitas já detectadas pela difratometria. Os teores de mais de 10% de NaOH em todos os produtos também confirma a produção de zeólitas. (NASCIMENTO,2013).

A razão Si/Al do produto 2-ZLL800 foi a maior entre todas. Isso se deve à lixiviação que reduziu muito as impurezas, ou seja, diminui a quantidade Fe_2O_3 e TiO_2, pois esses compostos inertes dificulta o processo de síntese, quanto menor seu teor maior a quantidade de zeólitas formadas, e mais a sílica reage (HILDEBRANDO,2012). Já os produtos 1-ZLL400 e 2-ZLL800 apresentam os maiores teores de Fe_2O_3 e TiO_2 , isso revela que a lixiviação não teve grande êxito em comparação com os outros produtos que passaram por esse mesmo processo termoquímico. Portanto, esses produtos que possuíram muitas impurezas, dificultou a síntese dos materiais zeóliticos (NASCIMENTO,2013).

A razão Si/Al, está relacionada com a capacidade de troca catiônica e foi determinada para as diferentes zeólitas. De modo geral, quanto menor é a razão Si/Al_3, maior é a quantidade de Al_3 na amostra e consequentemente, maior é a capacidade de troca catiônica do material, já que para cada Si que foi substituído por um Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por cátion (Ferreira,1998). O produto que apresentou a maior relação Si/Al foi a 2-ZCCCL400, ou seja, a síntese que utilizou a cinza da casca de arroz apresentou uma eficiência maior em relação, devido que esse passou por tratamento térmico e em seguida ativação, e consequentemente deixou a sílica mais

reativa. Os outros produtos sintetizados com a lama vermelha, apresentaram também uma relação Si/Al apreciável. Sendo que o produto 3-ZLL400 apresentou essa relação maior entre todos os produtos que se obtiveram através do resido da lama vermelha. Isso se deve ao fato que esse material passou por um processo de síntese maior (48 horas) que esses outros produtos à base de lama vermelha. Quando o material passa por um processo de envelhecimento aumenta a concentração de sílica e alumina dissolvidas na solução é isso que ocorreu com o produto 3-ZLL400 (COX et al,1997).

Tabela 6 - Composição química dos produtos (% massa).

Amostra	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	NaOH	CO_2	CaO	TiO_2	Si/Al
1-ZLL400	33,544	33,442	3,265	19,387	-	-	9,893	0,997
2-ZLL400	30,599	45,018	-	23,35	0,446	-	-	1,47
3-ZLL400	30,034	43,751	1,881	19,424	-	-	4,879	1,46
2-ZLC400	23,744	23,333	2,201	21,248	29,473	-	-	0,98
2-ZLC800	10,914	11,126	9,846	11,564	-	3,183	0,923	1,01
2-ZLL800	12,848	18,544	1,205	11,274	-	0,167	0,788	1,44
2ZCCCL400	14,059	21,087	0,727	11,571	-	1,271	0,727	1,49

Fonte: Autor

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados, pode-se concluir que foi possível desenvolver um método de síntese para obtenção de um produto constituído, essencialmente, da zeólita através da Lama vermelha e da cinza da casca de arroz, que se mostraram como boas fontes de Si e Al para a síntese da zeólita.

Os materiais obtidos pela lama vermelha, como material de partida, obtiveram resultados favoráveis na síntese do material zeólitco. O qual o produto 2-ZLC400 apresentou uma mistura de fase da sodalita mais zeólita A, quanto a 2-ZLL400 obteve também uma mistura de fase entre a sodalita e zeólita P1 e com o material sintetizado 2-ZLL800 não foi diferente, pois este apresentou em sua forma a zeólita Na P e a sodalita corroborando os resultados favoráveis das sínteses.

A cinza da casca de arroz apresenta-se como boa fonte de silício e alumínio, para utilização como matéria prima na produção de zeólitas, pois obtém-se uma alta quantidade de SiO_2 e Al_2O_3, o que é bastante satisfatório, uma vez que estes se configuram como elementos básicos na estrutura das zeólitas.

O material que se obteve através da cinza da casca de arroz, 2- ZCCCL400, apresentou uma estrutura com a relação Si/Ale e uma incorporação de impureza menor do que os produtos oriundos da lama vermelha.

Todos os produtos, os quais, foram produzidos a partir da lama vermelha como matéria prima, obtiveram resultados favoráveis para a produção de materiais zeolíticos. A amostra 3-ZLL400, a qual passou por um processo termoquímico e um maior tempo de sinterização, não obteve resultados satisfatórios.As amostras se mostrou mais satisfatória no que tange a razão silício-alumínio.

REFERÊNCIAS

ANTUNES M. L.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARO, G. R. B. **Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações.** Campus de Rio Claro, UNESP, 2011.

BIESEKI, L.; RIBEIRO, D. B.; SOBRINHO, E. V.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. **Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio.** Rio Grande do Norte. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2003.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry and Use**. 2. ed. New York: John Wiley e Sons Inc., 1974.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis.** Chemical Reiews, v. 97, n. 6, p. 2373-2420, 1997.

COSTA, M. L.; SOUSA, D. J. L.; ANGÉLICA, R. S. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 27, p. 219-234, 2009.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.

CUNHA, JOSE C. C., et al. **Relatório do projeto de pesquisa "aproveitamento energético da casca de arroz"**. Porto Alegre: CIENTEC – FINEP, 1986.

DEDAVID, A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura.** São Paulo. Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2007.

DYER, A. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Chichester: John Wiley & Sons, 1988.

FERREIRA, K. D. **Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos.** 1998. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A**. Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil**. CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica. Rio de Janeiro, 1989. 152 p.

GIANNETTO, G. **Zeolitas:** Caracteristicas,propiedades y aplicaciones industriales, Caracas: Editorial Innovatión Tecnológica, 1990.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2. Ed.New York: McGraw Hill, 1968.

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

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo , São Paulo 2012.

HOPPE, T. F. et al. Influência do teor de cinza de casca de arroz na Resistividade Elétrica do Concreto In: Congresso Brasileiro do Concreto, 47. **Anais**: Recife,2005. p. 933-944.

KESTEMNBACH, H.; BOTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica de transição e varredura.** São Paulo. Associação Brasileira de Metais. 1994.

KINGERY, W. D.; UHLMANN, D. R.; BOWEN, H. K. **Introduction to Ceramic.**USA. 2 ed. John Wiley & Sons, 1976.

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

LUZ, A. B. **Zeólitas:** Propriedades e usos industriais. 1ª ed., CETEM / CNPq, (Série Tecnologia Mineral 68), Rio de Janeiro, 1995.

MAESEN, T. The zeolite scene An overview. **Studies surface Science and catalysis** 168, p. 1-12, 2007.

MAGALHÃES, E. M. **Estudo da Extração de Compostos de Ferro da Lama Vermelha Visando a Concentração e/ou Extração de Compostos de Titânio.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

MANFROI, E. P.: **Avaliação da Lama Vermelha Como Material Pozolânico em Substituição ao Cimento Para Produção de Argamassas**. Dissertação de mestrado: Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

MANFROI, E. P. **Avaliação da lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento para produção de argamassas.** Florianopolis. Dissertação (Mestrado). 2009

MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA,H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388-395, 2007.

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

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.;YAMADA, M. Development of na ultra high resolution scanning eléctron microscope by means of a field emission sourse and in-lens system. **Scanning Microscopy**, 11, p. 901-909, 1987.

OLIVEIRA, A. P. N.; MONTEDO, O. R. K.; JUNKES J. A.; DELLA, V. P.; HOTZA, D. **Obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz.** Patente: PI 0504966-0 A, Data de Publicação: 07 ago. 2007.

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

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

REAL, C.; ALCALA, M.; CRIADO, J.; Preparation of Silica from Rice Husks. **Journal of American Ceramic Society**. v. 79, p. 2012-2016, 1996.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry: an Introduction. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2005.

Smith, J. V.; **Microporous and other Framework Materials with Zeolite-type structures,** Springer: New York, 2000, vol. 14

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 2 e 3. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

SPAZZINI, S. T. ACORSI, M., PERGHER, S. **Caracterização de fases zeoliticas através de MEV: Cracrenita x sodalita**. XV SBQsul, URI 2007.

ZUBOWA, H. L.; KOSSILICK, H.; MULLER, D.; RICHTER, M.; WILDE, L.; FRICKE, R. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 109, p. 2008.