



UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA

ERNÉLISON ANGLY DA SILVA SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO A
OBTIDA A PARTIR DE CAULIM NATURAL DA AMAZÔNIA

SANTARÉM-PA
2020

ERNÉLISON ANGLY DA SILVA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO A
OBTIDA A PARTIR DE CAULIM NATURAL DA AMAZÔNIA**

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, junto ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia

Orientador: Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos

**SANTARÉM-PA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

- S237 Santos, Ernélison Angly da Silva
Síntese e caracterização de zeólita tipo A obtida a partir de caulim natural da Amazônia. / Ernélison Angly da Silva Santos. – Santarém, 2020.
87 p. : il.
Inclui bibliografias.
- Orientador: Manoel Roberval Pimentel Santos
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia.
1. Zeólita tipo A. 2. Peneira molecular. 3. Síntese de zeólita. I. Santos, Manoel Roberval Pimentel, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 549.68

ERNÉLISON ANGLY DA SILVA SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA TIPO A
OBTIDA A PARTIR DE CAULIM NATURAL DA AMAZÔNIA**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais, área de concentração: Estudos e Manejo de Ecossistemas Amazônicos. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Recursos Naturais da Amazônia, nível de mestrado, da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, em 17 de abril de 2020.

Prof. Dr. José Mauro Moura
Coordenador do PGRNA/UFOPA

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:
Conceito: 8,8



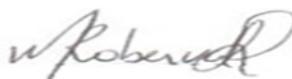
Dr. Lucinewton Silva de Moura - Membro 01 da Banca Avaliadora
Instituto Federal do Pará – ICTA/UFOPA



Dr. Bernard Gregor Peregovich – Membro 02 Banca Avaliadora
Universidade Federal do Oeste do Pará – IEG/UFOPA



Dr. Patrícia Chaves de Oliveira – Membro 03 da Banca Avaliadora
Universidade Federal do Oeste do Pará – PPGRNA/UFOPA



Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos – Orientador da pesquisa

**SANTARÉM-PA
2020**

DEDICATÓRIA

A Deus, que em sua infinita sabedoria, guia meus caminhos me proporcionando saúde, serenidade e disposição para enfrentar todas as etapas desta árdua caminhada.

Ao meu filho, mãe, pai, irmão e, em especial, a minha avó materna Maria Aida de Lima Silva que nos deixou em meio a essa jornada, onde quer que ela esteja, sei que está contente por essa conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e oportunidade que me deu de realizar este presente trabalho, aos meus pais Maria Aucelir da Silva Santos e Ernélio Joaquim dos Santos ao meu irmão Ernélio Arlison, ao meu filho Pedro Henrique Lopes Carvalho Santos pelo apoio e dedicação nessa jornada na conclusão da pós-graduação.

Ao Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos, pelos ensinamentos e pela total confiança depositada em mim durante a realização deste trabalho, ao Prof^ª. Dr. Querem Rapuque, pela disponibilidade de fazer as análises laboratoriais durante a realização deste trabalho.

Agradeço a UFOPA por disponibilizar seus laboratórios durante a pesquisa, juntamente com os profissionais, colegas e companheiros, que contribuíram direta ou indiretamente, em especial a Amanda Kesley e Amanda Carvalho.

Ao laboratório de Ensaaios Físico-Químicos/FT/UFAM, ao laboratório de engenharia e geociências da UFPA por terem realizados análises de DRX e TG para nosso projeto de forma generosa. Ao amigo Donilson Machado que solidariamente nos forneceu uma prensa hidráulica da sua tornearia.

Ao meus amigos e colegas que dedicaram um pouco do seu tempo para reunir e conversar durante a árdua missão de desenvolver esse trabalho, em especial, a Adrielly Soares, Igor Miranda, João Pedro, Pedro, Anselmo e Andria Bruna, agradeço pela colaboração e momentos de descontração, pela troca de experiência que foram preciosos para o nosso aprendizado e crescimento.

Durante o desenvolvimento do projeto, houve uma pessoa que me apoiou, me ergueu quando eu esmoreci, me chamou a atenção quando precisei e nunca deixou eu desistir daquilo que me propus a fazer, essa pessoa se chama Andriane Daiane de Moura Silva, sendo uma das poucas pessoas que acreditou que essa dissertação poderia render bons frutos, eternizo aqui meus sinceros agradecimentos e reitero meu amor e carinho por você.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“[...] Eia avante, brasileiros! sempre avante;
Servir o Brasil sem esmorecer com ânimo audaz;
Cumprir o dever na guerra e na paz, à sobra da lei, à brisa gentil;
O lábaro erguer do belo Brasil, eia sus, oh sus[...].”

Letra original do hino Nacional do Brasil - Joaquim Osório Duque Estrada - 1909

RESUMO

A síntese da zeólita A vem sendo uma alternativa para produção de cerâmica com a finalidade de tratamento de água. A estrutura da zeólita é formada por um labirinto de escalas nanométricas de poros de dimensão molecular com arranjos irregulares de canais e cavidades que podem ser preenchidos por moléculas de água ou outras, o que confere uma característica especial chamada “peneira molecular”, justificando a sua aplicação como meio filtrante, pois isso permite a remoção total de metais pesados dissolvidos no fluido. A presente pesquisa estudou o processamento cerâmico de zeólita tipo A sintetizada em laboratório a partir de caulim amazônico para possível aplicação como cerâmica filtrante de água. A síntese foi realizada usando o método hidrotermal com calcinação em forno mufla a 800 °C por 2 h, seguido de troca catiônica (Na⁺) na presença de solução de 2,25 mol/L NaOH, aquecida junto ao caulim ativado condicionado num reator à temperatura de 110 °C por 4 h. As amostras foram caracterizadas pelos métodos de difração de raio X- DRX e análise termo analítico (TG/DTG/DSC/DTA), conformadas em pellets e calcinados a 500, 600 e 700 °C por 4 h. Após o tratamento térmico, as peças foram avaliadas fisicamente quanto à densidade, porosidade e resistência mecânica à passagem da água, os resultados de densidade foram submetidos a tratamento estatístico DBC com ANOVA e teste de Tukey. A conclusão estatística foi que: na temperatura de 600 °C apenas a zeo_01 apresentou resultado satisfatório, na temperatura de 700 °C os três tipos de zeólitas apresentaram resultados aceitáveis e na temperatura de 500 °C nenhuma amostra obteve densidade admissível segundo o critério de 5 % de significância na estatística F (Fisher-Snedecor). A pesquisa concluiu que o processo de síntese de zeólita A é eficiente para todas as amostras estudadas, o processamento cerâmico apresentou melhor resultado para a amostra identificada como zeo_04 na temperatura de 700 °C, pois ela atingiu resistência mecânica, porosidade aparente e índice de absorção de água satisfatórios mantendo a fase cristalográfica.

Palavras chaves: Zeólita tipo A. Peneira molecular. Síntese de zeólita.

ABSTRACT

The synthesis of zeolite A has been an alternative for the production of ceramics for the purpose of water treatment. The structure of the zeolite is formed by a labyrinth of nanometric scales of molecular size pores with irregular arrangements of channels and cavities that can be filled by water or other molecules, which gives a special feature called “molecular sieve”, justifying its application as a filter medium, as this allows the total removal of heavy metals dissolved in the fluid. This research studied the ceramic processing of type A zeolite synthesized in the laboratory from Amazonian kaolin for possible application as water filtering ceramics. The synthesis was carried out using the hydrothermal method with calcination in a muffle furnace at 800 °C for 2 h, followed by cationic exchange (Na⁺) in the presence of a 2.25 mol / L NaOH solution, heated next to the activated kaolin conditioned in a reactor at temperature 110 °C for 4 h. The samples were characterized by X-ray diffraction and thermo analytical analysis (TG / DTG / DSC / DTA), formed into pellets and calcined at 500, 600 and 700 °C for 4 h. After the heat treatment, the parts were physically evaluated for density, porosity and mechanical resistance to the passage of water, the density results were subjected to DBC statistical treatment with ANOVA and Tukey's test. The statistical conclusion was that: at 600 °C only zeo_01 presented satisfactory results, at 700 °C the three types of zeolites presented acceptable results and at 500 °C no samples obtained acceptable density according to the criterion of 5% significance in the F-statistic (Fisher-Snedecor). The research concluded that the zeolite A synthesis process is efficient for all studied samples, the ceramic processing showed a better result for the sample identified as zeo_04 at a temperature of 700 °C, as it reached mechanical resistance, apparent porosity and absorption index of satisfactory water levels maintaining the crystallographic phase.

Keywords: Zeolite type A. Molecular sieve. Zeolite synthesis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Classificação de porosidade das zeolitas Fonte: (MELO; RIELLA, 2010)	26
Tabela 02 - Classificação com base no SBU Fonte: adaptado (BRECK, 1974).	27
Tabela 03 - Lista de matéria prima Fonte: Autoria própria.....	33
Tabela 04 - Compostos moleculares e suas respectivas massas Fonte: Autoria própria.....	35
Tabela 05 - Matriz de Decisão utilizada para a seleção das amostras Fonte: Autor, 2019	41
Tabela 06 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-29-1488 compatível ao caulim-01, caulim-02 e caulim 06 Fonte: Reference code: 00-029-1488 banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) 1970	42
Tabela 07 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-083-0971 compatível ao caulim-04 Fonte: Reference code: 01-083-0971 banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) 1970	45
Tabela 08 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-075-1593 compatível ao caulim-05 Fonte: Reference code: 01-075-1593 banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) 1946	45
Tabela 09 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-089-5423 compatível à zeolita 01 Fonte: Reference code: 01-089-5423 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1998.....	47
Tabela 10 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-038-0241 compatível à zeólita 04 Fonte: Reference code: 00-038-0241 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959.....	48
Tabela 11 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-039-0222 compatível à zeolita 06 Fonte - Reference code: 00-039-0222 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1984.....	49
Tabela 12 - Análise física das peças Fonte: Autor 2020	51
Tabela 13 - Dados experimentais–DBC, densidade das peças em g/cm ³ Fonte: Autor 2020 .	56
Tabela 14 - Quadro dos resultados da ANOVA Fonte: Autor 2020	56
Tabela 15 - Dados da análise fatorial Fonte: Autor 2020.....	57

Tabela 16 - Quadro dos resultados da ANOVA com análise fatorial Fonte: Autor 2020.....	57
Tabela 17 - Quadro das médias das densidades Fonte: Autor 2020.....	58
Tabela 18 - Teste de Tukey por linha Fonte: Autor 2020	58
Tabela 19 - Teste de Tukey por coluna Fonte: Autor 2020.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Mapa adaptado da localização das minas de exploração Fonte: Autor,2019	23
Figura 02 – Planta da empresa Cadam em Monte Dourado - PA Fonte: Site da Cadam S/A, 2020.....	24
Figura 03 – Planta da empresa Imerys Caulim S/A no Rio Capim -PA Fonte: Site da Imerys S/A, 2020.....	25
Figura 04 - (a) Estrutura química da zeólita NaA, (b) Estrutura cristalográfica da Zeólita NaA Fonte: (a) Elaborado pelo autor, 2020 adaptado (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013); (b) adaptado (PETRY; PENHA; PERGHER, 2008)	28
Figura 05 - Processo de sinterização a) partículas iniciais b) estágio 1 c) estágio 2 e d) estágio 3 Fonte: Adaptado de GERMAN, 1992	29
Figura 06 – Mapa dos pontos de coleta do caulim bruto Fonte: Autor, 2018	32
Figura 07 - Amostra de caulim bruto denominado CAU-01 retirado do barranco em Santarém Fonte: Autor, 2019.....	33
Figura 08 - Reator hidrotermal Fonte: Autor, 01/2019	35
Figura 09 - Fluxograma da rota de síntese de zeólita A Fonte: Laboratório de síntese e caracterização de novos materiais -UFOPA, 2018.....	37
Figura 10 - Teste de imersão (método de Arquimedes) Fonte: Autor, 01/2020.....	38
Figura 11 - Peletizadora usada para conformação das amostras Fonte: Autor, 2019.....	39
Figura 12 - Forno mufla sendo aberto para retirada das peças cerâmicas Fonte: Autor, 01/2020	40
Figura 13 - Fluxograma da rota de queima das peças confeccionadas com zeólita A Fonte: Autor, 2019.....	40
Figura 14 - Difratoograma de análise do Caulim 01 Fonte: Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970	43
Figura 15 - Difratoograma de análise do Caulim 02 Fonte: Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970	43
Figura 16 - Difratoograma de comparação do cau_01 e cau_02 Fonte: Autor, 2020	44

Figura 17 - Difratoograma comparação do cau_04, cau_05 e cau_06 Fonte – Autor, 2020.....	46
Figura 18 - Difratoograma de análise do Zeólita 01 Fonte: Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1998	47
Figura 19 - Difratoograma de análise da zeólita 04 Fonte: Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959	49
Figura 20 - Difratoograma de análise da zeólita 06 Fonte: Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1984	50
Figura 21 - Difratoograma de comparação de resultados de DRX das zeólitas estudadas.Fonte: Autor, 2020.....	51
Figura 22 - Densidade das peças cerâmicas Fonte: Autor, 2020.....	52
Figura 23 - Porosidade aparente pela temperatura de sinterização Fonte: Fonte: Autor, 2020	53
Figura 24 - Gráfico de porosidade aparente pela temperatura de sinterização Fonte: Autor, 2020	53
Figura 25 - Peças sinterizadas a partir das amostras Zeo_01. a) 500°C b)600°C c)700°C, Zeo_04. d) 500°C e)600°C f)700°C e Zeo_06. g) 500°C h)600°C i)700°C todas por 4h Fonte: Autor, 2020	55
Figura 26 - Difratoograma de comparação de resultados de DRX das peças cerâmicas após queima a 700°C por 4 h. Fonte: Autor, 2020.....	60
Figura 27 - Gráfico do diagrama de fases do quartzo de temperatura por pressão. Fonte: VLACH apud Guerra, 2013	61
Figura 28 - Análise térmica-analítica da amostra Zeo_01. Fonte: Autor, 2020	63
Figura 29 - Análise térmica-analítica da amostra Zeo_04. Fonte: Autor, 2020	64
Figura 30 - Gráfico da análise termo analítica da amostra Zeo_06 Fonte: Autor, 2020	65

LISTA DE SIGLAS

Al	Alumínio;
Al ₂ O ₃	Trióxido de alumínio;
ANA	Agência Nacional de Águas;
ANOVA	Analyse of variance;
ATR	Refletância Total Atenuada;
Ba	Bário;
Ba(CH ₃ COO) ₂	Acetato de bário;
Ca	Cálcio;
CADAM	Caulim da Amazônia S.A.;
DRX	Difratometria de Raio-X;
DTA	Análise térmica diferencial;
DTG	Derivada de termogravimetria;
DSC	Calorimetria exploratória diferencial;
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto;
ESTATÍSTICA F	Estatística usando a tabela de distribuição de Fisher-Snedecor;
H ₂ O	Óxido de hidrogênio (água);
ICDD	International Center for Diffraction Data;
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Studies;
K	Potássio;
MEV	Microscópio eletrônico de varredura;
Na	Sódio;
NaOH	Hidróxido de sódio;
OMS	Organização mundial de Saúde;
SBU	Secondary Building Units;
Si	Silício;
SiO ₂	Dióxido de silício;
TG	Termogravimetria;
UFAM	Universidade Federal do Amazonas;
UFPA	Universidade Federal do Pará

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivo geral	19
1.1.1 Objetivos Específicos	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 Matéria prima: Conhecendo o Caulim	21
2.2 Geologia: caulim primário e caulim secundário	21
2.3 Caulim da Amazônia: Exploração no estado do Pará	22
2.4 Zeólitas	25
2.4.1 Processo de síntese da Zeólitas.....	28
2.5 Sinterização: Transformação do pó em cerâmica porosa	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Descrição da área de coleta	31
3.2 Origem da matéria prima	33
3.3 Síntese da zeólita A	34
3.3.1 Cálculos estequiométricos	35
3.4 Caracterização Estrutural	37
3.5 Processamento cerâmico dos corpos de prova	38
3.6 Metodologia de escolha de matéria prima	40
3.7 Análise estatística	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Caracterização inicial	42
4.1.1 Caulim coletado em Santarém	42
4.1.2 Caulim da mina do Rio Capim	44
4.2 Zeólita sintetizada	46
4.2.1 Análise da difração de raios X das zeólitas obtidas.....	46

4.3 Resultados do processamento cerâmico	51
4.3.1 Análise estatística	55
4.3.2 Caracterização das cerâmicas produzidas a 700 °C	60
4.3.3 Análise TG/DTG/DSC/DTA	62
CONCLUSÃO.....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXOS	72
APÊNDICES	83

1. INTRODUÇÃO

Séculos após a revolução industrial, a sociedade convive com a escassez de recursos naturais, sejam os essenciais à vida como: água, ar e solo, ou os destinados à energia e ao bem-estar como: petróleo, metais, entre outros. A sociedade pós-revolução industrial nos obrigou a usar cada vez mais matéria-prima e energia para o conforto do homem moderno, porém em consequência tivemos crescimento acentuado da poluição, devido a ações antrópicas e industriais.

Outro problema gerado com a revolução industrial e tecnológica, foi o crescimento da população, com isso, houve o aumento vertiginoso na demanda por recursos, exigindo a produção de produtos numa escala menor de tempo. A produção de alimentos, bens, produtos, combustíveis, etc, tiveram que alavancar seus resultados de forma que ficaram mais eficientes ao longo das décadas.

As evoluções nos modos de produção resultaram em consequências, porém houveram diversas pesquisas com o objetivo de diminuir os impactos negativos sobre o meio ambiente, entre eles estão as técnicas de aplicação de materiais naturais e sintéticos para tratamento de efluentes (ARRUDA; MATOS; TARLEY, 2003). Entre os materiais relevantes estão os do grupo das zeólitas, sabe-se que os mesmos poderiam servir como filtros (*peneiras moleculares*), catalizadores de hidrocarbonetos, dentre outras aplicações (SHINZATO, 2007).

As zeólitas podem ser de origem natural ou sintética. As zeólitas naturais não são encontradas com tanta facilidade, isso porque sua formação acontece em condições hidrotermais específicas ou através de alterações de rochas vulcânicas, especialmente em lavas basálticas. As zeólitas naturais usadas comercialmente são provenientes de jazidas de associados de rochas sedimentares e/ou rochas vulcano-sedimentares, elas são chamadas genericamente de zeólitas sedimentares, entre elas destacam-se cinco tipos, a saber: analcina, clinoptilolita, heulandita, laumontita e phillipsita (LUZ; LINS, 2008).

Uma desvantagem das zeólitas naturais são as quantidades de impurezas e a não uniformidade dos seus canais internos (LUZ; LINS, 2008). Em substituição do grupo de zeólitas naturais, verificou-se que era possível sintetizá-las em laboratório, tendo como vantagem a maior uniformidade em composição, pureza elevada e possibilidade de se modelar suas propriedades, de modo a aperfeiçoá-las para aplicações industriais específicas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZALEZ, 2013).

A zeólita sintética tem como matéria-prima mais comum o *caulim*, sendo esse, o nome comercial do mineral caulinita. Na indústria, ele tem uma gama de possibilidades de aplicações, que vão desde revestimento de papel até a fabricação de refratário. Esse mineral é um argilomineral rico em alumínio e silício; sua cor natural é branca de consistência fina assemelhando-se ao talco em aparência. Na Amazônia, há inúmeros depósitos de caulim de boa qualidade e com reconhecimento internacional. As maiores empresas de beneficiamento existente na região atuam quase que exclusivamente na produção de caulim para cobertura de papel e estão localizadas no Estado do Pará. Nesse estado estão presentes as minas da CADAM S.A, Imerys Rio Capim Caulim S/A e Pará Pigmentos S/A (SOUSA, 2011; MORAES et al., 2013).

A origem da palavra *zeólita* vem do grego *zeo* (fever) e *lithos* (pedra). A nomenclatura zeólita foi utilizada inicialmente por Cronstedt em 1782, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, essa denominação se deu pelo fato do mineral parecer ferver quando sob aquecimento, liberando quantidade significativa de bolhas de água (FOLETTTO; KUHNNEN; JOSÉ, 2000; BRECK, 1974).

Atualmente, essa nomenclatura abrange uma quantidade elevada de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns, como porosidade e arranjo atômico. Essas características fazem com que as zeólitas possuam superfície interna significativamente maior que a externa (FOLETTTO; KUHNNEN; JOSÉ, 2000).

A região amazônica é rica em recursos naturais: minérios, água, petróleo e biodiversidade. A maioria desses recursos naturais disponíveis na Amazônia é esgotável, fato esse que faz com que alguns cuidados devam ser tomados para a conservação dos mesmos. Segundo dados da Agência Nacional de Águas (ANA), a Região Hidrográfica Amazônica (RH Amazônica) ocupa 45% do território nacional, abrangendo sete estados (Acre, Amazonas, Rondônia, Roraima, Amapá, Pará e Mato Grosso). A região concentra 81 % da disponibilidade de águas do país; tendo densidade populacional 10 vezes menor que a média nacional (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2020). Entretanto, a qualidade da água tem sido prejudicada devido, principalmente, ao avanço das explorações minerais ao longo da calha dos rios que compõem a região hidrográfica amazônica.

Por décadas, houve exploração predatória com métodos arcaicos de garimpagem, prioritariamente por causa de ouro. Na maioria dos garimpos da região ainda se predominam a utilização de técnicas rudimentares até os dias atuais no processo de extração de ouro, dessa

forma, os garimpeiros realizam o despejo descontrolado de íons de mercúrio em rios, lagos e igarapés.

As consequências dessas ações antrópicas podem ser observadas na quantidade de deposição de sedimentos nos rios de água claras. Em meio a esse sedimento podemos encontrar: argilas, silicatos, quartzo e metais pesados diluídos na água, em quantidades nocivas à saúde. Devido à exploração mineral na região, também ocorre a presença de bacias de rejeitos minerais em diversos pontos, proporcionando sérios riscos de contaminação (SIQUEIRA; APRILE, 2012).

Além da contaminação inorgânica, a falta de medidas sanitárias eficazes contribui para o agravamento do problema. O saneamento básico pode ser entendido como o conjunto de ações fundamentais de saúde pública, compreendendo o abastecimento de água em quantidade suficiente para assegurar a higiene adequada e o conforto, com qualidade compatível com os padrões de potabilidade, esgotamento sanitário, manejo adequado de águas pluviais, de resíduos sólidos e controle ambiental de animais transmissores de doenças. Embora se tenha um conceito claro, o relatório do Instituto Trata Brasil (2017), afirma que aproximadamente 10,4 % da população da região norte que vive nas cidades tem acesso a saneamento básico; e infelizmente a população ribeirinha não tem acesso, nem tão pouco água tratada, logo acabam por consumir água proveniente de mananciais, lagos e rios, deixando-os expostos a riscos eminentes de contaminação.

A água pode afetar a saúde do homem: pela ingestão direta, na preparação de alimentos; na higiene pessoal, na agricultura, na higiene do ambiente, nos processos industriais ou nas atividades de lazer (DUARTE et al,2015). Os riscos para a saúde relacionados com a água podem ser distribuídos em duas categorias: riscos relacionados com a ingestão de água contaminada por agentes biológicos (bactérias, vírus e parasitos), pelo contato direto, ou por meio de insetos vetores que necessitam da água em seu ciclo biológico; riscos derivados de poluentes químicos e radioativos, geralmente efluentes de esgotos industriais, ou causados por acidentes ambientais (BRASIL, 2006. Manual de Saneamento, Cap. 2 pag. 34).

Em muitas cidades no interior da Amazônia como, por exemplo, a cidade de Santarém, grande parte dos efluentes domésticos são lançados brutos no meio ambiente por meio de rede de drenagem que os encaminha ao rio ou tanque séptico seguido ou não de sumidouro, contaminando assim o solo e os lençóis freáticos superficiais. A maior parte da população de Santarém é abastecida por água captada desses lençóis freáticos, através de poços

ponteiras que tem entre 16 a 22 m de profundidade, atingindo lençóis superficiais contaminados e oferecendo água não potável à população (ANDRADE, 2015 p.29-30)

A cidade de Santarém conta com duas estações de tratamento de esgoto -ETE fazendo jus à política de saneamento básico regida pela Lei N° 11.445/2007. Uma está localizada no oeste da cidade, é chamada de ETE do Irurá, tendo sua instalação às margens da reserva ambiental do lago do Mapiri, com despejo direcionado para o rio Tapajós e a outra chamada ETE do Urumari localizada no bairro de mesmo nome, está à leste da cidade, tendo seu despejo de efluentes direcionado para o rio Amazonas. Juntas são capazes de cobrir, segundo dados do IBGE (2010), cerca de 38,1% dos domicílios localizados na sede política de Santarém (OLIVEIRA; OLIVEIRA; MOTA; SILVA; LESS, 2018).

A ETE do Irurá atualmente capta os resíduos das habitações localizadas no residencial Salvação, tendo dois módulos UBOX com espaço para ampliação de mais seis. A ETE do Urumari tem um módulo em operação, podendo ser colocado mais seis. Unidas podem atender até 25.000 pessoas, com capacidade em torno de 50 l/s. Conforme plano diretor da prefeitura, quando instalados todos os módulos UBOX, as duas estações terão capacidade para tratar até 600 l/s o que corresponde ao atendimento de 300.000 habitantes (SANTARÉM-PARÁ, 2019).

Em comunidades ribeirinhas, que vivem em áreas de várzea, no interior da Amazônia, os esgotos domésticos também são lançados no solo ou diretamente no Rio Amazonas que é a única fonte de água disponível para o uso da população, inclusive para o consumo e preparo de alimentos. Entretanto, há variação sazonal dos níveis das águas. Quando os níveis estão baixos, o solo da região é ocupado pela agricultura, pecuária e ações antrópicas, sem cuidados com a qualidade sanitária da área. Nos meses em que os níveis dos rios se elevam esses dejetos deixados na época da vazante, se misturam com a água dos rios, contaminando os mesmos (PINEDO-VASQUEZ et al., 2008).

A ineficiência ou ausência dos sistemas de saneamento básico agravam as dificuldades encontradas pelas comunidades no acesso à água potável ou minimamente tratável. Elas têm a situação potencializada no período de cheia quando os dejetos são lançados diretamente no rio, de onde, inevitavelmente, a água é retirada para utilização nas atividades domésticas.

Sabemos que a região amazônica é extremamente rica em recursos naturais essenciais às mais diversas atividades industriais. Uma característica da Amazônia é possuir grandes bacias de água doce. Neste sentido, é interessante a preocupação da população em geral

com a qualidade e preservação desses afluentes. É fato que grande parte dos rios da Amazônia apresenta algum tipo de contaminação por despejos descontrolados de produtos químicos tóxicos provenientes de esgotos a céu aberto de algumas cidades, como é o caso da cidade de Santarém, localizada no oeste do estado do Pará.

Nessa perspectiva, os materiais zeolíticos mostram-se grandes aliados no controle, preservação e manutenção dessas bacias, já que uma das principais características das zeólitas é a de servir como trocadora de íons de metais pesados, podendo ser utilizadas na remoção de contaminantes que possam ser encontrados nos rios da Amazônia ou até em outros corpos d'água que necessitem desse mesmo tipo de tratamento. Assim, utilizar matéria-prima da própria região (caulim) para produzir um material que tem grande potencial de aplicação como forma de tratamento de efluentes, constitui-se como uma alternativa tecnologicamente viável.

A síntese de zeólita tipo A (NaA) pode ser aplicada no tratamento de água consumida pelas comunidades ribeirinhas de várzea na região de Santarém. Uma vez que as propriedades de peneira molecular das zeólitas são úteis para reter impurezas orgânicas e inorgânicas. A metodologia deste trabalho consiste em sintetizar zeólita a partir de caulim natural da Amazônia, realizar caracterização física por meio de DRX, desenvolver um processo de queima (processamento cerâmico) para produzir uma cerâmica através do pó de zeólita sintetizado, realizar estudos de resistência térmica, caracterização física e mecânica das cerâmicas desenvolvidas.

O trabalho foi dividido em quatro capítulos: no primeiro estão a introdução, justificativa e objetivos; no segundo, a revisão teórica do estado da arte; no terceiro, a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho; no quarto, a discussão dos resultados obtidos, seguida da conclusão, referências bibliográficas e apêndices.

1.1. Objetivo geral

Desenvolver uma rota de processamento cerâmico de zeólita tipo A sintetizada em laboratório usando de caulim natural da Amazônia.

1.1.1 Objetivos Específicos

- a) Realizar a caracterização das amostras de caulim encontradas na região de Santarém;
- b) Efetuar a síntese de zeólita tipo A partindo de caulim natural encontrado no estado do Pará;

- c) Caracterizar as fases encontradas por meio de Difração de Raio-X;
- d) Identificar o comportamento térmico da zeólita usando TG/DTG/DSC/DTA;
- e) Desenvolver e avaliar um procedimento de sinterização das zeólitas obtidas, de maneira que garanta a maior resistência mecânica sem comprometer a microestrutura do material;
- f) Comparar, estatisticamente por meio de ANOVA, os resultados do ensaio de sinterização para verificar o efeito dos tratamentos térmicos aplicados.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Matéria prima: Conhecendo o Caulim

O caulim é o nome comercial de uma argila de cor branca, granulometria fina, baixo teor de ferro e composto por caulinita, rico em alumínio e silício. Pode ser definido como aluminossilicato hidratado, composto primariamente por *caulinita* e *haloisita*, secundariamente por *diquita* e *nacrita*, cuja composição química aproxima-se de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, que corresponde a aproximadamente 46,54 % de SiO_2 , 39,50 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O sob forma de hidroxila, e outras substâncias em menor quantidade sob a forma de impurezas, tais como; quartzo, micas, feldspatos, óxidos de ferro e titânio, entre outras (MELO et al, 2010; VOLLMANN et al, 2010).

Essa argila possui diversas aplicações das quais podemos destacar usos em papel, cerâmicas avançadas, porcelanas, borracha, plásticos e pigmentos de tintas. Os depósitos de caulim são encontrados em diversas partes do mundo, porém existem poucos de boa qualidade e economicamente viável. Os mais conhecidos estão localizados nos Estados Unidos, estado da Geórgia e da Carolina do Sul, no sudoeste da Inglaterra na província de Cornwall e no Brasil precisamente na região amazônica, com destaque para exploração no estado do Pará (VOLLMANN et al 2010).

No Brasil, a maior parte da produção de caulim está concentrada em três empresas, são elas: Imerys Rio Capim - IRCC, Caulim da Amazônia - CADAM e Pará Pigmentos - PPSA. O caulim explorado em nosso país é consumido, principalmente, pela indústria de papel revestido, sendo cerca de 98 % da produção destinada à exportação. A maior parte do minério exportado, cerca de 45 %, é destinado a fábricas de papel localizadas na Europa (LUZ; LINS, 2008).

2.2 Geologia: caulim primário e caulim secundário

No Brasil, há ocorrência de caulim de origem primária e secundária, sendo encontrado na região amazônica uma maior presença de depósitos do tipo sedimentar (secundário), caracterizado por grandes reservas e com propriedades físico-químicas para diversas aplicações industriais, principalmente no processo de revestimento de papel. Nos demais estados, verifica-se predominância de caulim primário, originado tanto da alteração de

pegmatitos como do intemperismo de granitos, como por exemplo, as reservas dos estados de Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná (LUZ et al, 2008).

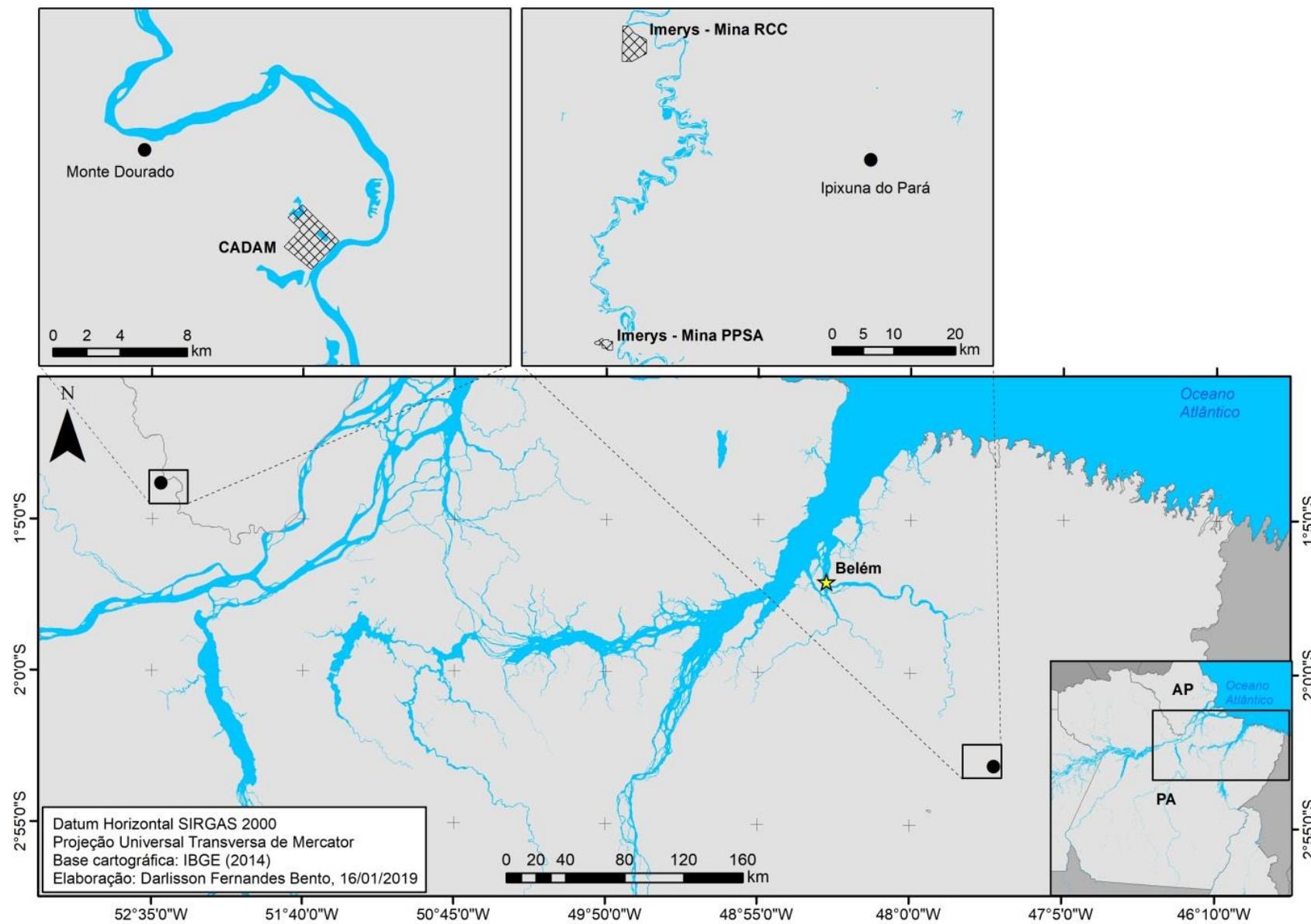
O caulim de origem primário é resultado de: intemperização, processos hidrotermais e solfataras, diretamente na rocha *in situ*, devido principalmente à circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, da ação de emanações vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis (LUZ; LINS, 2008).

Os depósitos de caulim secundários são formados por sedimentação em ambientes lacustres, lagunares ou deltaicos. De acordo com sua origem geológica, o caulim resultante expressa características marcantes. Minerais de depósitos secundários possuem menores teores de quartzo e mica, mas apresenta uma maior contaminação de óxidos de ferro e titânio, o que por consequência altera a colocação branca. Outra característica importante é a granulometria mais fina dos argilominerais (LUZ; LINS, 2008).

2.3 Caulim da Amazônia: Exploração no estado do Pará

Segundo Costa e Moraes (1998), os depósitos de caulim na região amazônica brasileira são de origem laterítica, modificado por reduções subsequentes lacustre e/ou pântanos. Eles são contemporâneos à formação da bauxita nessa mesma região, todos formados a partir de rochas de aluminossilicatos. Estas são as principais rochas sedimentares com origem no período cretáceo (formação Itapecuru e Alter do chão), porém algumas incluem rochas metamórficas e traços de rochas vulcânicas. Após a erosão da parte superior desses perfis, eles se tornaram localmente um substrato para ambientes pantanosos ou lacustres, desenvolvidos principalmente sobre horizontes saprolítico argiloso onde ocorre o caulim. Atualmente existem três principais plantas de extração de caulim na região amazônica: Caulim da Amazônia S/A - CADAM, Pará pigmentos S/A e Imerys Rio Capim S/A, o mapa da figura 01 destaca os pontos de extração de caulim na região amazônica.

Figura 01 - Mapa adaptado da localização das minas de exploração



Fonte: autoria própria

Na Amazônia, a principal planta de exploração de caulim se encontra na divisa dos estados do Pará e Amapá, às margens do rio Jari. A exploração surgiu a partir da sondagem no solo em meados dos anos 70, sob ordens do americano Daniel Ludwig, o qual inicialmente tinha o objetivo de implantar uma usina de produção de celulose às margens do referido rio, no estado do Amapá, esse empreendimento chamado projeto Jari contava com a plantação de 1,6 milhões de hectares de eucalipto no vale do rio Jari. Durante as pesquisas de solo, com o objetivo de fazer a prospecção de calcário e fazer a correção do mesmo, geólogos encontraram resquícios de caulinita nessa região, tais pesquisas apontaram a descoberta de excelentes jazidas desse mineral numa área conhecida como morro do Felipe. (MONTEIRO, 2005)

Em 1977, a Empresa Caulim da Amazônia S/A-CADAM começou suas atividades, destinando cerca de 90 % de sua produção ao comércio exterior, suas atividades se mantêm até os dias atuais. A empresa dispõe de uma usina de beneficiamento primário do minério, estações de mistura e de desareamento perto da área de lavra, na margem esquerda do rio Jari, no Amapá. Entretanto, a usina de processamento de caulim está localizada na margem direita do rio Jari, na localidade de Munguba, no município paraense de Almeirim. A usina está ligada às instalações de beneficiamento de minério por um mineroduto de aproximadamente sete quilômetros de extensão, que atravessa o rio Jari, a planta conta ainda com uma estrutura portuária capaz de receber navios de até 42 mil toneladas e armazéns localizados na Itália e na Bélgica. Atualmente, a empresa atende a 80 clientes em 25 países por intermédio de suas controladas: Cadam Overseas Limited, Kaolin International S.A. e Kaolin International D.V. (MONTEIRO, 2005)

Figura 02 – Planta da empresa Cadam em Monte Dourado -PA



Fonte: Site da Cadam S/A, 2020.

A Imerys Rio Capim Caulim S/A iniciou sua operação no Pará em 1996, com a primeira planta situada em Ipixuna do Pará que fica às margens do Rio Capim no interior do estado, em 2010, a empresa adquiriu a Pará Pigmentos S.A. (PSSA), também localizada às margens do Rio Capim, que pertencia ao Grupo Vale. O minério é extraído das duas minas pertencente ao Grupo Imerys, com estrutura duplicada, a mineradora passou a ter a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo e 71 % de participação na produção de caulim no Brasil. Além dos empreendimentos no Pará, o grupo tem minas e plantas de beneficiamento do caulim no Brasil, Georgia (EUA) e Cornwall (Reino Unido), as principais áreas de presença do minério no mundo. (IMERYS, 2019)

Figura 03 – Planta da empresa Imerys Caulim S/A no Rio Capim -PA



Fonte: Site da Imerys S/A, 2020

2.4 Zeólitas

Um mineral zeólito é composto por aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais e metais alcalinos terrosos, sua estrutura é formada por um labirinto de escalas nanométricas de poros de dimensão molecular com arranjos irregulares de canais e cavidades que podem ser preenchidos por moléculas de água ou outras. (MAIA et al, 2008)

Segundo a definição da *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Name*, (Subcomissão de Zeólitos da Associação Mineralógica Internacional, Comissão de Novos Minerais e Nome Mineral) estruturas zeólitas podem ser definidas como:

[...] Toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”,

normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcaço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400 °C, sendo quase sempre reversível. O arcaço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes. (COOMBS et al., 1997 apud LUZ et al., 2008, p.889-891).

Uma das principais características das zeólitas foi demonstrada em 1960, por Paul Burg Weisz, tratava-se da propriedade de seletividade geométrica causada pelo efeito de “*peneira molecular*” de seus poros e cavidades de dimensões nanométricas. A Mobil em 1968 foi a primeira empresa a usar essa propriedade para craqueamento seletivo de alcanos lineares na produção de gasolina com uso da zeólita natural *erionita* (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

As zeólitas possuem uma porosidade associada à sua estrutura química, o que permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto ela é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. De acordo com o tamanho dos poros, esse mineral é dividido em quatro grupos conforme mostrado na tabela 01 (MELO; RIELLA, 2010).

Tabela 01 - Classificação de porosidade das zeólitas

Grupo	Diâmetro (ϕ)
Poros pequenos	$3 \text{ \AA} < \phi \leq 5 \text{ \AA}$
Poros médios	$5 \text{ \AA} < \phi \leq 6 \text{ \AA}$
Poros grandes	$6 \text{ \AA} < \phi \leq 9 \text{ \AA}$
Poros extragrandes	$\phi \geq 9 \text{ \AA}$

Fonte: (MELO; RIELLA, 2010)

A fórmula geral da composição da zeólita é $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, na qual o cátion **M** de valência **n** neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato, dependendo da posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica; o diâmetro efetivo do poro pode variar devido ao tipo de cátion de compensação. Caso seja o cátion de potássio (K^+), o diâmetro do poro é de aproximadamente 3 Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A, se o cátion for o sódio (Na^+), a porosidade é de aproximadamente 4 Å (zeólita NaA ou zeólita A), e caso seja compensada pelo cátion (Ca^{2+}) o diâmetro será de 5 Å, tratando-se da zeólita 5A (MELO; RIELLA, 2010; UGAL; HASSAN; ALI, 2010).

São encontradas na natureza em condições específicas de temperatura, pressão e presença de soluções aquosas, normalmente se encontra rocha do grupo das zeólitas em regiões

vulcânicas. Essas estruturas são formadas a partir da precipitação de fluídos, em ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. Podem ocorrer em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas com pH básico, como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares (SHINZATO, 2007)

Zeólitas sintéticas são produzidas em laboratórios a partir de condições controladas, comumente a sintetização ocorre a partir de soluções aquosas saturadas de composição apropriada, numa faixa de temperatura compreendida entre 25 °C a 300 °C. A vantagem de se produzir zeólita sintética é a garantia da pureza do mineral. Entretanto, temperaturas de sintetização próximos a 100 °C proporcionam a obtenção de zeólitas com maior volume de porosidade como as zeólitas do tipo A, X e Y. (MEDEIROS et al., 2016)

Atualmente, existem mais de 48 tipos de zeólitas naturais e cerca de 150 tipos de zeólitas sintéticas (PETRY; PENHA; PERGHER, 2008). A classificação das zeólitas muda conforme autores, BRECK (1974) de forma singular e útil, classifica em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (Secondary Building Units - SBU). As SBU's correspondem a estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais. A classificação é seccionada em 7 grupos conforme tabela 02 abaixo.

Tabela 02 - Classificação com base do SBU

Classificação	Característica	Exemplos
Grupo 1	S4R - anel simples de 4 tetraedros	<ul style="list-style-type: none"> • analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita, (P).
Grupo 2	S6R - anel simples de 6 tetraedros	<ul style="list-style-type: none"> • erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada-NaA
Grupo 3	D4R – anel duplo de 4 tetraedros	<ul style="list-style-type: none"> • A, N-A, ZK-4
Grupo 4	D6R - anel duplo de 6 tetraedros	<ul style="list-style-type: none"> • faujasita, cabazita, gmelinita, (X, Y, ZK-5, L).
Grupo 5	T ₅ O ₁₀	<ul style="list-style-type: none"> • natrolita, escolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita
Grupo 6	T ₈ O ₁₆	<ul style="list-style-type: none"> • mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita, bikitaita.
Grupo 7	T ₁₀ O ₂₀	<ul style="list-style-type: none"> • heulandita, clinoptilolita, estilbita, brewsterita.

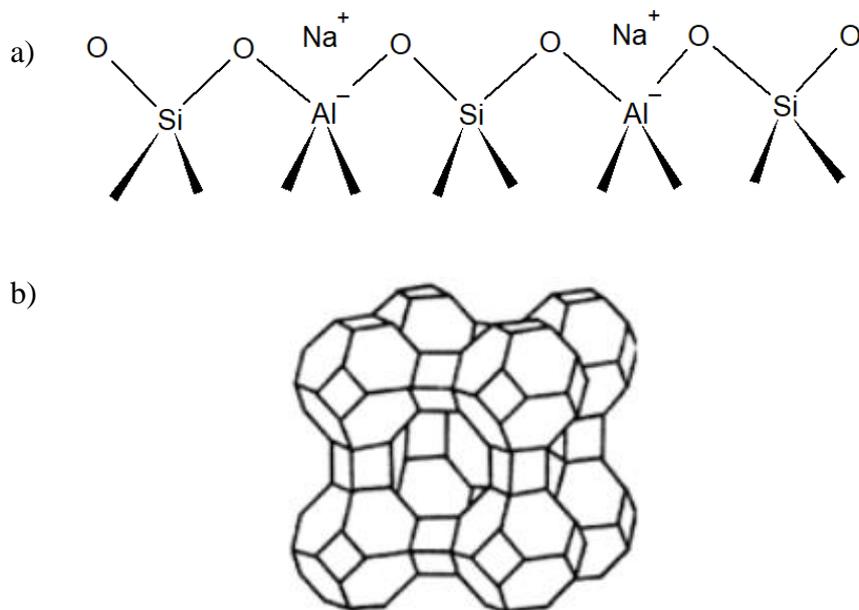
Fonte: adaptado (BRECK, 1974).

2.4.1 Processo de síntese da Zeólitas

As estruturas sintetizadas em laboratório precisam de uma fonte de Al/Si próxima ao da zeólita desejada. No caso da síntese de zeólita NaA, o grupo mineral que tem presença dos elementos em quantidade muito próxima é o caulim. Devido sua relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, esse material é o mais viável para a ocorrência de tal síntese. (MELO; RIELLA, 2010)

O processo de síntese apresenta duas etapas fundamentais. A primeira é responsável pela ativação do caulim, a qual transforma-o em um material amorfo denominado de metacaulim. Essa etapa deixa a estrutura do caulim suscetível a modificação estrutural, a segunda, chamada de zeolitização, é realizada com auxílio de reator hermeticamente fechado onde é colocado uma mistura aquosa de hidróxido de sódio com metacaulim e, posteriormente é aquecida sob pressão, simulando condições hidrotermais. A figura 04 apresenta a estrutura química (a) e a tridimensional da zeólita NaA (b), respectivamente (VOLLMANN et al., 2010).

Figura 04 - (a) Estrutura química da zeólita NaA, (b) Estrutura cristalográfica da Zeólita NaA



Fonte: (a) Elaborado pelo autor, 2020 adaptado (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013); (b) adaptado (PETRY; PENHA; PERGHER, 2008)

A zeólita tipo A tem grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, como adsorvente, aditivo em detergente, peneira moleculares, agricultura e ração animal. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. A composição química típica da zeólita A é $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]27\text{H}_2\text{O}$. Ela possui uma razão Si/Al

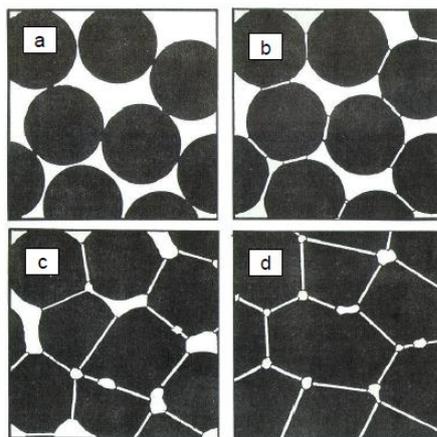
igual a 1, sendo uma das zeólitas com maior capacidade de troca catiônica (VOLLMANN et al. 2010; MELO, 2013).

2.5 Sinterização: Transformação do pó em cerâmica porosa

Esse processo ocorre quando um argilomineral é submetido a um processo de cozimento, chamado tecnicamente de sinterização. A sinterização é um efeito que ocorre no momento em que a argila recebe energia em forma de calor, a peça se contrai e apresenta uma redução em sua porosidade, juntamente com melhorias em sua integridade mecânica, essas alterações ocorrem pela coalescência das partículas de pó em uma massa mais densa, durante o estágio inicial de sinterização, ocorre a formação de pescoços ao longo das regiões entre partículas adjacentes; além disso, um contorno de grãos se forma em cada pescoço e cada interstício entre partículas tornam-se um poro, à medida que a sinterização avança os poros se tornam menores e com formas mais esféricas (CALISTER, 1940).

Segundo Richerson (1992), a sinterização é essencialmente uma remoção dos poros entre as partículas iniciais (acompanhada pelo encolhimento do componente), combinada com o crescimento conjunto e forte ligação entre as partículas adjacentes. A figura 05 ilustra o processo de sinterização.

Figura 05– Processo de sinterização a) partículas iniciais b) estágio 1 c) estágio 2 e d) estágio 3



Fonte: Adaptado de GERMAN, 1992

Entretanto, a porosidade é bem vinda para o processo de filtração da água, logo é necessário injetar alguma matéria junto da massa no momento da conformação, para que o espaço ocupado por elas seja deixado após a queima. Existem processos como a adição de

partículas orgânicas, réplica, gelcasting de espumas cerâmicas entre outros que garantem tal fato (FONSECA et al, 2016).

O caso mais simples de produção de cerâmica porosa é utilizando o método de incorporação de produtos orgânicos na massa de preparação, os quais são removidos durante a queima, deixando poros cujo tamanho está associado com as partículas dos agentes orgânicos. A obtenção das cerâmicas pelo método de réplica consiste na impregnação de uma suspensão cerâmica numa esponja, geralmente de poliuretano, sendo que após a secagem essa espuma é removida por uma operação de queima, resultando num material com porosidade aberta e microestrutura semelhante à da esponja precursora. Já o gelcasting de espumas cerâmicas consiste basicamente na produção de uma suspensão cerâmica com monômeros vinílicos e divinílicos, que polimerizam *in situ*, consolidando o material (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

Para caracterizar a porosidade do material pode ser usada as seguintes equações:

$$PA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100 \% \quad (1)$$

$$AA(\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u} \right) * 100 \% \quad (2)$$

Onde PA = porosidade aparente, m_u = massa úmida, m_s = massa seca, m_i = massa imersa, AA = absorção de água.

Esse método é bastante comum para avaliar a porosidade de um corpo cerâmico (FONSECA et al., 2016).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da área de coleta

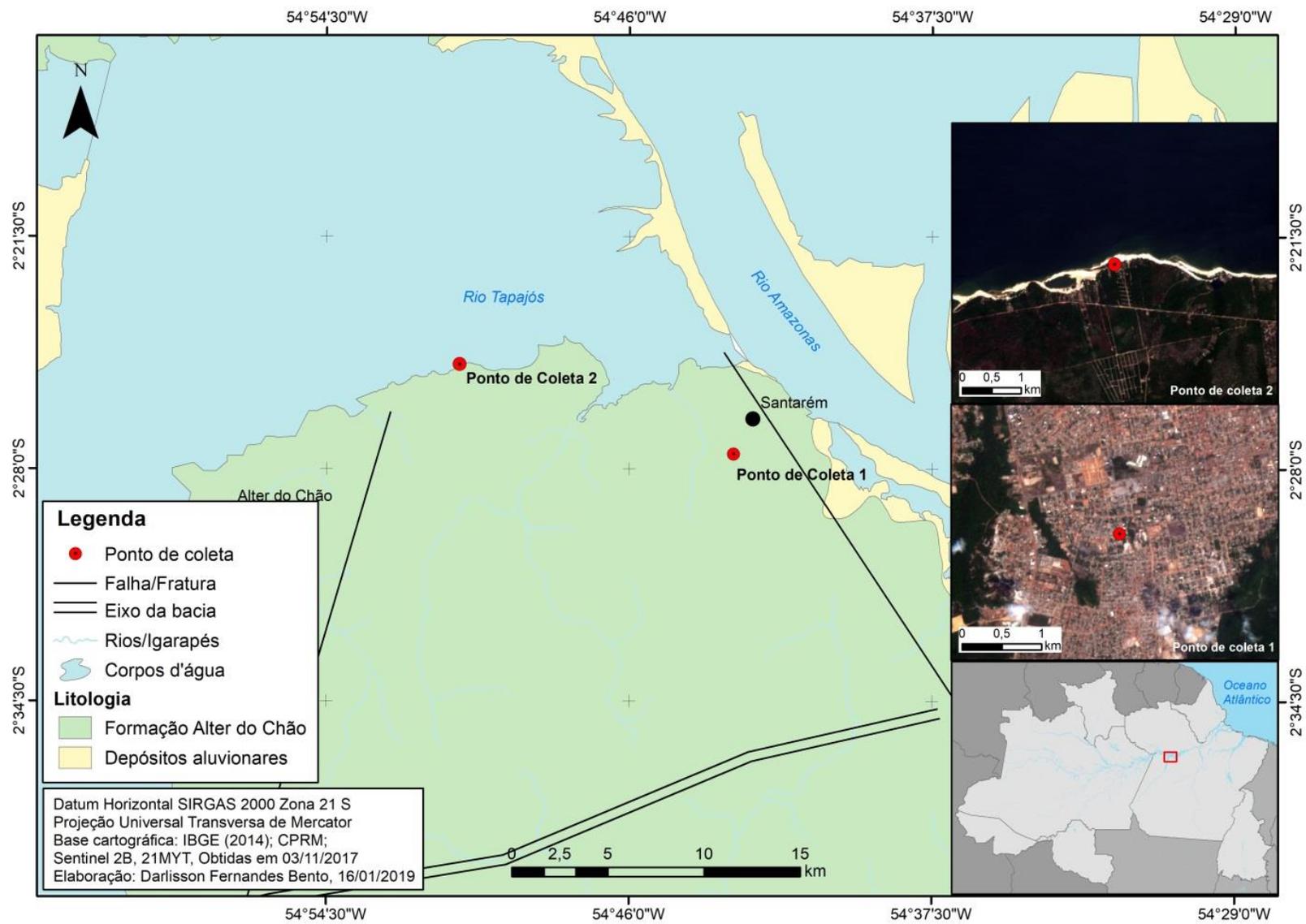
Foram estudadas nesse trabalho 6 amostras distintas, sendo duas coletadas na região do município de Santarém, uma proveniente da cidade de Manaus e três provenientes da empresa Imerys. Somente as amostras de Santarém foram diretamente coletadas durante a pesquisa. Tais amostras foram coletadas em dois pontos, sendo o primeiro na região urbana da cidade e o segundo na região ribeirinha do rio Tapajós em uma comunidade chamada Carapanari.

O primeiro ponto de coleta está localizado no morro conhecido como “Serra do Galo”, nesse morro há presença de vegetação pouco densa, similar a floresta de cerrado. A fauna é composta por animais pequenos como pássaros, lagartos, besouros, borboletas, insetos, roedores e pequenas cobras. O solo tem consistência muito argilosa, cor predominantemente branca, com poucas camadas de arenitos de granulometria fina e média. Por estar dentro da cidade, há presença de casas nas redondezas. O mapa da figura 04 apresenta a localização geográfica do ponto de coleta 01 e 02.

O segundo ponto de coleta, foi na base de falésias localizado próximo a praia na comunidade de Carapanari, às margens do rio Tapajós. Nessa região, o solo é predominantemente argilo/arenoso, resultado de rochas sedimentares. A vegetação é densa aproximando-se de uma capoeira avançada, há presença de árvores lenhosas com 10 metros de altura; na superfície do solo tem uma camada de serapilheira (*litteira*), também é possível notar presença de cipós. A fauna é bem diversificada, onde são encontrados pássaros, lagartos, roedores, insetos pequenos e cobras. Pelo fato de se localizar em um lugar afastado da cidade, há poucos habitantes tornando a paisagem menos antropizada.

A amostra originária de Manaus foi fornecida pelo grupo de pesquisa do laboratório de microscopia da UFAM. A origem desse material é um barranco localizado na região de planalto da cidade de Manaus. Em parceria com a empresa Imerys Caulim S/A foram obtidas as outras três amostras de caulim natural estudadas nessa pesquisa. Essas amostras são de origem da planta do rio Capim no sudeste do Pará.

Figura 06 - Mapa dos pontos de coleta do caulim bruto.



Fonte: Autoria própria, 2018

3.2 Origem da matéria prima

As matérias-primas utilizadas na pesquisa foram coletadas na região amazônica, todas tendo origem sedimentar, no total foram seis amostras sendo duas de caulim da cidade de Santarém-PA (Figura 07), uma amostra de caulim de Manaus-AM e três amostras de caulim do rio Capim-PA disponibilizadas pela Imerys Caulim S/A.

Figura 07 – Amostra de caulim bruto denominado CAU-01 retirado do barranco em Santarém.



Fonte: Autor, 2019

As amostras são argilossilicatos hidratados contendo caulinita como principal componente. Inicialmente, foram testadas seis amostras brutas cujo objetivo era calibrar o processo de síntese de zeólita tipo A quanto à eficácia dos procedimentos. A tabela abaixo mostra como foram identificadas as amostras.

Tabela 03 – Lista de matéria prima

ORDEM	ORIGEM	SIGLA
01	Extraído de barrancos da periferia da cidade de Santarém	CAU-01
02	Extraído de barrancos da praia de Carapanari, as margens do rio tapajós na cidade de Santarém	CAU-02
03	Extraído de barrancos da redondeza da cidade de Manaus	CAU-03
04	Caulim in natural fornecido pela empresa Imerys S/A	CAU-04
05	Caulim refinado fornecido pela empresa Imerys S/A	CAU-05

Fonte: Autor, 2019

A amostra CAU-01 foi encontrada no bairro da floresta na cidade de Santarém situada em uma região periférica pouco habitada. O CAU-02 foi encontrado às margens do rio Tapajós, no barranco próximo à praia do Carapanari. O CAU-03 foi fornecido pela Universidade Federal do Amazonas-UFAM, originário da cidade de Manaus, entretanto, essa amostra foi descartada devido à origem, tornando-a objeto de pesquisa para segundo momento. As três últimas amostras (CAU 04, CAU 05 e CAU 06) foram fornecidas pela empresa Imerys Caulim S/A, retiradas de uma planta do rio Capim. É importante lembrar que essas são as únicas amostras de minas exploradas comercialmente.

Todas as amostras selecionadas foram caracterizadas usando o ensaio não destrutivo difratometria de raio x – DRX da Universidade Federal do Pará, as fases cristalográficas foram identificadas utilizando o programa High Score Plus. Após a análise dos resultados, foram confeccionados gráficos simplificados no programa Origin 8 Pro[®].

3.3 Síntese da zeólita A

A rota de síntese usada foi desenvolvida pela equipe do laboratório de síntese de materiais da Universidade Federal do Oeste do Pará. As amostras de caulim foram calcinadas a 800 °C por 2 h, para que as mesmas atingissem a fase amorfa conhecida como *metaculinita*. A etapa seguinte, chamada de tratamento hidrotermal, consistiu no aquecimento do *metacaulim* obtido em uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio- NaOH, fato fundamental para o processo de zeolitização do material.

Uma solução molar de NaOH (2,25 mol/L) foi misturada com 6,08 g de metacaulim numa porta amostra construído em tecnil, selada num reator de alumínio (ver figura 06) e levado a estufa por 4 h a 110 °C. Foi efetuado um procedimento de lavagem para retirar o excesso de hidróxido de sódio até a zeólita estabilizar seu pH em 8, esse procedimento demandou 500 mL de água deionizada, em seguida o material foi levado para secagem a temperatura ambiente (RODRIGUES, 2013).

O reator hidrotermal (Figura 08) foi construído conforme o projeto do apêndice A. Ele é composto de duas partes, sendo a externa feita em alumínio e a interna em poliamida reforçada com fibras sintética, conhecido comercialmente como tecnil / Technyl[®].

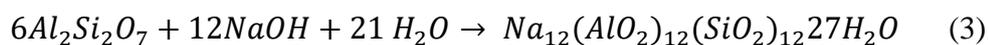
Figura 08 - Reator hidrotermal



Fonte: Autor, 01/2019

3.3.1 Cálculos estequiométricos

A obtenção da quantidade de reagente necessário foi definida através de cálculos estequiométricos utilizando como base a equação da reação de síntese de zeólita balanceada apresentada abaixo:



A partir desta equação é possível estabelecer os valores do produto da massa molar de cada um dos reagentes presentes na reação. As quantidades de reagentes são derivadas da relação molar teórica presente na reação acima. (ABREU, 2012)

Tabela 04 - Compostos moleculares e suas respectivas massas.

Nome do composto	Fórmula Molecular	Massa referente aos mols (g)	Massa molar relativa para 1mol de zeólita A
Metacaulim	6 Al ₂ Si ₂ O ₇	1.332,00	0,6082
Hidróxido de sódio	12 NaOH	480,00	0,2192
Água	21 H ₂ O	378,00	0,1726
Zeólita NaA	Na ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂ ·27H ₂ O	2.190,00	1

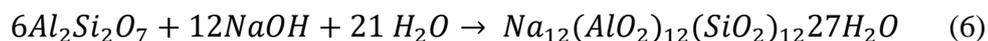
Fonte: Autoria própria, 2020

Para se produzir 10 g de zeólita NaA, utilizando uma solução de hidróxido de sódio numa concentração de 2,25 mol/L, faz-se necessário o cálculo de concentração (4) e volume de solvente (5).

$$n = \frac{m}{M} \quad (4)$$

$$C = \frac{n}{V} \quad (5)$$

Onde: n é o número de mols, m é a massa em grama, M é massa molar, V é o volume e C é a concentração.



Metacaulim [1332 g]	[480 g]	[378 g]	Zeólita A [2190 g]
Metacaulim [6,08 g]	[2,19 g]	[1,73 g]	Zeólita A [10 g]

A solução aquosa de NaOH foi calculada usando a equação 4 e 5, adotou-se 40g/mol de massa molar para efeito de cálculos de mols,

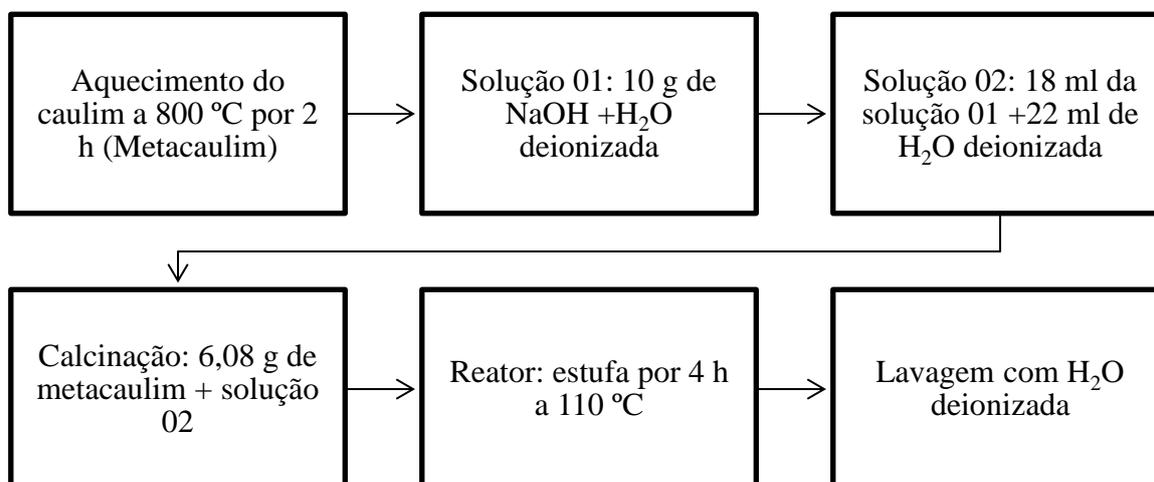
$$n = \frac{2,19 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} \quad \therefore n = 0,05475 \text{ mols}$$

O volume da solução aquosa é dado por:

$$2,25 \text{ mol/L} = \frac{0,05475 \text{ mols}}{V} \quad \therefore V = 0,024333 \text{ L}$$

Logo para se produzir 10 g de massa teórica de zeólita A, são necessários 6,08 g de metacaulim, 2,19 g de NaOH dissolvido em uma solução com volume de 24,33 ml de água deionizada e 1,73 ml de água deionizada para ter uma reação completa

Figura 09 - Fluxograma da rota de síntese de zeólita A



Fonte: Laboratório de síntese e caracterização de novos materiais -UFOPA, 2018

3.4 Caracterização Estrutural

Este trabalho tem por base a continuidade de pesquisas realizadas a partir de zeólitas sintetizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais da UFOPA através do método hidrotermal. As técnicas utilizadas na caracterização estrutural da matéria prima e produto beneficiado foram o DRX, TG, DTG, DSC, DTA, teste de Arquimedes e ensaio de resistência a passagem de água. A técnica de difração de raio X - DRX permitiu a identificação das estruturas cristalinas dos materiais que foram estudados.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório Síntese e Caracterização de Novos Materiais da UFOPA, laboratório de microscopia da UFAM e o no laboratório de Engenharia de Materiais da UFPA, todos esses laboratórios detêm equipamentos similares ao da UFOPA, o mesmo trata-se do difratômetro de raio-X, modelo D2 Phaser, da Bruker. Para tais medidas, as amostras em pó foram colocadas no porta amostras e submetidas à incidência de um feixe de raios-X. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, passo angular (2θ) igual a $0,02^\circ$, ângulo inicial (2θ) igual a 5° , ângulo final (2θ) igual a 90° , e velocidade angular do feixe ($2\theta/\text{min}$) igual a $0,5$ para todas as amostras, no modo contínuo.

Após a obtenção dos difatogramas, as fases cristalográficas foram identificadas utilizando o programa Philips X'Pert HighScore, em conjunto com os bancos de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction

Data (ICDD), através da comparação do padrão experimental obtido com fichas difratométricas das fases individuais disponibilizados nesses bancos de dados.

Após o processo de síntese, foi realizado o ensaio de termo analítico TG, DTG, DSC e DTA, todos foram utilizados para avaliar o comportamento da zeólita A sintetizada durante o processo de sinterização. As amostras também foram submetidas aos ensaios, utilizando um equipamento SDT Q600 da Ta Instrument, pertencente ao laboratório de Ensaios Físico-Químicos/FT/UFAM. A amostra foi aferida a aproximadamente 10 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura final de 1100 °C, com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min. O cadinho utilizado nos testes foi o de alumina de 90 microlitros sem tampa.

As amostras foram conformadas em peletizadora e queimadas no forno. Em seguida, as densidades das amostras foram avaliadas utilizando o método de Arquimedes (Figura 10), sendo assim, identificados o grau de porosidade após o processamento cerâmico. Nesse teste, as peças sinterizadas tiveram suas massas aferidas ao sair do forno, em seguida foram colocadas imersas em água deionizada por 24 h; após esse período elas foram retiradas do recipiente, removido o excesso de água e tiveram suas massas aferidas novamente. O próximo procedimento foi realizar medida de massa com a peça imersa em fluido, para isso foi colocada a balança em uma base elevada juntamente com um arranjo de massa desprezível preso a amostra, esse corpo de prova foi imerso na água e seu valor de massa anotado.

Figura 10 - Teste de imersão (método de Arquimedes)



Fonte: Autor, 01/2020

3.5 Processamento cerâmico dos corpos de prova

Após a síntese da zeólita A, o material foi levado a etapa de processamento cerâmico, tendo amostras retiradas para serem realizadas caracterizações físico-químicas. O

material foi preparado com moagem e laminação, em seguida foi aglutinado com água deionizada e colocado na fôrma (peletizadora, figura 11) para conformação com 1,5 Ton. (50,9 kgf/cm²) o que representa aproximadamente 0,07791 MPa sobre cada peça, as amostras foram feitas com dimensões 20 mm de diâmetro por aproximadamente 4 a 10 mm de altura (ZORZI; PEROTTONI; JORNADA, 2004). A mistura argilosa foi composta por 75% de zeólita e 25% de água em massa, a figura 13 mostra o fluxograma de processamento cerâmico utilizado.

A fôrma foi desenvolvida exclusivamente para o presente trabalho, sendo construída em aço carbono AISI 1045, composto de 5 peças: uma base roscável, um cilindro roscável (corpo), um pistão e duas moedas de compressão (ver apêndice A). A prensa hidráulica usada é da marca Bonevau tendo capacidade máxima de 15 toneladas. Após a retirada da prensa as peças foram armazenadas para secagem em temperatura ambiente de 19°C com umidade relativa do ar entre 75 e 85% por 7 dias, o processamento cerâmico finalizou com ensaios de calcinação de 500, 600 e 700 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min, utilizando forno tipo mufla, da Jung (ROLLMANN, 1982; CALISTER, 1940).

A resistência mecânica foi estudada através de ensaio de resistência das peças a passagem de água. Para isso, foi desenvolvido um arranjo contendo um reservatório a 2 metros de desnível (pressão nominal de 2 m.c.a.) em relação ao cartucho porta amostra, a vazão calculada do arranjo é de 0,000109 m³/s ou 0,109 l/s. Após a passagem de fluxo de água contínuo por 120 segundos foi analisado a perda de massa da peça.

Figura 11 - Peletizadora usada para conformação das amostras



Fonte: Autor, 2019

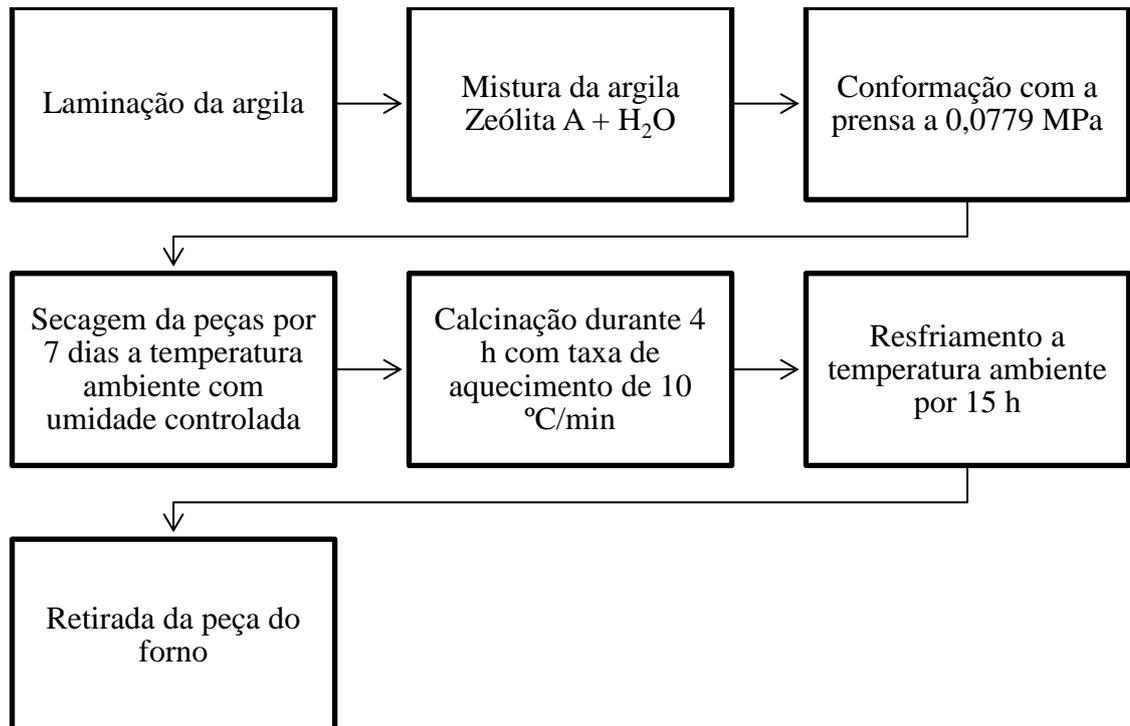
O forno mufla utilizado nos experimentos pertence ao laboratório de tecnologia da madeira do Instituto de biodiversidade e Floresta – IBEF/UFOPA.

Figura 12 - Forno mufla sendo aberto para retirada das peças cerâmicas



Fonte: Autor, 01/2020

Figura 13 - Fluxograma da rota de queima das peças confeccionadas com zeólita A



Fonte: Autor, 2019

3.6 Metodologia de escolha de matéria prima

Foram escolhidas 3 amostras de caulim para seguir com o processo de síntese de zeólita A, os critérios adotados foram: origem, porcentagem de areia, textura da amostra e

aspecto natural. A tabela abaixo mostra o resultado das escolhas usando a técnica Matriz de Decisão (SPADA, 2019). As pontuações atribuídas vão de 1 a 3, sendo o valor 1 representando a decisão menos favorável e o 3 a decisão mais favorável. Julgamos mais favorável o caulim de origem mais próxima de Santarém, com menor porcentagem de areia, granulometria fina com consistência argilosa suave com pega moderada e aspecto bruto.

Tabela 05 – Matriz de Decisão utilizada para seleção das amostras

Amostra	Origem	% Areia	Textura da amostra	Aspecto natural	Total
CAU-01	3	3	3	3	12
CAU-02	3	1	1	3	8
CAU-03	1	3	1	3	8
CAU-04	2	3	3	3	11
CAU-05	2	3	2	2	9
CAU-06	2	2	3	3	10

Fonte: Autor, 2019

Como resultado da aplicação da Matriz de Decisão foram selecionadas as amostras CAU-01, CAU-04 e CAU-06. Essas amostras foram continuadas para o processo de síntese e nomeadas como ZEO-01, ZEO-04 e ZEO-06.

3.7 Análise estatística

Os resultados da densidade das peças após os ensaios de sinterização foram validados usando o Microsoft Office Excel 2019[®] com aplicação da metodologia de Delineamento de Blocos Casuais – DBC com aplicação análise de variância – ANOVA estatística F e teste de Tukey, com significância de 5 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização inicial

4.1.1 Caulim coletado em Santarém

As amostras coletadas na cidade de Santarém, chamadas de Cau-01 e Cau-02, têm como característica primordial ser de origem secundária oriundas de rochas sedimentares, apresentando consistência argilosa e granulometria fina de cor branca, caulinita, micas, feldspato e pouca quantidade de silício. O caulim 01 foi caracterizado usando com base a ficha de referência 00.029-1488 (Tabela 05) para o caulim e código de referência: 01-083-2466, para identificação de Oxido de silício ambos do banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS).

A segunda amostra, identificada como Cau_02, foi encontrada na margem do Rio Tapajós, no barranco localizado logo após a faixa de areia que se estende por cerca de 100 metros na praia do Carapanari. A consistência é argilo-arenosa, possuindo grande quantidade de areia, sensível ao toque, na sua composição. A caracterização foi feita por meio de DRX, tendo como base as fichas de referência 00-029-1488 para a caulinita e 01-085-1054 com base no banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). A tabela 05 (anexos) mostra os picos característicos do caulim encontrado na amostra Cau-01.

No banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), são apresentados os parâmetros cristalográficos do cristal de caulim monoclinico, a tabela 05 apresenta esses dados.

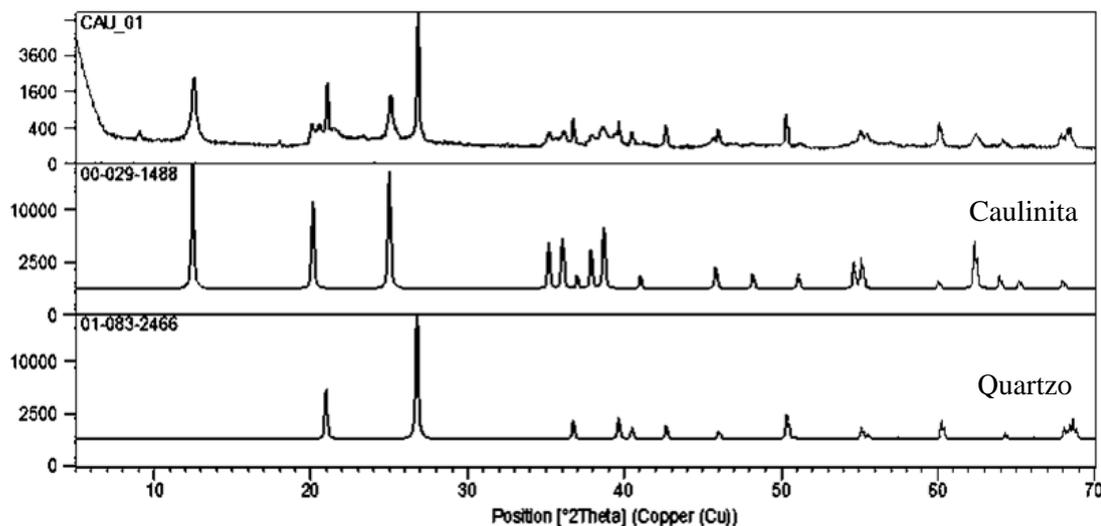
Tabela 06 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-029-1488 compatível ao caulim-01, caulim 02 e caulim 06.

Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	C*/*
a (Å):	5,16
b (Å):	8,93
c (Å):	7,39
α (°):	90
β (°):	104,5
γ (°):	90
Densidade calculada (g/cm ³):	2,6
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	329,68

Fonte – Reference code: 00-029-1488 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

O difratograma da figura 14 apresenta o padrão encontrado para a amostra Cau-01, e os padrões de referência do caulim e do quartzo fornecidos pelo banco de dados, analisados através do software Philips X'Pert HighScore.

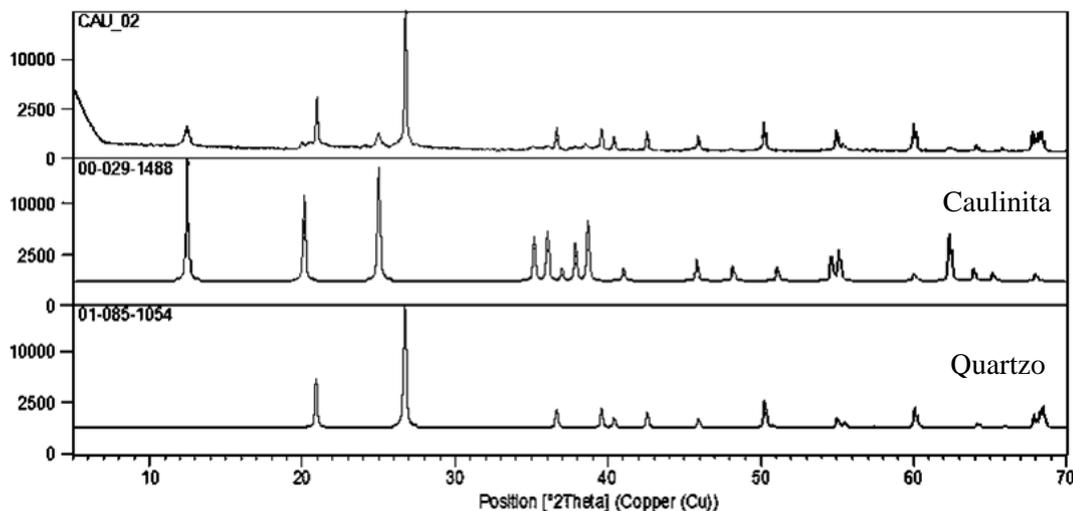
Figura 14 – Difratograma de análise do Caulim 01



Fonte – Banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

Os resultados da análise de DRX do Cau-02 é mostrado na figura 15, nela são apresentados os difratogramas da amostra e bem como do caulim e do quartzo analisado usando o software Philips X'Pert HighScore, com base no banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS).

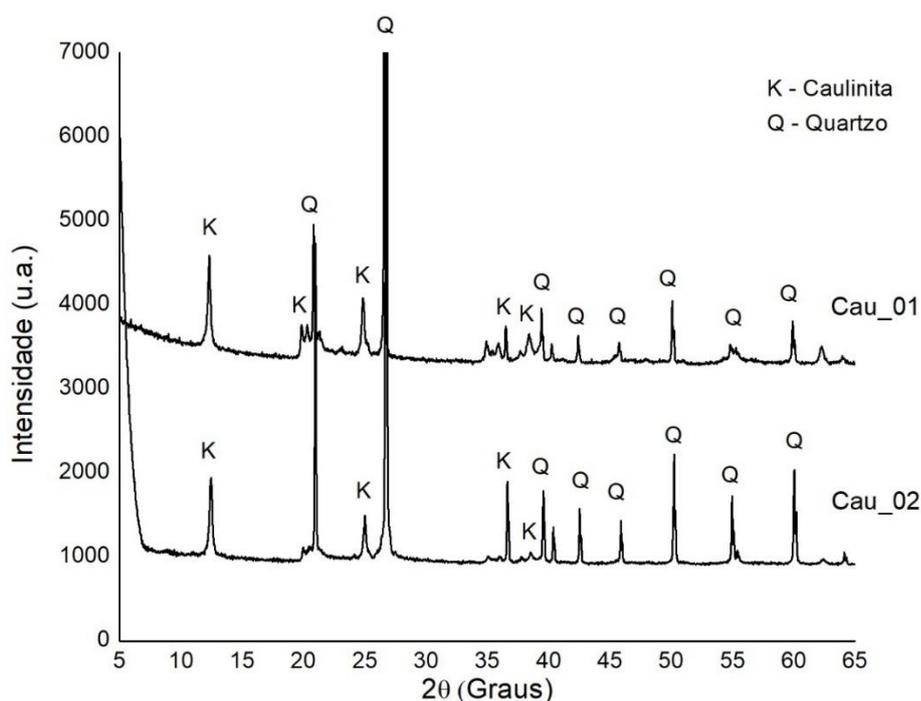
Figura 15 – Difratograma de análise do Caulim 02



Fonte – Banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

Os resultados comparativos do caulim 01 e caulim 02 são apresentados na figura 16, nessa figura são apresentados os difratogramas da análise realizado, tendo seus picos agrupados auxílio do software Origin 8 Pro. Os picos da caulinita são representados pela letra K cuja a fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. De forma similar, os picos que representam o quartzo são mostrados na figura com a letra Q e tem fórmula química SiO_2 .

Figura 16 – Difratograma de comparação do cau_01 e cau_02



Fonte – Autor, 2020

4.1.2 Caulim da mina do Rio Capim

A empresa Imerys S/A em parceria com o grupo de pesquisa do laboratório de síntese e caracterização de novos materiais da UFOPA, concedeu amostras de 3 tipos de caulim explorado na sua mina às margens do rio Capim na região sudeste do Pará. Elas foram identificadas como CAU-04, CAU-05 e CAU-06, as duas primeiras possuem características similares, ambas são de coloração branca, granulometria fina e consistência argilosa. O CAU-06 possui consistência argilo-arenosa, granulometria média e cor levemente avermelhada.

As amostras da empresa Imerys já vieram identificadas como sendo caulim, uma vez que trata de uma mina de exploração comercial. Entretanto, para confirmação dos dados

foram feitas análises de DRX e caracterizadas com base nos bancos de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS). O cau_04 foi caracterizada à fase caulinita com a ficha de código: 01-083-0971 (Anexo 03), o cau_05 foi identificado com a ficha de código: 01-075-1593 (Anexo 05) e o cau_06 foi identificado com a ficha número: 00-029-1488 (anexo 01) para o caulim e com a ficha número: 01-089-8936 para Quartzo.

Na tabela 06, são mostrados dados técnicos da estrutura do caulim encontrado no caulim 04 e identificado com o auxílio da ficha 01-083-0971.

Tabela 07 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-083-0971 compatível ao Caulim 04

Sistema Cristalino	Amórfico
Grupo Espacial	C1
a (Å):	5,1535
b (Å):	8,9419
c (Å):	7,3906
α (°):	91,9260
β (°):	105,0406
γ (°):	89,7970
Densidade calculada (g/cm ³):	2,61
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	164,35

Fonte – Reference code: 01-083-0971 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

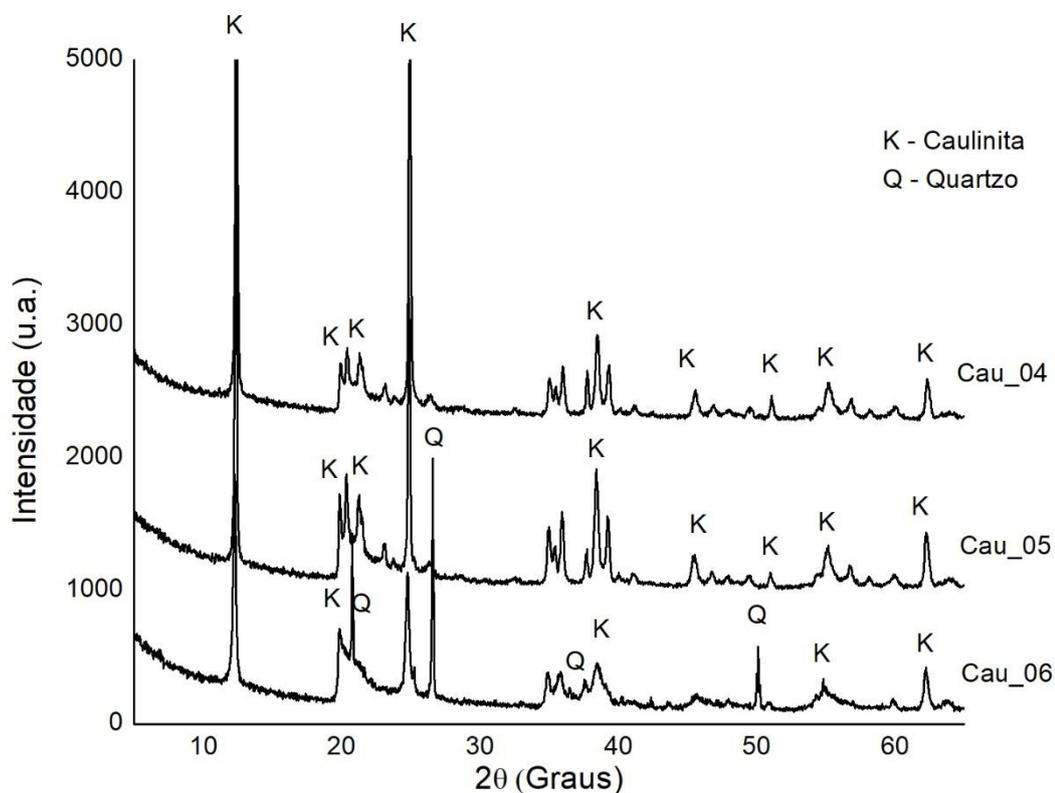
O caulim identificado na amostra cau-05 tem os parâmetros mostrado na tabela 07, nela é possível notar que o sistema cristalino é igual ao encontrado para o cau-04.

Tabela 08 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-075-1593 compatível ao Caulim 05

Sistema Cristalino	Amórfico
Grupo Espacial	C1
a (Å):	5,14
b (Å):	8,89
c (Å):	7,37
α (°):	91,80
β (°):	104,5
γ (°):	90,00
Densidade calculada (g/cm ³):	2,62
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	163,67

Fonte – Reference code: 01-075-1593 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1946

Figura 17– Difratoograma comparação do cau_04, cau_05 e cau_06



Fonte – Autor, 2020

Na figura 17, observa-se a presença de picos majoritários de caulinita K nas três amostras. Os picos identificados com a letra Q representam a presença de quartzo.

4.2 Zeólita sintetizada

4.2.1 Análise da difração de raios X das zeólitas obtidas

A rota de síntese apresentou eficácia nas três amostras utilizadas, elas foram analisadas por meio de DRX. A análise da amostra denominada de ZEO-01 foi feita com base na ficha com código de referência: 01-089-5423 (Anexo 07) do banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), demonstrando a presença de zeólita A.

De forma semelhante à análise do caulim, o resultado de DRX apresenta alguma propriedade da estrutura cristalina da zeólite A encontrada a partir da síntese da zeo-01, esses parâmetros técnicos são apresentados na tabela 09. O sistema cristalino é cúbico com raio cristalino de 24,6077 Å.

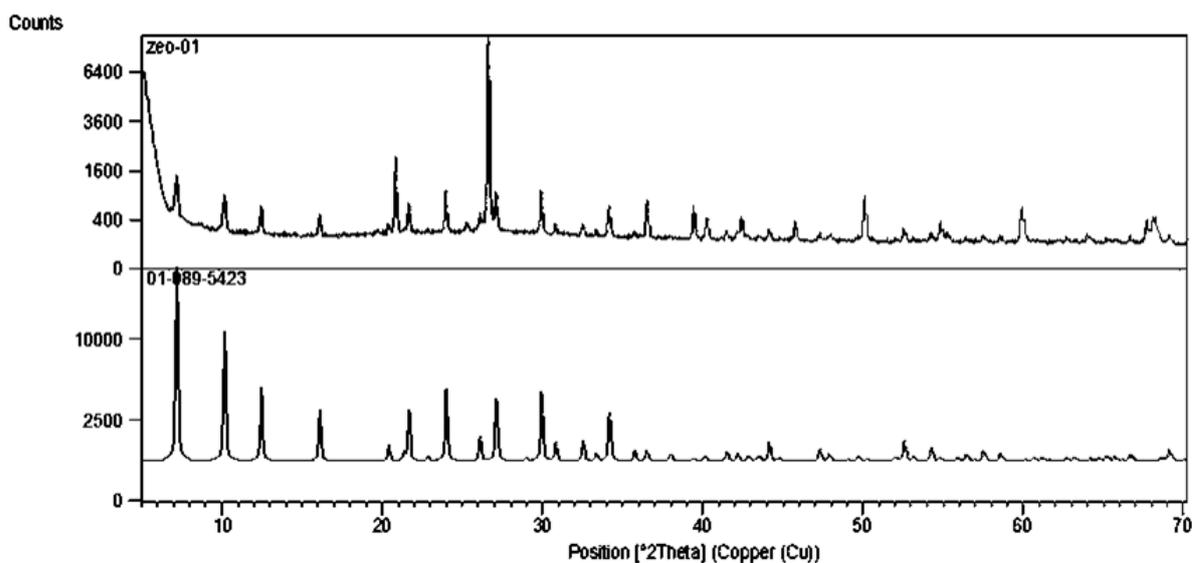
Tabela 09 - Parâmetros cristalográficos da ficha 01-089-5423 compatível à zeólita 01

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	Fm-3c
a (Å):	24,6077
b (Å):	24,6077
c (Å):	24,6077
α (°):	90,00
β (°):	90,00
γ (°):	90,00
Densidade calculada (g/cm ³):	2,02
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	14900,92

Fonte – Reference code: 01-089-5423 banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS, 1998

O difratograma da figura 18 é a plotagem dos dados de picos característicos encontrados no ensaio de DRX da amostra; podemos observar que os picos de maior intensidade estão antes da posição $35^\circ = 2\theta$. Essa figura também mostra o resultado comparativo entre a ficha 01-089-5423 da base Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970, e os dados aferidos pelo DRX, por suposição do padrão é possível identificar a presença de zeólita A na amostra zeo_01.

Figura 18 - Difratograma de análise do Zeólita 01



Fonte: Banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS, 1998

A análise do DRX da amostra Zeo_04 foi feita utilizando como base a ficha número: 00-038-0241 (Anexo 09) do banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959, ela demonstra a presença de zeólita A. Nessa amostra, também foi feita a identificação da fase de quartzo formada por óxido de silício.

A tabela 10 apresenta os parâmetros do padrão 00-038-0241 utilizado para a comparação com o difratograma da amostra zeólita 04 sintetizada. Podemos observar que o raio do cristal é 12,32 Å, sendo essa menor que a zeólita 01.

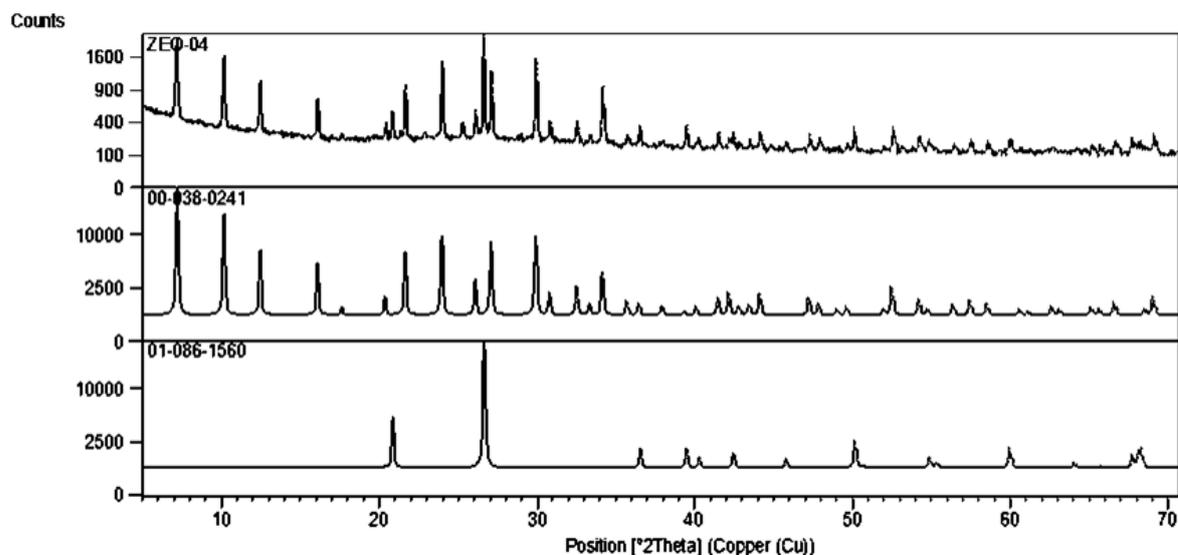
Tabela 10 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-038-0241 compatível à zeólita 04

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	-
a (Å):	12,32
b (Å):	12,32
c (Å):	12,32
α (°):	90,00
β (°):	90,00
γ (°):	90,00
Densidade calculada (g/cm ³):	1,99
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	1869,96

Fonte: Reference code: 00-038-0241 banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959

Abaixo, estão mostrados os resultados comparativos de caracterização encontrados para a análise da amostra zeo-04. O difratograma identificado com o código 00-038-0241, trata-se da plotagem do zeólita A catalogada no banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959, cuja fórmula química é $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,7} \cdot 5,1\text{H}_2\text{O}$. Por superposição de gráfico, podemos confirmar a presença do material zeolítico na amostra ao observar os 4 primeiros picos. O difratograma da ficha número 01-086-1560 representa o quartzo (SiO_2) essa mesma fase cristalográfica foi encontrada na identificação do caulim bruto. Pode-se observar que os picos de maior intensidade se apresentam em posições abaixo de $35^\circ = 2\theta$.

Figura 19 - Difratoograma de análise da zeólita 04



Fonte: Banco de dados do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959

O ensaio de DRX da amostra 06 foi comparado com a ficha 00-039-0222 (anexo 11) da coleção de *von Ballmoos, R., Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites, (1984)*, demonstrando a presença de zeólita A, houve também a identificação da fase de quartzo formada pelo óxido de silício, ambas as fichas pertencentes a coleção do banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970. A faixa de intensidade característica é nas posições inferiores a $35^\circ 2\theta$.

A coleção usada para identificar a fase zeólita da amostra, identifica parâmetros técnicos da ficha 00-039-0222 compatível a zeólita 06 (Tabela 11) não apresenta a informação de densidade do material.

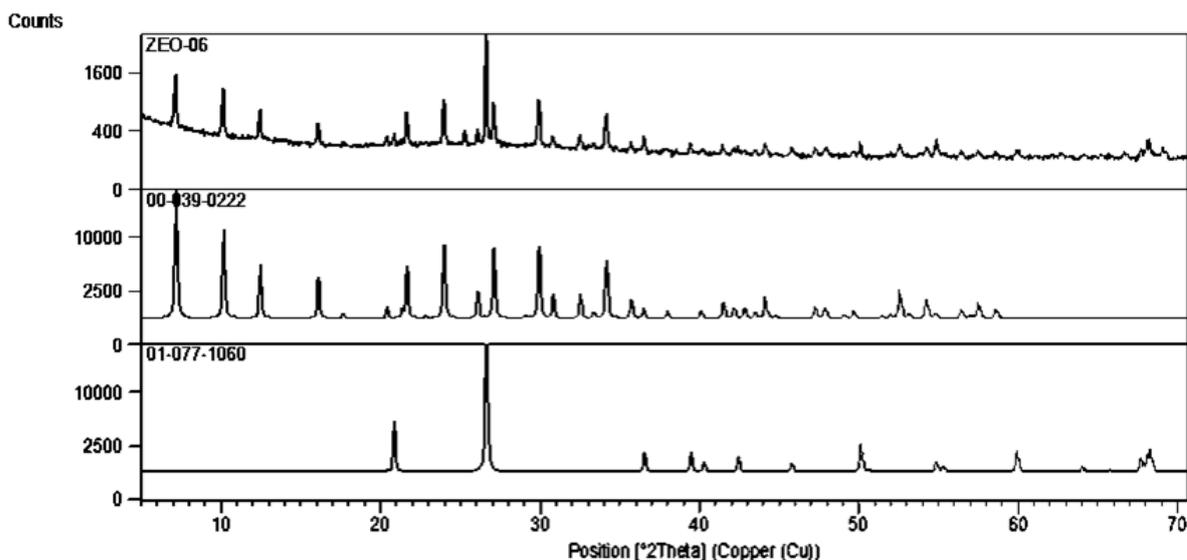
Tabela 11 - Parâmetros cristalográficos da ficha 00-039-0222 compatível à zeólita 06

Sistema Cristalino	Cúbico
Grupo espacial	Fm-3c
a (Å):	24,61
b (Å):	24,61
c (Å):	24,61
α (°):	90,00
β (°):	90,00
γ (°):	90,00
Densidade calculada (g/cm ³):	-
Volume da célula (10 ⁶ pm ³):	14905,10

Fonte – Reference code: 00-039-0222 banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1984

De forma semelhante das outras caracterizações, a figura 20 mostra o resultado comparativo do difratograma encontrado com a análise de DRX em relação aos difratogramas presentes no banco de dados. Por superposição, os resultados mostram que os principais picos da amostra são de zeólita A.

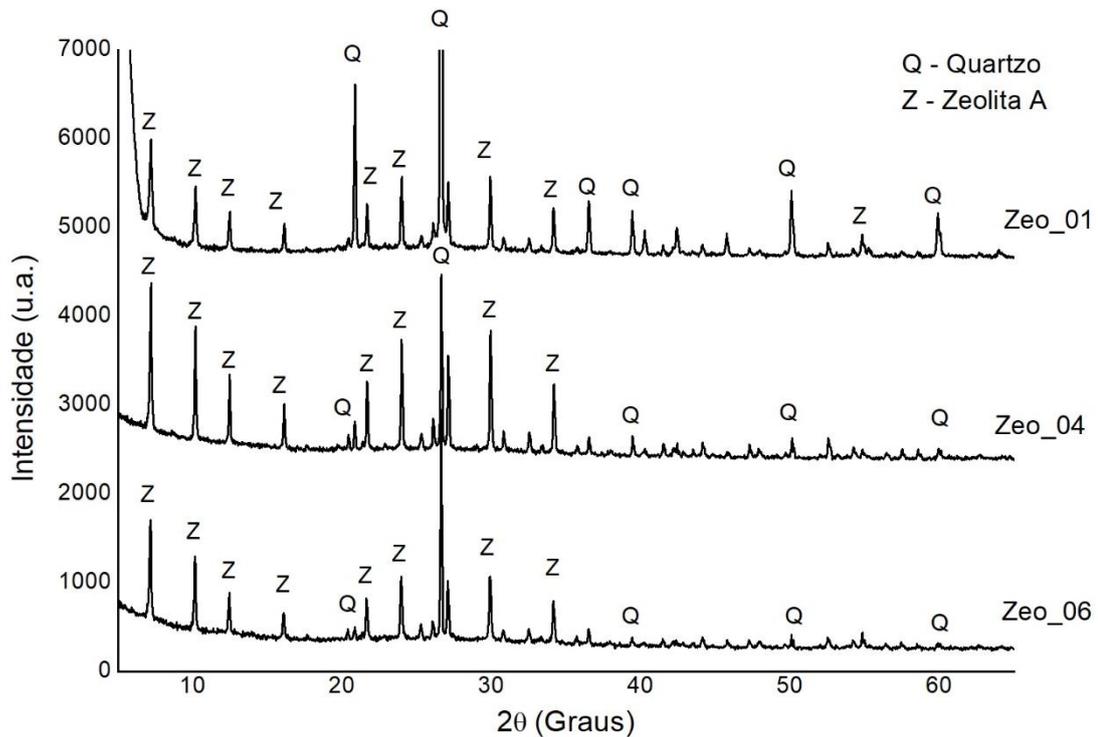
Figura 20 - Difratograma de análise da zeólita 06



Fonte: Banco de dados Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1984

A figura 21 apresenta os resultados das amostras: zeo-01, zeo-04 e zeo-06 consolidadas em um único gráfico. É importante observar que, embora todas tenham sido caracterizadas como zeólita A (Z) e tenham sistema cristalino cúbico, existem peculiaridades entre suas propriedades. Na zeo-01, foi encontrada zeólita A com fórmula química $\text{Na}_{92.71} (\text{Si}_{96.96} \text{Al}_{95.04} \text{O}_{384}) (\text{H}_2\text{O})_{254.64}$ e raio da célula unitária de 24,6 Å, a zeo-04 apresenta fórmula química $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1.85}\text{O}_{7.7} * 5.1\text{H}_2\text{O}$ e raio de 12,32 Å e na amostra zeo-06 o tamanho do raio é de 24,61 Å, tendo formula química $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$. O quartzo (Q) tem fórmula química de SiO_2 para todos os casos e é entendido como impureza nesse processo de síntese.

Figura 21 – Difratoograma de comparação de resultados de DRX das zeólitas estudadas.



Fonte: Autor, 2020

4.3 Resultados do processamento cerâmico

As peças cerâmicas foram preparadas seguindo os procedimentos usados pela cerâmica tradicional, a saber: preparação da massa, moagem, laminação, conformação, secagem e queima ou fundição. A última etapa torna-se um fator diferencial para nossa pesquisa, uma vez que a estrutura zeólita A sintetizada degrada com a temperatura. A tabela 12 apresenta os resultados da análise física das peças.

Tabela 12 - Análise física das peças

TEMPERATURA	ZEO 01			ZEO 04			ZEO 06		
	Média g/cm ³	AA (%)	PA (%)	Média g/cm ³	AA (%)	PA (%)	Média g/cm ³	AA (%)	PA (%)
500 °C	1,38	23	53	1,40	16	28	1,46	18	32
600 °C	1,49	24	40	1,44	29	50	1,44	20	33
700 °C	1,52	15	27	1,50	13	37	1,50	27	47

Fonte: Autor 2020

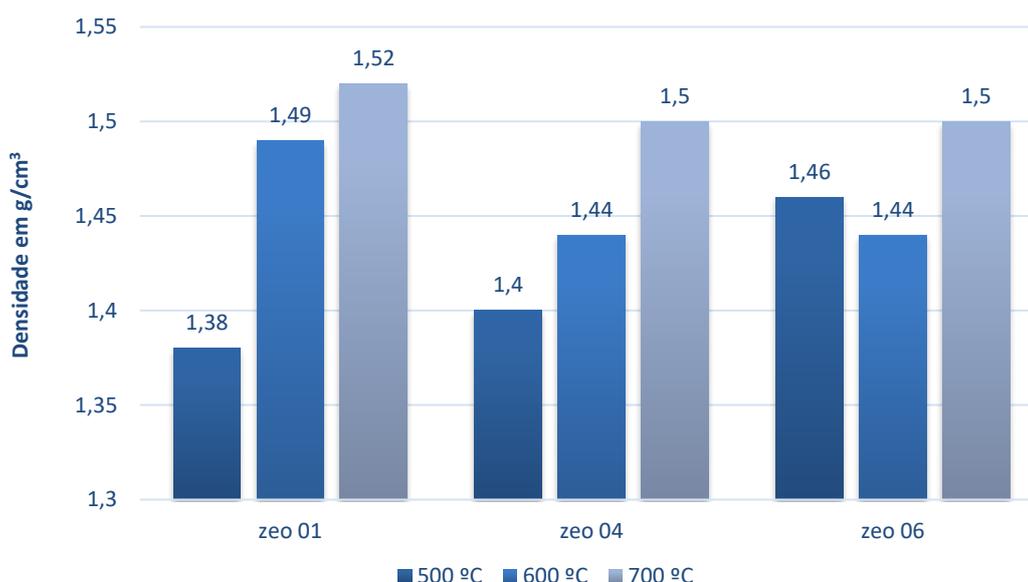
Podemos observar que a densidade experimental das amostras se manteve entre 1,38g/cm³ e 1,52 g/m³. O ponto máximo de densidade é observado na amostra zeo_01 a 700

°C. Quanto ao índice de absorção de água (AA), o menor e o maior resultado foram aferidos nas peças composta pela zeólita 04 a 700 °C e a 600 °C, respectivamente, sendo 13 % e 29 %.

Os resultados apresentados na tabela 12 foram obtidos a partir do ensaio de Arquimedes para avaliação de densidade, porosidade e absorção de água (Fonseca et al, 2018). Os resultados indicam que quanto maior é a temperatura de cozimento maior é a densidade da peça.

Na figura 22 fica evidente o considerável aumento de densidade nos valores de temperatura estudados, é importante salientar que as temperaturas utilizadas não foram suficientes para degradar a fase cristalina do quartzo. Assim ela permaneceu presente na amostra final.

Figura 22 - Densidade das peças cerâmicas



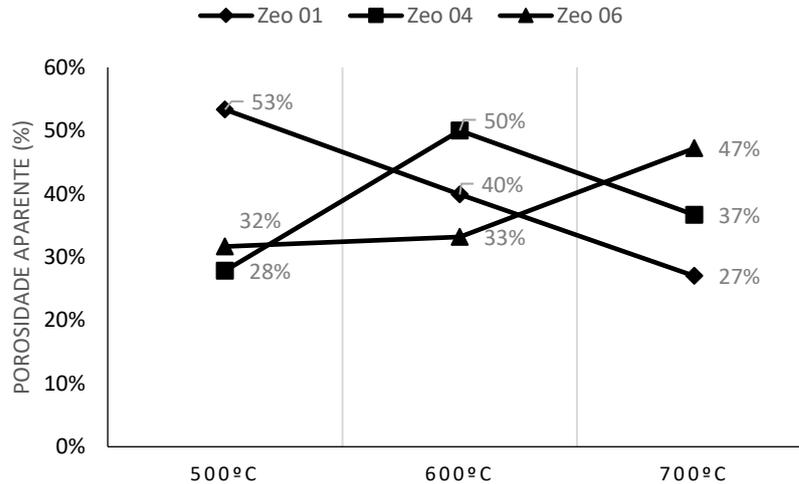
Fonte: Autor, 2020

Os resultados apontaram que ocorreu possivelmente o crescimento dos grãos quando a temperatura foi elevada, por isso as peças ficaram mais densas na temperatura de 700 °C conforme mostrado no gráfico da figura 22. A análise de absorção de água constatou que todas as peças queimadas absorvem quantidades de água inferiores a 29 %, como mostra na tabela 12.

Os resultados do ensaio de porosidade aparente (Figura 23), objetivou identificar o valor percentual de poros abertos presentes. Esse resultado é fundamental para avaliar a resistência mecânica da peça cerâmica já que é inversamente proporcional a quantidade de

poros. O gráfico da figura 23 mostra que a peça com menor porosidade na temperatura de 700 °C é a amostra Zeo_01, ela apresentou pouco desgaste durante os ensaios de densidade e passagem de água, logo melhor resistência mecânica.

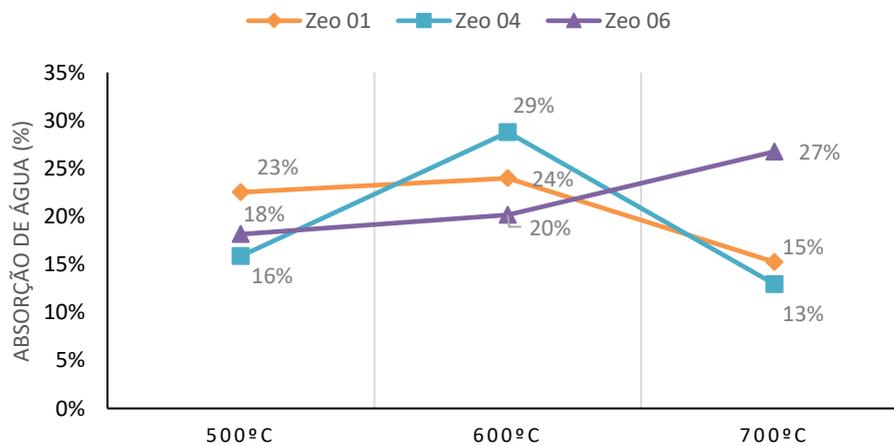
Figura 23 - Porosidade aparente pela temperatura de sinterização



Fonte: Autor, 2020

O teste de absorção de água (AA) (Figura 24) confirma os resultados obtidos no teste de porosidade aparente, pelo fato de que quanto maior a porosidade maior a absorção de água, salvo quando a estrutura cristalográfica se altera. No caso da amostra zeo_01, sua absorção de água não foi a menor dentre as três amostras estudadas, o que sugere uma mudança na fase cristalográfica da estrutura cristalina do material.

Figura 24 - Gráfico de absorção de água pela temperatura de sinterização



Fonte: Autor, 2020

Nas temperaturas de 500 e 600 °C as peças mostraram porosidade aparente (Figura 23) e absorção de água (Figura 24) satisfatória, porém apresentaram baixa resistência tribológica durante a execução dos ensaios de passagem de água. Diante disso, faz-se necessário encontrar o ponto limite entre valores de porosidade significativos, resistência mecânica e absorção de água.

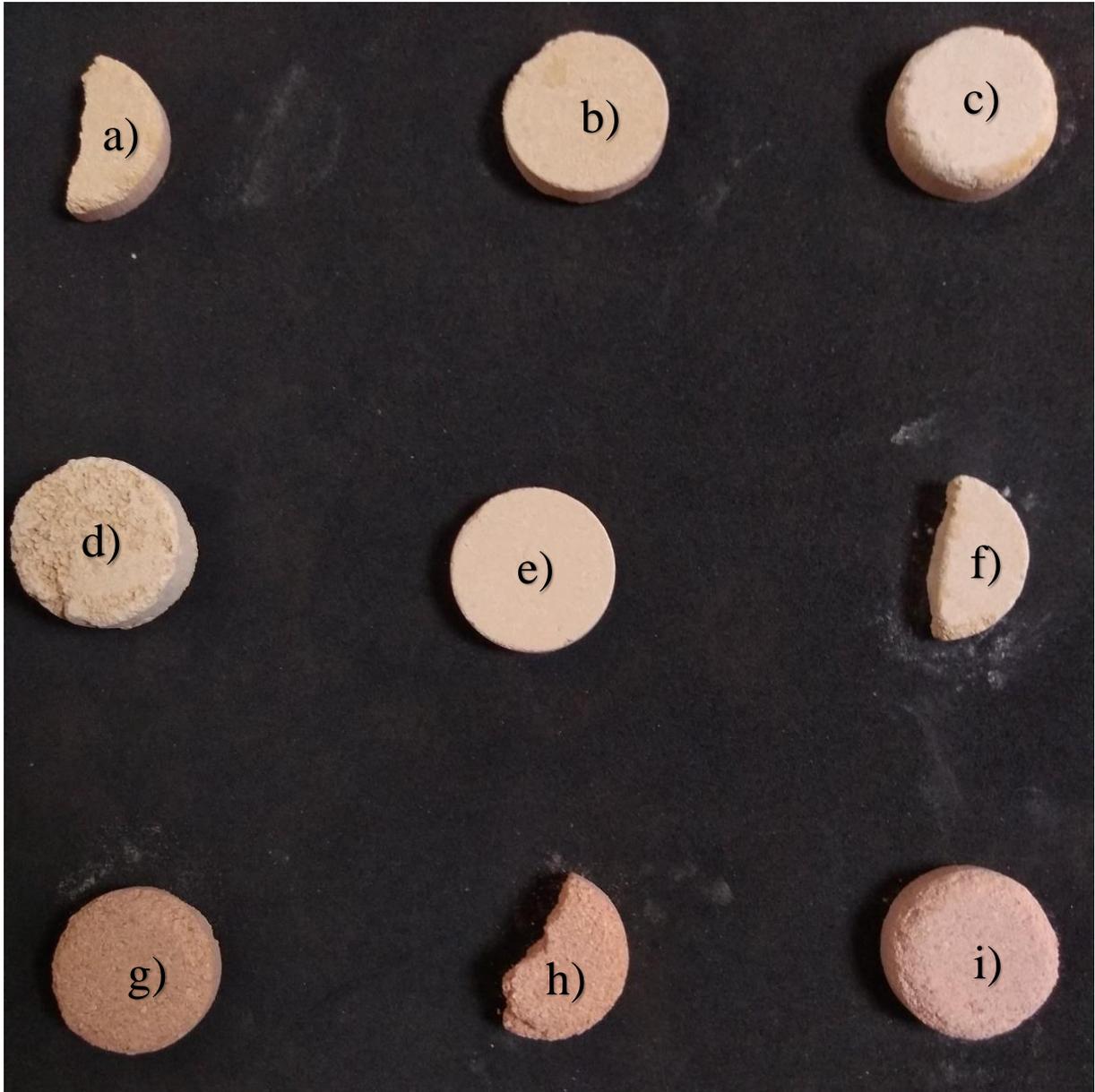
Segundo Menezes et al 2016, quanto menor a porosidade maior a resistência, porém a porosidade é necessária quando se deseja alcançar cerâmica com aplicações em filtros, de forma que a presença de poros e canais internos é característica favorável.

A 700 °C a amostra zeo_04 apresentou porosidade aparente (PA) de 37 % (figura 23) sendo considerado um resultado significativo. Durante os testes, essa peça apresentou pouco desgaste; seu resultado de absorção de água mostrou índice de 13 % (figura 24), sugerindo que o material componente dessa cerâmica tem facilidade em percolação de água nos seus canais internos; características similares às propriedades do grupo das zeólitas.

A amostra zeo_06 apresentou a maior porosidade dentre as peças testadas. Bem como seu índice de absorção de água, sugerindo que essas características foram diretamente proporcionais entre si. Apesar da temperatura utilizada ser similar às demais, o processo de sinterização não se mostrou eficaz. Dessa forma, o corpo de prova apresentou pouca resistência mecânica nos testes condizentes. Com base nesses resultados, é possível supor duas hipóteses que justificam o resultado, a primeira é que a temperatura de queima ideal é mais elevada e a segunda é que o tempo de exposição à temperatura deve ser maior.

A figura 25 mostra uma imagem comparativa das cerâmicas produzidas a partir das zeólitas, após passar por tratamento térmico e ensaio mecânico à passagem da água. Nos três casos o material foi colocado no forno por 4 horas, na imagem abaixo é possível observar que o desgaste da peça foi menor quanto maior a temperatura de queima.

Figura 25– Peças sinterizadas a partir das amostras Zeo_01. a) 500°C b)600°C c)700°C, Zeo_04. d) 500 °C e)600 °C f)700 °C e Zeo_06. g) 500 °C h)600 °C i)700 °C todas por 4h



Fonte: Autor, 2020

4.3.1 Análise estatística

A análise estatística teve por objetivo validar os resultados de densidade encontrados nos experimentos de sinterização, a nível de significância de 5% na ANOVA com a estatística F e avaliação no teste de Tukey. Aplicando delineamento de blocos casuais – DBC, podemos desenvolver duas hipóteses: H_0 – Os tratamentos térmicos não diferem entre si e H_1 –

os tratamentos térmicos diferem entre si. A tabela 13 mostra os dados experimentais iniciais analisados, em seguida é mostrado a tabela 14 com os resultados da ANOVA.

Tabela 13 – Dados experimentais – DBC, densidade das peças em g/cm³

BLOCO						
TIPO/TEMP	I	II	$\sum X$	$(\sum X)^2$	MÉDIA X	$\sum(X^2)$
Zeo ₁ 01	1,41	1,35	2,77	7,65	1,383	38,40
Zeo ₁ 02	1,51	1,48	2,99	8,93	1,494	
Zeo ₁ 03	1,59	1,46	3,05	9,29	1,524	
Zeo ₄ 01	1,41	1,38	2,79	7,80	1,397	
Zeo ₄ 02	1,47	1,41	2,88	8,29	1,440	
Zeo ₄ 03	1,49	1,51	3,00	9,02	1,502	
Zeo ₆ 01	1,48	1,43	2,91	8,47	1,455	
Zeo ₆ 02	1,49	1,40	2,89	8,34	1,444	
Zeo ₆ 03	1,54	1,45	2,99	8,96	1,497	
$\sum E$	13,39	12,88	26,27	76,76		
$(\sum E)^2$	179,24	165,97	690,113			

Fonte: Autor, 2020

Legenda:

01,02,03 – Representa as temperaturas de 500, 600 e 700 °C, respectivamente;

Nº B – número de blocos;

Nº T – número de tratamentos.

$$\sum Y_{jkl} = 26,27$$

$$\sum (Y_{jkl})^2 = 76,76$$

$$SQ_{trat} = \frac{1}{n^{\circ}B} * \sum Y_{jkl}^2 - \frac{(\sum Y_{jkl})^2}{n^{\circ}B * n^{\circ}T} = \frac{1}{2} * 76,76 - \frac{690,113}{18} = 0,04097$$

$$SQ_{bloco} = \frac{1}{n^{\circ}T} * \sum E^2 - \frac{(\sum Y_{jkl})^2}{n^{\circ}B * n^{\circ}T} = \frac{1}{9} * 345,21 - \frac{690,113}{18} = 0,0171$$

$$SQ_{total} = \sum x^2 - \frac{(\sum Y_{jkl})^2}{n^{\circ}B * n^{\circ}T} = 38,40 - \frac{690,113}{18} = 0,0604$$

$$SQ_{residuo} = SQ_{total} - SQ_{trat} - SQ_{bloco} = 0,00233$$

Tabela 14 – Quadro dos resultados da ANOVA

FV	GL	SQ	QM	Fc	Ft
Bloco	01	0,0171	0,0171	58,96*	5,32 (5%)
Tratamento	08	0,04097	0,0051	17,58*	3,44 (5%)
Resíduo	08	0,00233	0,00029		
Total	17	0,0604			

Fonte: Autor, 2020.

Os valores tabelados da estatística F (Fisher-Snedecor) para blocos e tratamentos são respectivamente: Bloco grau de liberdade - GL 1 e 8 (5 %) = 5,32 e Tratamento GL 8 e 8 (5 %) = 4,44. Se o valor de Fc for maior que o Ft rejeita-se H₀, caso contrário aceita-se. Logo, conclui-se que, conforme o quadro ANOVA, os blocos e os tratamentos são significativamente diferentes entre si. Para maior precisão do resultado faz-se necessário o desdobramento fatorial para verificar a interação tipo x temperatura.

Tabela 15 – Dados da análise fatorial

Temperatura	Tipo			$\sum Ti$	$(\sum Ti)^2$
	Zeo ₁	Zeo ₄	Zeo ₆		
1	2,77	2,79	2,91	8,47	71,7409
2	2,99	2,88	2,89	8,76	75,7376
3	3,05	3,00	2,99	9,04	81,7216
$\sum B$	8,81	8,67	8,87	26,27	230,2001
$(\sum B)^2$	77,6161	75,1689	77,2641		

Fonte: Autor, 2020

Legenda:

01,02,03 – Representa as temperaturas de 500, 600 e 700 °C, respectivamente;

$\sum Y_{jkl} = 26,27$

$\sum (YTi)^2 = 230,2001$

$\sum (YB)^2 = 230,0491$

$$SQ_{tipo} = \frac{1}{(n^{\circ}B * n^{\circ}T)/3} * \sum (YB)^2 - \frac{(\sum Y_{jkl})^2}{n^{\circ}B * n^{\circ}T} = \frac{1}{6} * 230,0491 - \frac{690,113}{18} = 0,0019$$

$$SQ_{temperatura} = \frac{1}{(n^{\circ}B * n^{\circ}T)/3} * \sum (YTi)^2 - \frac{(\sum Y_{jkl})^2}{n^{\circ}B * n^{\circ}T} = \frac{1}{6} * 230,2001 - \frac{690,113}{18} = 0,0271$$

$$SQ_{tipoxtemperatura} = SQ_{total} - SQ_{tipo} - SQ_{temperatura} = 0,01197$$

Tabela 16 – Quadro dos resultados da ANOVA com análise fatorial

FV	GL	SQ	QM	Fc	Ft
Bloco	01	0,0171	0,0171	58,96*	5,32 (5%)
Tratamento	08	0,04097	0,0051	17,58*	3,44 (5%)
Tipo	02	0,0019	0,00095	3,275*	4,46 (5%)
Temperatura	02	0,0271	0,01355	46,724*	4,46 (5%)
Tipo X temperatura	04	0,01197	0,0029	10,31*	3,84 (5%)
Resíduo	08	0,00233	0,00029		
Total	17	0,0604			

Fonte: Autor, 2020.

A análise fatorial apresentada na tabela 16 mostra que as zeolitas não apresentaram diferença significativa quanto ao tipo de material (aceita a H₀), entretanto quanto a temperatura

e a interação tipo x temperatura, os resultados se diferem entre si (rejeita a H_0). O cálculo da diferença mínima significativa – DMS serve para aplicação do teste de Tukey, o qual possibilitou indentificar o melhor resultado significativo.

$$DMS = q(2:8) * \frac{\sqrt{QM_{residuo}}}{\sqrt{n^{\circ}blocos}} = 3,26 * \frac{\sqrt{0,00029}}{\sqrt{2}} = 0,039193$$

Desdobramento 1: Considerar os valores da tabela por linha

Na análise do desdobramento, são aproveitadas as médias das densidades das zeólitas. Os dados usados são mostrados na tabela 17.

Tabela 17 – Quadro das médias das densidades

Temperatura	Tipo		
	Zeo ₁	Zeo ₄	Zeo ₆
1	1,383	1,397	1,455
2	1,494	1,44	1,444
3	1,524	1,502	1,497

Fonte: Autor, 2020.

Legenda:

01,02,03 – Representa as temperaturas de 500, 600 e 700 °C, respectivamente;

Para fazer o teste de Tukey, são colocados os dados de maneira decrescente e subtraído o valor DMS, o que ficarem no mesmo intervalo não diferem entre si. No desdobramento 1 esses dados foram analisados por temperatura, conforme apresenta tabela 18.

Tabela 18 – Teste de Tukey por linha

	Teste de Tukey DMS=0,039192	Conclusão
Temperatura 01	Ze06 = 1,455 A	Melhor resultado
	Ze04 = 1,397 B	-
	Ze01 = 1,383 B	-
Temperatura 02	Ze01 = 1,494 A	Melhor resultado
	Ze06 = 1,444 B	-
	Ze04 = 1,440 B	-
Temperatura 03	Ze01 = 1,524 A	Não há diferença significativa
	Ze04 = 1,502 A	
	Ze06 = 1,497 A	

Fonte: Autor, 2020.

Desdobramento 2: Considerar os valores da tabela por coluna

Para realizar a análise do segundo desdobramento, são aproveitadas as médias das densidades nos valores das temperaturas versus os tipos de zeólitas. São usados os mesmos dados da tabela 17 e os resultados do teste de Tukey são apresentados na tabela 19.

Tabela 19 – Teste de Tukey por coluna

Teste de Tukey DMS=0,039192		Conclusão
Zeol1	Temp3 = 1,524 A	Melhor resultado
	Temp2 = 1,494 A	Melhor resultado
	Temp1 = 1,383 B	-
Zeol4	Temp3 = 1,502 A	Melhor resultado
	Temp2 = 1,440 B	-
	Temp1 = 1,397 C	-
Zeol6	Temp3 = 1,497 A	Melhor resultado
	Temp1 = 1,455 B	-
	Temp2 = 1,444 B	-

Fonte: Autor, 2020.

A análise estatística multivariável DBC mostrou que os blocos e tratamentos apresentaram resultados significativo a 5 % de aceitação da estatística F (rejeita a H_0). A análise fatorial apresentou aceitação da H_0 apenas para a averiguação da sinterização por tipo zeólita, concluindo que não há diferença significativa entre os tipos ensaiados, conforme apresentado na tabela 16.

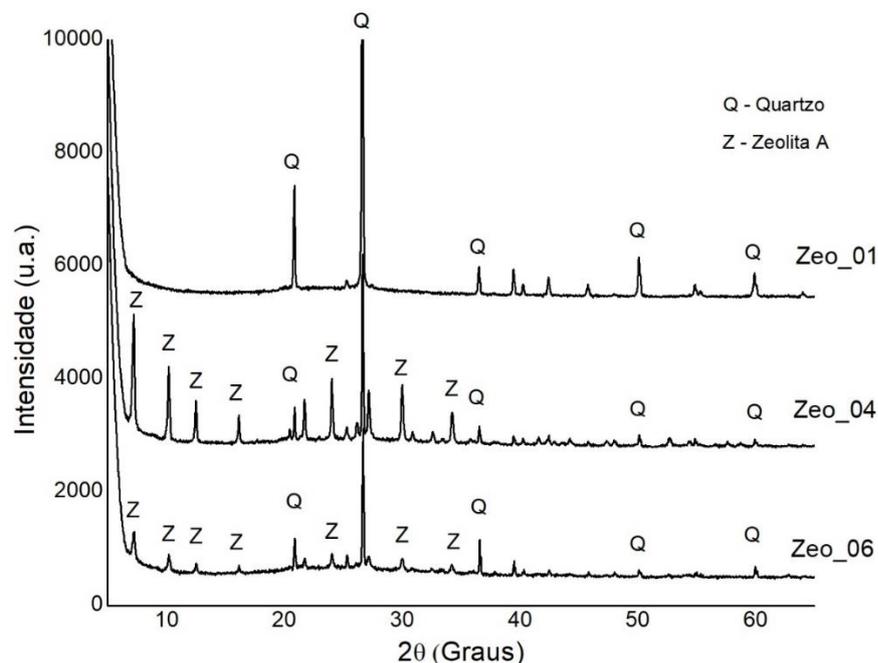
Foi aplicado o teste de Tukey para encontrar o melhor resultado de densidade entre os experimentos em dois desdobramentos, o primeiro concluiu que no critério temperatura 1 (500 °C), a zeo_06 apresentou melhor resultado significativo de densidade, na temperatura de 600 °C a zeolita 04 apresenta melhor resultado e para a temperatura de 700 °C não há diferença significativa entre as densidades das peças (tabela 18). No segundo desdobramento, observado por coluna, a zeolita 04 e zeolita 06 apresentaram os melhores resultados de densidade na temperatura de 700 °C; a zeo_01 não apresenta diferença significativa nos ensaios feitos nas temperaturas 600 e 700 °C.

Conclui-se através da análise estatística fatorial que os melhores resultados de densidade no processamento cerâmico foram encontrados nas temperaturas 700 °C para todas os tipos de zeólitas e 600 °C para a zeólitas 01.

4.3.2 Caracterização das cerâmicas produzidas a 700 °C

As peças foram levadas ao forno nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C durante 4 h, após a sinterização foram testadas porosidade, resistência tribológica e absorção de água. Nas temperaturas de 500 e 600 °C as peças apresentaram resistência mecânica menos satisfatórias. Na temperatura de 700 °C, as peças apresentaram boa resistência, por isso foram foco de caracterização. As características físicas das cerâmicas desenvolvidas são fundamentais para aplicação do final do produto, entretanto, ao se trabalhar com zeólita tipo A sintetizada em laboratório, a fase cristalográfica torna-se a parte fundamental na rota de processamento cerâmico. Foram feitas análises por meio de DRX nas amostras Zeo_01, Zeo_04 e Zeo_06, os resultados são mostrados no gráfico da figura 26.

Figura 26 – Difratoograma de comparação de resultados de DRX das peças cerâmicas após queima a 700 °C por 4 h.

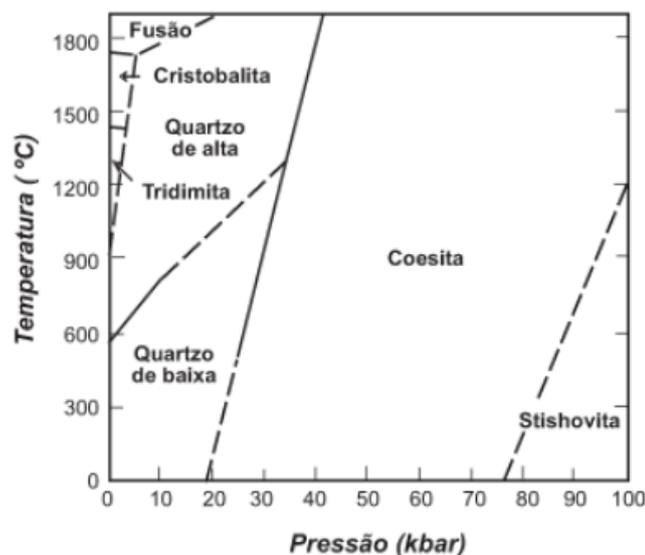


Fonte: Autor, 2020

O difratograma de comparação de DRX (figura 26) mostra que o corpo de prova Zeo_01 teve degradação da fase cristalográfica da zeólita tipo A, restando apenas a fase do Quartzo (SiO_2) cuja a fase cristalográfica tem ponto de fusão em 1.713 °C a pressão 0 kbar, conforme ilustra o diagrama de fases do quartzo da figura 27 (GUERRA, 2013). Dessa forma, esperava-se ocorrer a presença dessa fase na estrutura final. A degradação da zeólita A encontrada no Zeo_01 ocorreu devido sua temperatura de mudança de fase ocorrer em valores

abaixo de 700 °C, significando que o material está se reorganizando para formar uma nova fase com a mesma composição química.

Figura 27 – Gráfico do diagrama de fases do quartzo de temperatura por pressão.



Fonte: VLACH *apud* GUERRA, 2013

A presença de dióxido de silício no corpo de prova da zeólita tipo A, em pouca quantidade, não atrapalha o processo de desenvolvimento do corpo de prova cerâmico. Entretanto, em excesso, pode dificultar o processo de queima e fundição dos grãos dos minerais. A não identificação de fases cristalográficas de zeólita significa que o material degradou para formação de outra estrutura ainda pertencente ao grupo dos aluminossilicatos hidratados.

Segundo o artigo publicado por Maia et al. (2008), a zeólita sintetizada manteve estabilidade térmica até 800 °C, porém existe uma variedade enorme de fases cristalográficas de zeólitas tipo A e, dependendo da origem geológica, estrutura, tamanho da célula unitária e impurezas presentes, elas apresentarão características térmicas distintas. Na Zeo_01, devido a não identificação de picos característicos, é possível afirmar que o mineral presente na amostra tem seu ponto de degradação abaixo de 700 °C, logo o resultado de DRX sugere que o mesmo esteja em processo de reorganização estrutural, num valor superior de temperatura seria possível identificar uma nova fase cristalografica.

A Zeo_04 apresenta picos característicos de quartzo e zeólita tipo A, sendo dióxido de silício identificado ainda no material de partida denominado cau_04. A amostra zeo_06 segue resultado similar à cerâmica anterior, porém, nesse corpo de prova, é possível observar que há redução da intensidade dos picos característicos da zeólita, significando que a fase do

mineral está começando a degradar devido à elevação da temperatura, é provável que próximo a 800 °C não seja possível a identificação dessa fase.

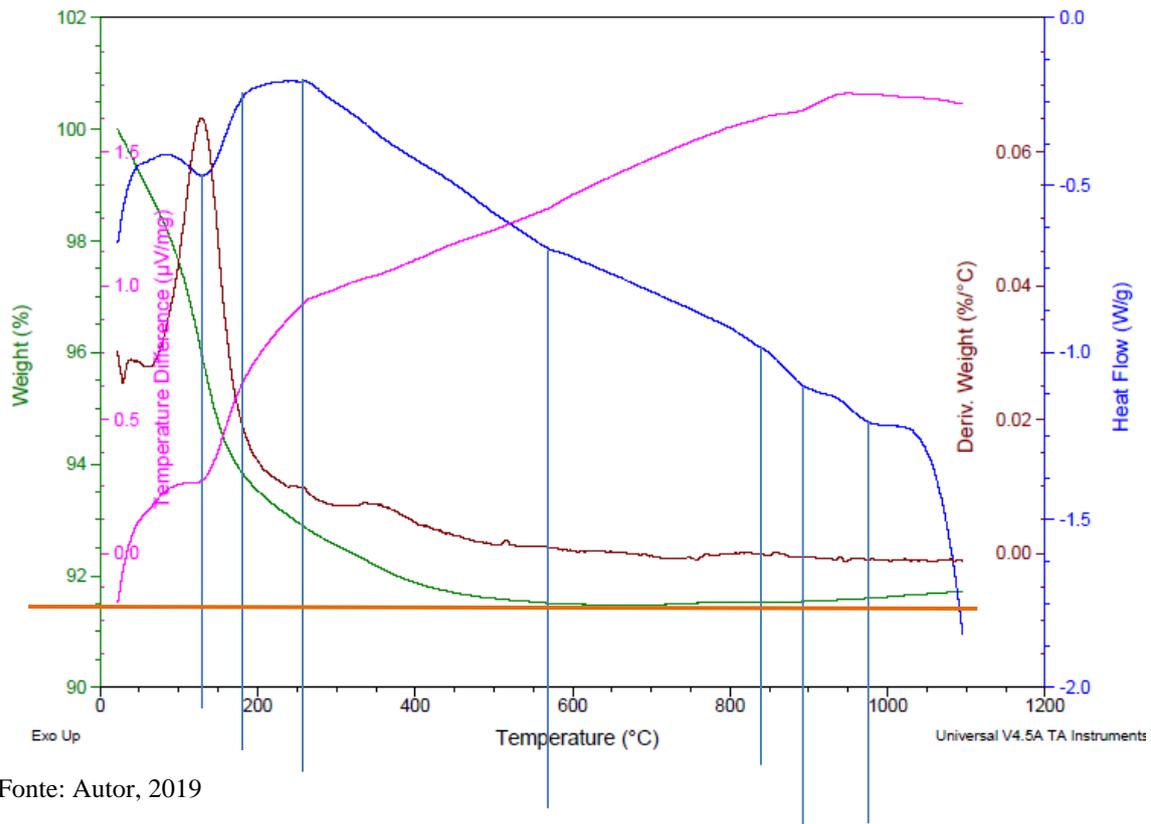
4.3.3 Análise TG/DTG/DSC/DTA

A análise de TG/DTG é importante para conferir a variação de massa durante o processo de aquecimento, DSC serve para mapear o fluxo de calor (entalpia) do material exposto à variação de temperatura e DTA é a medida da diferença de temperatura entre a amostra e o material referente inerte ($\Delta T = T_a - T_r$). Os ensaios foram realizados da temperatura 0 °C até 1100 °C para todos os casos, são fundamentais para desenvolver rotas de sinterização de peças cerâmicas, de forma que a partir desses dados é possível avaliar pontos de mudança cristalográfico no material e corroborar com a análise de DRX.

A figura 28 mostra o resultado da análise da Zeo_01. O TG/DTG é representado pela curva peso (weight) de cor verde, ela mostra que, ao final do teste, o corpo de prova perdeu cerca de 8,25 % de massa, de 0 a 600 °C há perda de massa, podendo ser perda de água, de 700 a 1100 °C há ganho de massa em relação ao primeiro intervalo de aquecimento, o que pode ser explicado pela reorganização da estrutura cristalina. O DTG é representado pela curva da linha vermelha (Dev. Weight), o pico de DTG é mostrado nas principais mudanças de massa, nesse caso, ele está explícito por volta de 100 a 150 °C reforçando a ideia de que esse representa perda de água durante o processo. A de DSC ilustrado pela curva da cor azul chamada de fluxo de calor (Heat Flow), refere-se ao comportamento do material exposto ao calor, sabendo que cada material tem um comportamento específico, podemos supor que nos pontos de variação dessa curva houve mudança de estrutura do material. Destacamos que houveram mudanças nas temperaturas 130, 190, 255, 560, 840, 895, 980 e 1050 °C.

Entre os valores de 560 e 840 °C ocorre provavelmente o processo de reorganização estrutural do cristal, por isso a dificuldade de encontrar os picos característicos de zeólita tipo A quando foi analisado por meio de DRX. A análise de DTA - diferencial de temperatura (Temperature Difference) representado pela linha de cor rosa é uma análise complementar para o teste DSC, o gráfico DTA tem variação característica entre 50 e 130 °C que coincide com a variação dos gráficos de DTG e DSC, sendo essa justificada pela perda de água durante o processo, nos pontos 560 e 900 °C ocorre uma variação muito sutil no gráfico, indicando uma possível mudança de fase, quando comparado com o resultado de DRX a 700 °C (zeo_01) é possível afirmar que há a mudança de fase.

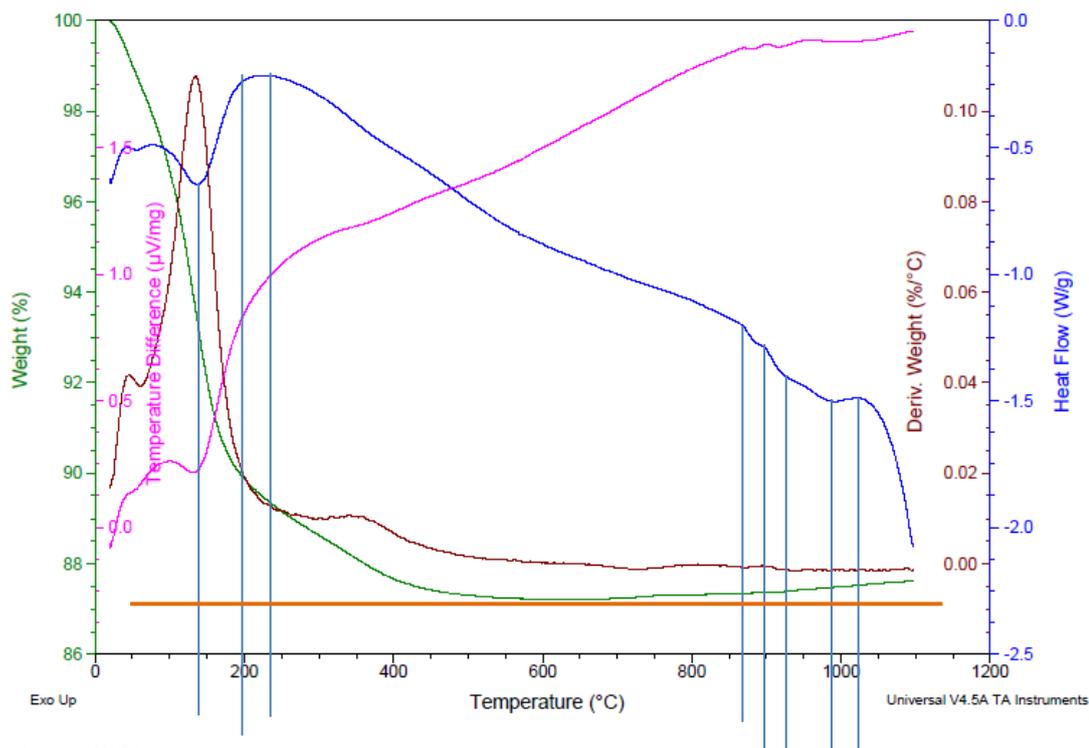
Figura 28 – Análise térmica-analítica da amostra Zeo_01.



Fonte: Autor, 2019

A análise de DSC, identificado como a curva em azul, avalia o fluxo de calor da amostra Zeo_04 (Heat Flow). Nesta, observa-se que houveram mudanças da estrutura nas temperaturas 145, 200, 240, 860, 900, 935, 990 e 1025 °C. Esses resultados mostram que a zeo_04 é mais estável em relação a zeo_01 em temperaturas moderadas de sinterização, confirmando o resultado do difratograma. As curvas de linha com verde e vermelho são as análises TG/DTG, elas mostram a perda de massa da amostra durante o processo de aquecimento, através dessa análise, é possível concluir que houve aproximadamente 13 % de perda de massa ao final do ensaio, com maior perda entre 600 °C e 650 °C, equivalente a 13,5 %. O resultado DTG aponta dois picos mais acentuados para perda de massa, eles estão localizados entre 50 e 145 °C, possivelmente foi devido à perda de umidade presente na amostra. A curva de cor rosa representa a análise diferencial de temperatura (DTA), sua principal variação acontece em 145 °C, mesmo ponto que acontece a principal mudança no fluxo de calor do material, há a presença de outra mudança no fluxo na temperatura de 860 °C, o que sugere mudanças de fase cristalográfica do material. A figura 29 apresenta de forma gráfica esses resultados.

Figura 29 – Análise térmica-analítica da amostra Zeo_04.



Fonte: Autor, 2020

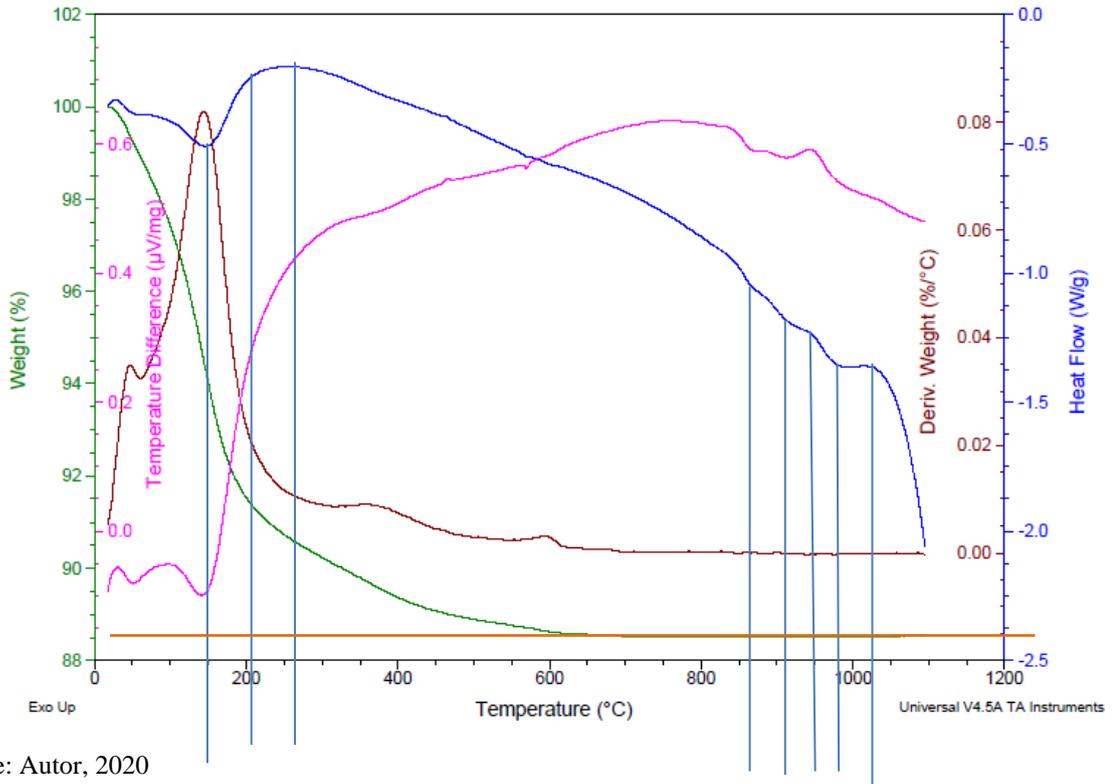
A amostra Zeo_06 têm seus resultados do ensaio térmico analítico mostrados na figura 30, analisando a curva fluxo de calor - DSC (Heat Flow) também identificada na cor azul, observa-se mudanças estruturais nas temperaturas 150, 205, 260, 860, 910, 950, 980 e 1025 °C. Esses resultados mostram que a zeo_06 tem estabilidade similar a zeo_04 e sendo também mais estável em relação a zeo_01, os resultados concordam com as informações obtidas através da análise de DRX.

A análise TG/DTG (curvas verde e vermelho respectivamente) apresenta os resultados com características próximas às outras amostras estudadas, a análise aferiu que a amostra perdeu 11,5 % de massa, porém, na zeo-06, não há ganho de massa da metade para o final do gradiente de temperatura como ocorreu nas demais amostras. A partir da temperatura de 600 °C ela se estabiliza até a temperatura final do ensaio. O pico de variação de massa acontece em 146°C como mostra a curva DTG, provavelmente trata-se de perda de água durante o processo.

A curva DTA tem característica diferente das demais amostras, esse gráfico apresenta muitas variações em intervalos curtos, o que sugere mudanças na estrutura cristalina em muitos pontos da escala, entre 50 e 150 °C acontece a primeira variação, que coincide com

a variação da massa, o que corrobora para a afirmação de perda de água entre esses pontos, ao final da escala também ocorre variações acentuadas entre as temperaturas 860 e 950 °C o que sugere mudança de fase cristalográfica.

Figura 30 – Gráfico da análise termo analítica da amostra Zeo_06



Fonte: Autor, 2020

CONCLUSÃO

Em todos os casos estudados a rota de síntese mostrou eficácia, quando caracterizado por meio de DRX, observou-se que os picos de quartzo (SiO_2) permaneceram durante todo o processo de síntese e no processo cerâmico, isso por que sua temperatura de fusão está em 1.713 °C.

O processo de sinterização das peças mostrou resultados mais satisfatórios em relação à resistência mecânica à passagem da água na temperatura de 700 °C. Após calcinação nessa temperatura, as peças foram caracterizadas novamente por meio de DRX; identificou-se que o corpo de prova com melhor resultado mecânico (zeo_01) apresentou degradação da estrutura zeólita tipo A. Diante disso, o processo se mostrou insatisfatório para essa amostra, devido a aplicação desejada.

As peças produzidas com a amostra Zeo_06 tiveram maior perda de massa durante o processo de passagem de água em relação à amostra Zeo_01 e Zeo_04. Tanto a Zeo_04 quanto a Zeo_06 foram identificadas após o aquecimento a 700 °C, por meio de DRX, como sendo zeólita tipo A. Os resultados de densidade, porosidade aparente (figura 23) e índices de absorção de água (figura 24) foram classificados como dentro do esperado para o processamento cerâmico.

As peças cerâmicas sinterizadas tiveram seus resultados de densidade submetidos a tratamento estatístico ANOVA e teste de Tukey, concluindo que os melhores resultados de densidade no processamento cerâmico foram encontrados nas temperaturas de 700 °C para todos os tipos de zeólitas e 600 °C para a zeólitas 01.

Os resultados da análise DSC/DTA mostraram que o limiar de estabilidade térmica das zeólitas zeo_01, zeo_04 e zeo_06 foram 560 °C, 860 °C e 860 °C, respectivamente. Diante do exposto, conclui-se que a amostra Zeo_04 mostrou resultados mais satisfatórios em relação à eficiência da rota de processamento cerâmico desenvolvida. Esses resultados podem ser aprimorados com testes complementares de Fluorescência de raio X e Microscopia eletrônica de varredura (MeV), entretanto, não foram feitos por falta de estrutura laboratorial disponível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Márcio Antônio de Alcântara. **Síntese e caracterização dielétrica de zeólitas obtidas a partir de caulim**. 2012. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Física, Instituto de Ciências da Educação, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2012.

Agência Nacional de Águas - ANA: Região Hidrográfica Amazônica. 2018. Agência Nacional de Águas. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/as-12-regioes-hidrograficas-brasileiras/amazonica>. Acesso em: 10 abr. 2020;

ANDRADE, Elen Conceição Leal de. **Estudo de caso do abastecimento d'água do município de Santarém no Pará**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Profissional em Processos Construtivos e Saneamento Urbano, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015;

ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi; MATOS, Geraldo Domingues; TARLEY, César Ricardo Teixeira. Materiais naturais empregados como sorventes no tratamento de efluentes: perspectivas e aplicações. Jaguarluna-sp: Embrapa, 2003. 23 p. (**VIII Encontro Nacional de Métodos Laboratórios da Embrapa**). Disponível em: http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/materiasnat_tratfluentes.pdf. Acesso em: 16 jan. 2019;

BRASIL. **Lei nº. 11.445, de 05 de janeiro de 2007**. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm. Acesso em 30 de março de 2020;

BRASIL: Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Saneamento 3ª Ed.** Ano 2006. Disponível em: <http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/manuais/ambiente/Manual%20de%20Saneamento.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2020;

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984;

CALISTER, Willian D. **Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª edição, 1940 – Rio de Janeiro: LTC, 2012;

COSTA, M. L. da; MORAES, E. L.. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. **Mineralium Deposita**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.283-297, 27 fev. 1998. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s001260050147>;

DOENÇAS causadas pela falta de Saneamento. **Portal Tratamento de Água**, São Paulo, 22 nov. 2008. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/doencas-causadas-pela-falta-de-saneamento/>. Acesso em: 09 mar. 2018;

DUARTE, Patrícia Silva Costa; BARATELLA, Ricardo; PAIVA, Aléxia Salim. As doenças de veiculação hídrica: um risco evidente. In: Encontro de Pesquisa em educação – UNUBE, 8., 2015, Uberada. **Anais [...]** Uberada: [s.n], 2015. Disponível em:

<https://www.uniube.br/eventos/epeduc/2015/completos/53.pdf>, acesso: 17 de mai. 2018 as 17:45h;

FILHO, Luís Henrique Bembo. **Métodos Termo analíticos**. Goiânia: Instituto Federal de Goiás, 2014. 38 slides, color. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/luishenriquebembofilho/mtodos-trmoanalticos-de-anlise-tg-dtg-dta-dsc>. Acesso em: 28 mar. 2020.

FOLETTTO, E. L.; KUHNNEN, N. C.; JOSÉ, H. J.. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. Scielo: Cerâmica, São Paulo, v. 46, n. 300, p.210-213, jun. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v46n300/4090.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2019;

FONSECA, M.H. de F. et al. Estudo Da Influência da Porosidade em Materiais Cerâmicos. In: CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal, **Anais [...]** Natal: [s.n] , 2016. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/105-055.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2018.

GERMAN, Randall M. Fundamentals of Sintering. In: S.J. Schneider – Engineered Materials Handbook, Vol.4, **Ceramics and Glasses – ASM International**, 1991;

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. **Zeólitas hierarquicamente estruturadas**. Química Nova, [s.l.], v. 36, n. 1, p.131-142, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000100023>;

GUERRA, Christiano Pereira. **Desenvolvimento de sílica vítrea por fusão em chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-sp, 2013. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/264827/1/Guerra_ChristianoPereira_D.pdf. Acesso em: 05 mar. 2020.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estrutura territorial**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pa/santarem/panorama>. Acesso em 30 de março de 2020;

IMERYS. **Caulim: Quem Somos. Quem Somos**. 2019. Disponível em: http://www.imerysnopara.com.br/pagina/?id=1&id_categoria=19. Acesso em: 16 jan. 2019;

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antônio Freitas. **Rochas & Minerais Industriais**. 2ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990 p.;

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia**. Cerâmica vol.54 n°. 331 São Paulo Jul./Set. 2008. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300012>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000300012, acesso: 05 mar. 2020;

MEDEIROS, Fabiana Kelly de et al. Processo de obtenção de zeólitas sintéticas organofílicas para aplicação como agente viscosificante em fluidos de perfuração base óleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais [...]** Águas de Lindóia: [s.n], 2016. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/17-012TT.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2019;

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. **Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica**. Ano LVI - Vol 56, 340, OUT/NOV/DEZ 2010 -ISSN-0366-6913 – Cerâmica. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v56n340/v56n340a05.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2018;

MELO, Carolina Resmini. **Síntese de zeólita tipo 4 A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento do papel branco**. Tese de doutorado, 123p. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013;

MENEZES, J.N.; VARELA, D.L.V.; VARELA, M.L. Avaliação da Porosidade Aparente e Absorção de Água da massa cerâmica para porcelanato em função da incorporação de resíduo de caulim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais [...]** Águas de Lindóia: [s.n], 2016. Disponível em: <http://metallum.com.br/60cbc/anais/PDF/13-042TT.pdf>, acesso: 03 mar. 2020;

MONTEIRO, Maurílio de Abreu. Papers do Naea Nº 288: **Mineração e desenvolvimento: a valorização do caulim na Amazônia brasileira**. Publicado em 12/2011. Disponível em: www.naea.ufpa.br/naea/novosite/index.php?action=Publicacao.arquivo&id=524. Acesso em: 11 mar. 2018;

MONTEIRO, Maurílio de Abreu. **Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional**. Estudos Avançados, [s.l.], v. 19, n. 53, p. 187-207, abr. 2005. Fap. UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-40142005000100012>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142005000100012. Acesso em: 12 set. 2019;

MORAES, C. G. et al. **Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico**. Scielo Cerâmica, São Paulo, v. 1, n. 59, p.563-569, maio 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v59n352/12.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2019;

OLIVEIRA, Josciane Carneiro; OLIVEIRA, Jardriana Carvalho de; MOTA, Jandra Michele da Costa; SILVA, Leidyane de Nazaré Amorim; LESS, Diane Fernanda da Silva. **Diagnóstico ambiental em torno da estação de tratamento de esgoto-irurá, no município de Santarém-PA, Brasil**. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE, 1., 2018, Gramado-RS. Anais do congresso. Gramado-RS: Ibeas - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2018. v. 1, p. 1 - 8. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2018/XV-054.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2020;

OLIVEIRA, Gesner; SCAZUFCA, Pedro; PIRES, Rodrigo Cintra. **Ranking do Saneamento Instituto Trata Brasil 2017**. São Paulo: Go Associados, 2017. 122 p. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/ranking/2017/relatorio-completo.pdf>>. Acesso em: 09 mar. 2018;

PETRY, Eigor Renato; PENHA, Fábio Garcia; PERGHER, Sibebe Berenice Castella. **Síntese e caracterização de pigmentos inorgânicos a partir da zeólita A**. Reitoria da Uri, Erechim - Rs, v. 6, n. 1, p.58-66, out. 2008. Disponível em: <http://www.reitoria.uri.br/~vivencias/Numero_006/artigos/artigos_vivencias_06/artigo_009.htm>. Acesso em: 16 jan. 2019;

PINEDO-VASQUEZ, Miguel et al. **Urbano e rural: famílias multi-instaladas, mobilidade e manejo dos recursos de várzea na Amazônia**. Novos Cadernos Naea, [s.l.], v. 11, n. 2, p.45-56, 22 dez. 2008. Núcleo de Altos Estudos Amazônicos. <http://dx.doi.org/10.5801/ncn.v11i2.271>;

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design** – Marcel Dekker, Inc., New York, 1992;

RODRIGUES, Emerson Cardoso. **Estudo da Influência do Tempo de Reação e do Teor de “Na” na síntese de Zeólitas**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de pós graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013. Disponível em: http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/3864/1/Dissertacao_EstudoInfluenciaTempo.pdf. Acesso em: 28 fev. 2020;

ROLLMANN, L.D., VALYOCSIK, E., Shannon, R., 1982. **Zeolite molecular sieves**. Inorg. Synth. 22, 61–68;

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C.. **Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma**. Cerâmica, [s.l.], v. 52, n. 322, p. 213-219, jun. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132006000200015>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132006000200015. Acesso em: 10 mar. 2020;

SANTARÉM-PARÁ. Francisco Nélio Aguiar da Silva. Secretário Municipal de Infraestrutura (org.). **Revisão do Plano Municipal de Saneamento Básico de Santarém – PA 2020 - 2023**. Santarém: Prefeitura Municipal de Santarém, 2019. 138 p. Disponível em: http://www.santarem.pa.gov.br/midias/anexos/86_plano_municipal_de_saneamento_2020-2023_semdec-seminfra_versao_final_2.pdf. Acesso em: 29 mar. 2020;

SPADA, Alexandre. **Matriz de decisão a ferramenta ideal para decisões rápidas**. 2019. Disponível em: <https://blog.sforweb.com.br/matriz-de-decisao-a-ferramenta-ideal-para-decisoes-rapidas/>. Acesso em: 10 mar. 2020;

SHINZATO, Mirian Chieko. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 28, n. 27, p.65-78, jul. 2007. Disponível em: <http://igeologico.sp.gov.br/files/2012/03/27-28_1-2_5.pdf>. Acesso em: 15 jan. 2019;

SIQUEIRA, Gilmar W.; APRILE, Fabio M.. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da plataforma continental Amazônica: Brasil. **Acta Amazônica**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.259-268, jun. 2012. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0044-59672012000200012>. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0044-59672012000200012&lng=en&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 15 mar. 2020;

SOUSA, Diana Nara Ribeiro de. **Estudo sobre a síntese de zeólitas sodalíticas utilizando planejamento de experimentos**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2011. Cap. 6. Disponível em:

<<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4070/3584.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 05 jan. 2019;

UGAL, Jalil R.; HASSAN, Karim H.; ALI, Inam H.. Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. **Journal Of The Association Of Arab Universities For Basic And Applied Sciences**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.2-5, out. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2010.12.002>;

VIEIRA, Luiz H.; RODRIGUES, Mariana V.; MARTINS, Leandro. **Seed-assisted behavior of zeolite crystallization**. *Química Nova*, [s.l.], v. 37, n. 9, p.1515-1524, 11 ago. 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140229>. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v37n9/a16v37n9.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

VOLLMANN, K; MOREIRA, J. C.; FURIGO, A. Jr; RIELLA, H. G.; ERZINGER, G. S.. Síntese de Zeólita 4A a partir de caulim proveniente da região do Paraíba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis, **Anais**. [...]. Florianópolis: [s.n.], 2014. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0401-25673-153356.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2018;

ZEÓLITAS naturais - Origem e propriedades. Direção de Mirian Chieko Shinzato. Produção: Mirian Chieko Shinzato. Intérpretes: Mirian Chieko Shinzato. Roteiro: Mirian Chieko Shinzato. 2016. (30 min.), Video HD, son., color. Cotia: Celta Brasil member of zeo, 2016 Publicado pelo canal Fernando Borsatto. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=zbStz7lxBk>>. Acesso em: 08 maio 2018;

ZORZI, J.E.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. da. **Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmica avançada produzidas com pós submicrométricos**. *Scielo Cerâmica*, Caxias do Sul, v. 50, n. 50, p.202-208, out. 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132004000300006&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 29 mar. 2020.

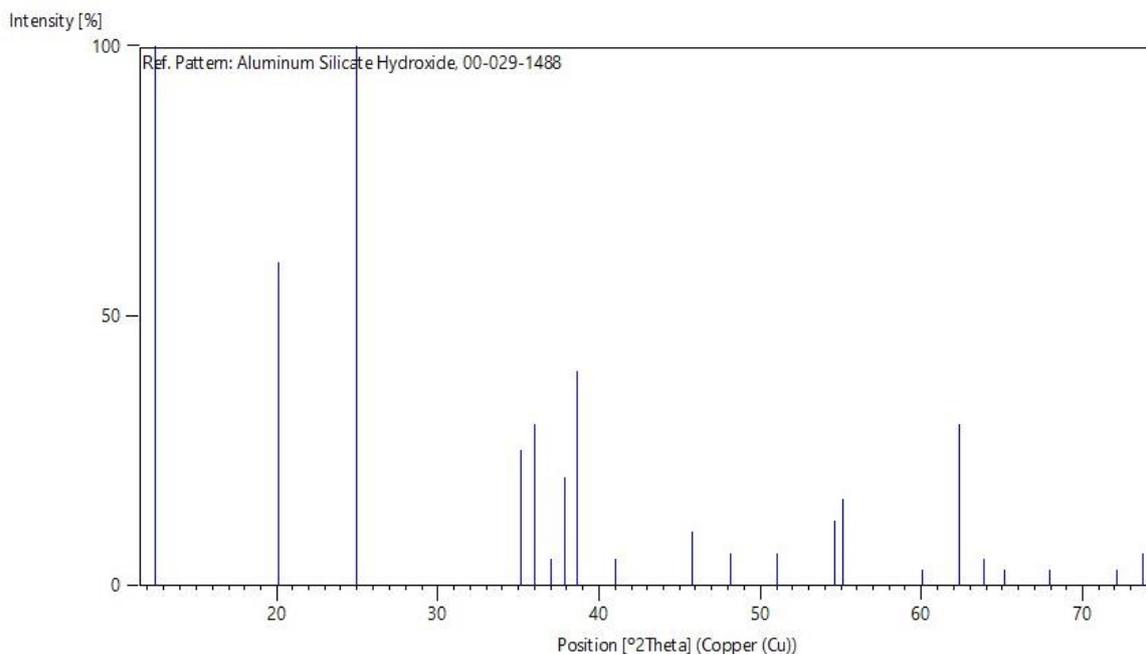
ANEXOS

Anexo 01 – Lista de picos do Caulim monoclinico encontrado | fichas de referência 00-029-1488

Nº	Índices miller bravais			d [Å]	2Teta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	0	0	1	7,1	12,457	100
2	1	1	0	4,41	20,119	60
3	0	0	2	3,56	24,993	100
4	1	3	0	2,551	35,151	25
5	2	0	0	2,491	36,026	30
6				2,43	36,963	5
7	0	0	3	2,375	37,851	20
8	-1	1	3	2,327	38,662	40
9	2	0	1	2,2	40,991	5
10	2	2	1	1,98	45,79	10
11	0	4	2	1,888	48,158	6
12	0	0	4	1,787	51,069	6
13	1	5	0	1,679	54,617	12
14	-2	0	4	1,665	55,116	16
15	1	1	4	1,54	60,026	3
16	0	6	0	1,488	62,353	30
17	3	3	0	1,455	63,932	5
18	0	0	5	1,43	65,186	3
19	0	6	2	1,378	67,973	3
20	2	0	4	1,309	72,096	3
21	-4	0	2	1,284	73,729	6

Fonte – Reference code: 00-029-1488 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction Data (ICDD), 1970

Anexo 02 - Difratoograma de referência do Caulim 00-029-1488 referente Caulim 01



Fonte – Reference code: 00-029-1488 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

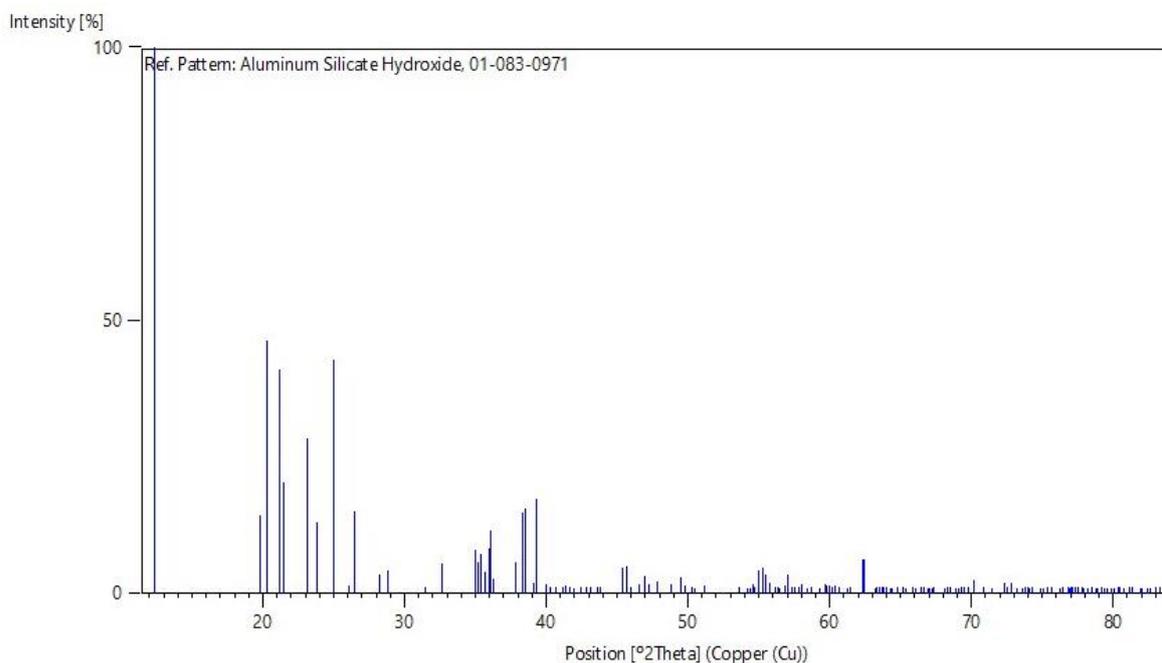
Anexo 03 - Lista de picos do Caulim anorífico encontrado | fichas de referência 01-083-0971

N ^o	Índices miller bravais			d [Å]	2Teta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	0	0	1	7,13314	12,399	100
2	0	2	0	4,46836	19,854	14,3
3	-1	1	0	4,35796	20,362	46,2
4	-1	-1	1	4,1848	21,214	40,9
5	-1	1	1	4,12593	21,52	20,4
6	0	-2	1	3,84576	23,109	28,3
7	0	2	1	3,73036	23,834	13
8	0	0	2	3,56657	24,946	42,9
9	1	-1	1	3,4125	26,091	1,5
10	1	1	1	3,36186	26,492	15
11	-1	-1	2	3,15639	28,251	3,5
12	-1	1	2	3,09881	28,787	4,2
13	0	-2	2	2,83467	31,536	0,5
14	0	2	2	2,7426	32,624	5,5
15	-2	0	1	2,56208	34,994	7,9
16	1	3	0	2,54998	35,165	5,7
17	-1	-3	1	2,53486	35,382	7,2
18	1	-1	2	2,51262	35,706	4
19	-1	3	1	2,49569	35,956	8,3
20	2	0	0	2,48838	36,065	11,5
21	1	1	2	2,47591	36,253	2,7
22	0	0	3	2,37771	37,806	5,8

23	-2	0	2	2,34658	38,327	14,7
24	-1	-1	3	2,33485	38,527	15,5
25	-1	1	3	2,30119	39,113	2
26	1	3	1	2,28662	39,373	17,3
27	-1	-3	2	2,2543	39,961	1,6
28	0	4	0	2,23418	40,337	0,2
29	-2	2	1	2,21871	40,63	0,7
30	-1	3	2	2,19226	41,143	1,3
31	2	0	1	2,18008	41,383	1,4
32	2	2	0	2,16906	41,603	0,3
33	0	-4	1	2,15294	41,929	0,2
34	0	-2	3	2,12914	42,42	1,2
35	0	4	1	2,11176	42,786	0,4
36	-2	-2	2	2,0924	43,202	0,1
37	0	2	3	2,07018	43,69	0,3
38	-2	2	2	2,06297	43,85	0,8
39	-2	0	3	1,99753	45,365	4,8
40	1	-3	2	1,98483	45,672	4,8
41	2	-2	1	1,97104	46,01	0,5
42	2	2	1	1,9478	46,591	1,8
43	1	3	2	1,93157	47,006	3,1
44	1	-1	3	1,92288	47,231	1,8
45	1	1	3	1,89923	47,856	2,1
46	0	4	2	1,86518	48,786	1,7
47	-1	3	3	1,84022	49,491	3
48	2	0	2	1,82996	49,788	1,5
49	-1	-1	4	1,8112	50,339	0,6
50	-2	2	3	1,80743	50,451	0,6

Fonte – Reference code: 01-083-0971 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction Data (ICDD), 1970

Anexo 04 – Difratograma da ficha catalográfica do caulim 01-083-0971 referente a análise do caulim 04



Fonte – Reference code: 01-083-0971 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

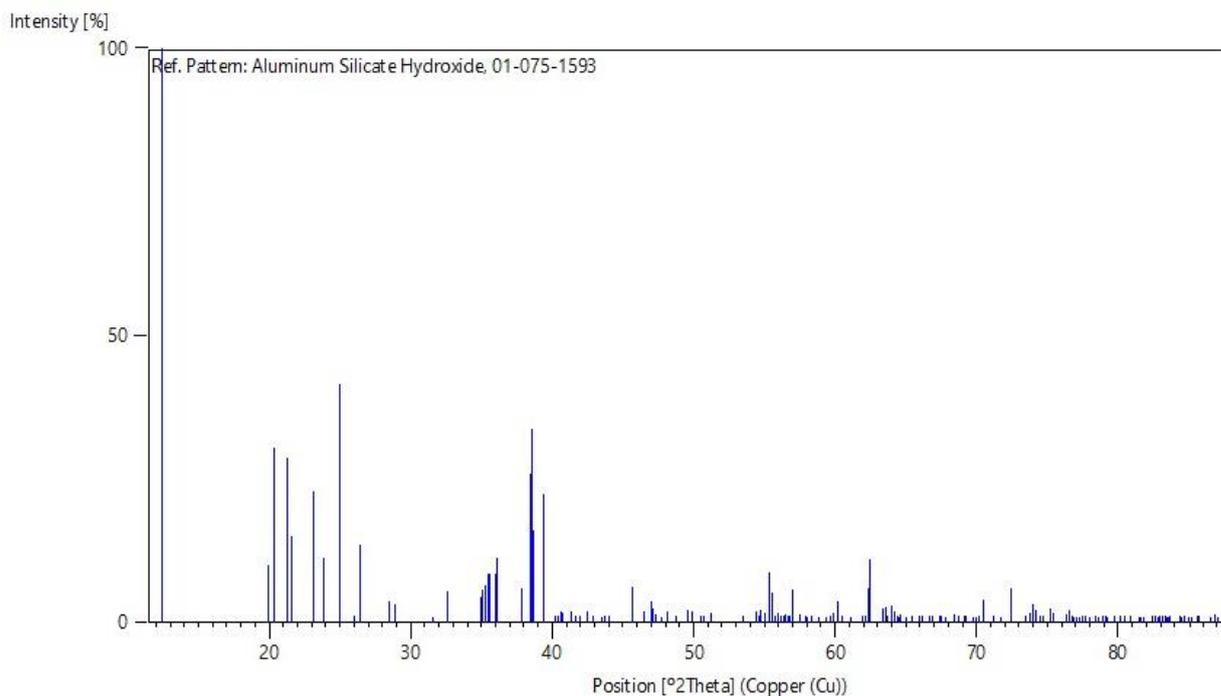
Anexo 05 – Lista de picos do Caulim amórfico encontrado compatível ao Caulim 05 | fichas de referência 01-075-1593

Nº	Índices miller bravais			d [Å]	2Teta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	0	0	1	7,13149	12,402	100
2	0	2	0	4,46265	19,879	10,1
3	-1	1	0	4,36136	20,346	30,6
4	-1	-1	1	4,1584	21,35	28,7
5	-1	1	1	4,11219	21,593	15,1
6	0	-2	1	3,83945	23,147	22,9
7	0	2	1	3,729	23,843	11,4
8	0	0	2	3,56575	24,952	41,6
9	1	-1	1	3,42327	26,008	1,2
10	1	1	1	3,36901	26,434	13,4
11	-1	-1	2	3,13606	28,438	3,9
12	-1	1	2	3,0857	28,912	3,1
13	0	-2	2	2,83086	31,58	0,5
14	0	2	2	2,74265	32,623	5,5
15	-1	3	0	2,56271	34,985	4,3
16	-2	0	1	2,55683	35,068	5,8
17	1	3	0	2,54442	35,245	6,4
18	-1	-3	1	2,52419	35,536	8,5
19	1	-1	2	2,52041	35,592	8,5

20	-1	3	1	2,49324	35,993	8,4
21	2	0	0	2,48806	36,07	11,3
22	0	0	3	2,37716	37,815	5,9
23	1	-3	1	2,3377	38,478	25,8
24	-2	0	2	2,33305	38,558	33,6
25	-1	-1	3	2,32587	38,682	16
26	1	3	1	2,28635	39,378	22,3
27	-1	-3	2	2,24304	40,17	1,1
28	0	4	0	2,23132	40,391	1,2
29	-2	-2	1	2,22165	40,574	1,9
30	-2	2	1	2,21537	40,694	1,5
31	-2	2	0	2,18068	41,371	2
32	2	2	0	2,16566	41,671	0,3
33	0	-4	1	2,14949	42	0,5
34	0	-2	3	2,12689	42,467	1,9
35	0	4	1	2,1101	42,822	1,2
36	-2	-2	2	2,0792	43,49	0,1
37	0	2	3	2,07038	43,685	0,1
38	-2	2	2	2,0561	44,004	1,2
39	1	-3	2	1,98797	45,596	5,6
40	-2	0	3	1,98499	45,668	6,3
41	2	2	1	1,94937	46,551	1,9
42	1	3	2	1,9336	46,953	3,8
43	1	-1	3	1,92868	47,08	2,5
44	0	-4	2	1,91972	47,313	1,5
45	1	1	3	1,90457	47,713	0,4
46	-1	-3	3	1,89018	48,099	1,9
47	0	4	2	1,8645	48,805	1,1
48	-1	3	3	1,83788	49,559	2,2
49	-2	-2	3	1,82771	49,853	2
50	-1	-1	4	1,80377	50,561	1

Fonte – Reference code: 01-075-1593 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction Data (ICDD), 1946

Anexo 06 - Difratoograma da ficha catalográfica do caulim-05| Ficha 01-075-1593



Fonte – Reference code: 01-075-1593 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1946

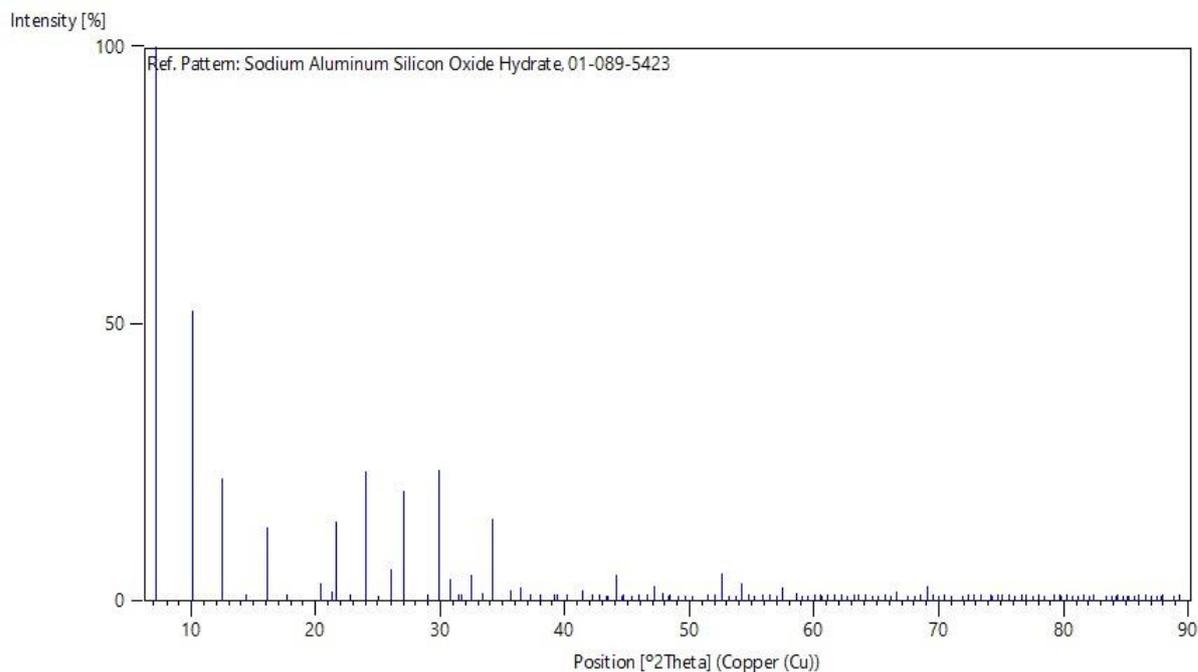
Anexo 07 - Lista de picos da zeólita A encontrada na amostra Zeo_01 | fichas de referência 01-089-5423

N ^o	Índices miller bravais			d [Å]	2Teta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	2	0	0	12,3039	7,179	100
2	2	2	0	8,70014	10,159	52,4
3	2	2	2	7,10363	12,451	21,9
4	4	0	0	6,15193	14,386	0,1
5	4	2	0	5,50245	16,095	13,1
6	4	2	2	5,02303	17,643	0,1
7	4	4	0	4,35007	20,399	3,1
8	5	3	1	4,15946	21,345	1,6
9	6	0	0	4,10128	21,651	14,3
10	6	2	0	3,89082	22,838	0,6
11	6	2	2	3,70975	23,968	23,3
12	4	4	4	3,55182	25,051	0,1
13	6	4	0	3,41247	26,092	5,6
14	6	4	2	3,28834	27,095	19,7
15	8	0	0	3,07596	29,005	0,5
16	8	2	0	2,98412	29,919	23,6
17	8	2	2	2,90005	30,807	4
18	7	5	1	2,84145	31,459	0,1
19	6	6	2	2,8227	31,673	0,1
20	8	4	0	2,75122	32,519	4,6
21	8	4	2	2,68492	33,345	1,4

22	6	6	4	2,62319	34,153	14,9
23	8	4	4	2,51151	35,722	1,9
24	10	0	0	2,46077	36,484	2,3
25	8	6	2	2,41298	37,233	0,1
26	6	6	6	2,36788	37,969	1,3
27	9	5	3	2,29468	39,229	0,1
28	8	6	4	2,28477	39,406	0,3
29	10	4	2	2,24637	40,108	0,8
30	8	8	0	2,17503	41,483	2
31	8	8	2	2,14183	42,157	1,3
32	10	6	0	2,11009	42,822	1,1
33	9	7	3	2,0872	43,315	0,1
34	10	6	2	2,07973	43,479	0,9
35	12	0	0	2,05064	44,128	4,7
36	11	5	1	2,02961	44,609	0,1
37	12	2	0	2,02274	44,769	0,4
38	10	6	4	1,99595	45,403	0,1
39	9	7	5	1,97654	45,874	0,1
40	12	4	0	1,94541	46,651	0,1
41	12	4	2	1,92154	47,266	2,6
42	10	8	2	1,89853	47,874	1,4
43	11	7	1	1,8818	48,327	0,1
44	10	6	6	1,87632	48,477	0,1
45	12	4	4	1,85488	49,074	0,2
46	12	6	0	1,83415	49,666	0,8
47	12	6	2	1,8141	50,253	0,2
48	8	8	8	1,77591	51,411	0,1
49	12	6	4	1,75769	51,984	0,7
50	10	10	0	1,74003	52,552	5
51	14	2	2	1,72288	53,116	0,7
52	12	8	0	1,70624	53,675	0,1
53	12	8	2	1,69006	54,231	3,1
54	14	4	2	1,67434	54,782	0,5
55	13	7	1	1,66283	55,194	0,1
56	12	8	4	1,64417	55,874	0,4
57	14	4	4	1,62968	56,415	1,3
58	14	6	0	1,61557	56,953	0,2
59	14	6	2	1,60182	57,487	2,5
60	12	10	0	1,57535	58,546	1,4

Fonte – Reference code: 01-089-5423 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) e do International Center for Diffraction Data (ICDD), 1970

Anexo 08 - Difratoograma da ficha 01-089-5423 compatível com a zeólita 01.



Fonte – Reference code: 01-089-5423 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1998.

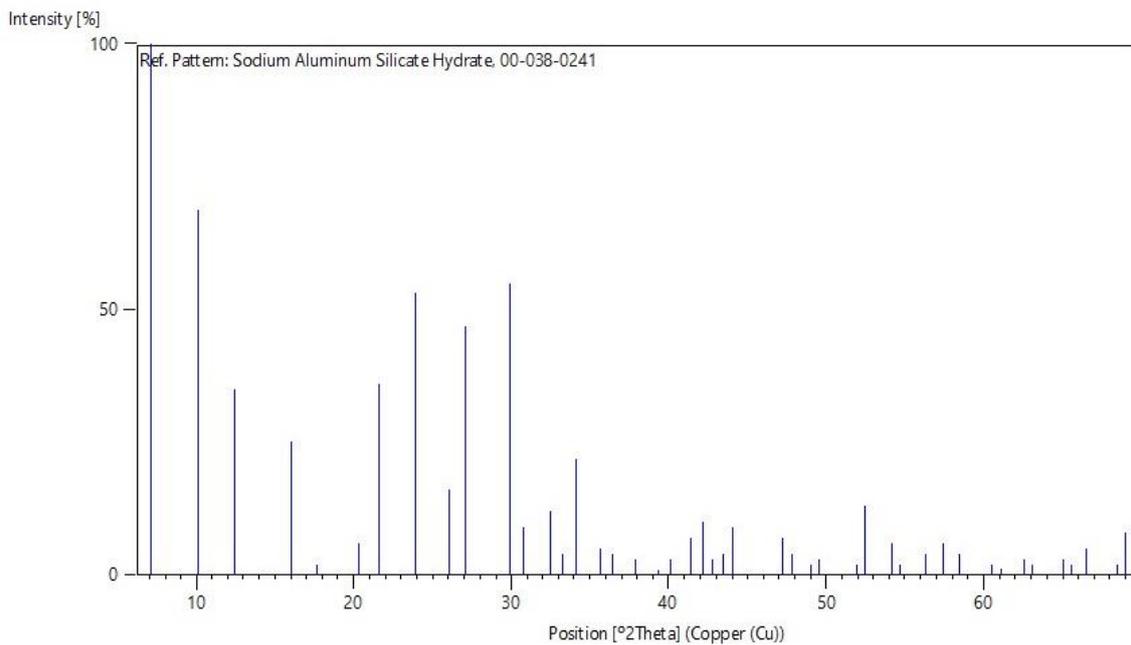
Anexo 09 – Lista de picos da zeólita A encontrada na amostra Zeo_04 | fichas de referência 00-038-0241

Nº	Índices miller bravais			d [Å]	2Teta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	1	0	0	4,25738	20,848	21,2
2	0	1	1	3,34456	26,631	100
3	1	1	0	2,458	36,527	6,6
4	1	0	2	2,28175	39,46	6,6
5	1	1	1	2,23752	40,274	3
6	2	0	0	2,12869	42,43	4,9
7	2	0	1	1,98064	45,774	2,6
8	1	1	2	1,81844	50,125	11
9	0	0	3	1,8018	50,62	0,4
10	0	2	2	1,67228	54,855	3,2
11	0	1	3	1,65931	55,321	1,5
12	2	1	0	1,60914	57,201	0,2
13	1	2	1	1,54225	59,929	7,7
14	1	1	3	1,45319	64,021	1,4
15	3	0	0	1,41913	65,749	0,3
16	1	2	2	1,38263	67,715	4,6
17	2	0	3	1,37528	68,126	5,8
18	0	3	1	1,37261	68,277	5,4
19	1	0	4	1,28802	73,461	1,8
20	3	0	2	1,25645	75,625	2,2
21	2	2	0	1,229	77,624	1,2

22	2	1	3	1,20019	79,855	2,2
23	2	2	1	1,19841	79,997	1
24	1	1	4	1,18419	81,157	1,9
25	3	1	0	1,18079	81,44	2,7
26	1	3	1	1,15358	83,787	1,3
27	2	0	4	1,14088	84,936	0,2
28	2	2	2	1,11876	87,028	0,1
29	3	0	3	1,11485	87,41	0,2

Fonte – Reference code: 00-038-0241 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959

Anexo 10 - Gráfico da ficha catalográfica do zeólita 00-038-0241



Fonte: Reference code: 00-038-0241 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1959.

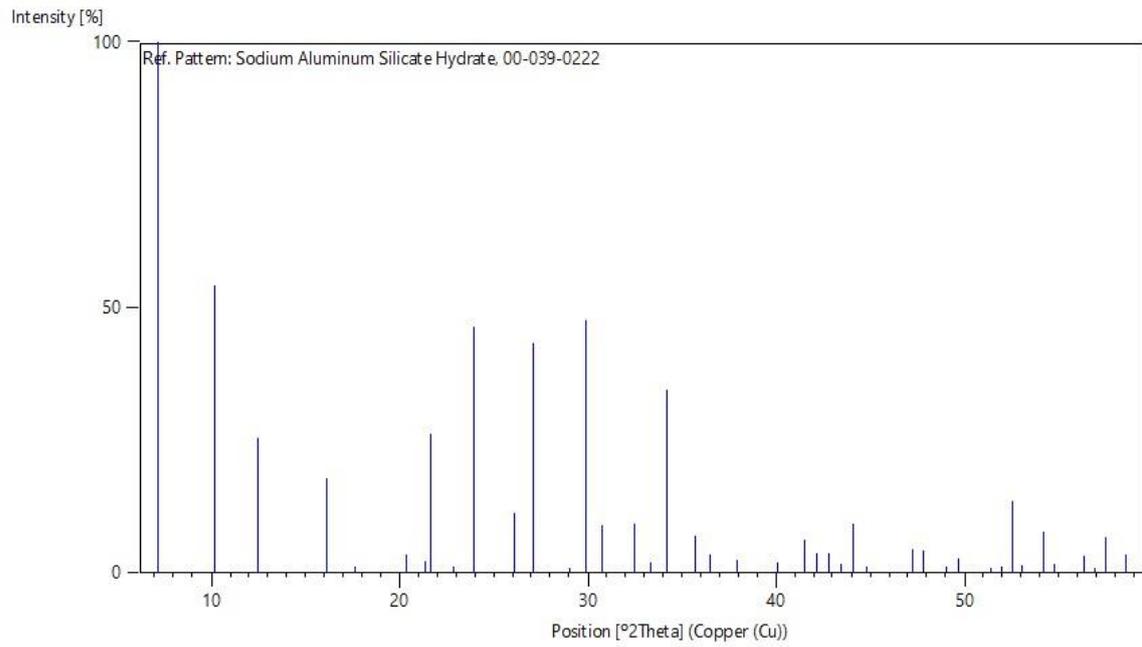
Anexo 11 - Lista de picos da zeólita A encontrada na amostra Zeo_04 | fichas de referência 00-039-0222

Nº.	Índices miller bravais			d [Å]	2Theta [Graus]	I [%]
	h	k	l			
1	2	0	0	12,305	7,178	100
2	2	2	0	8,701	10,158	54,1
3	2	2	2	7,104	12,45	25,4
4	4	2	0	5,503	16,093	17,8
5	4	2	2	5,023	17,643	1,3
6	4	4	0	4,35	20,4	3,3
7	5	3	1	4,16	21,342	2,3
8	6	0	0	4,102	21,647	26,1
9	6	2	0	3,891	22,837	0,7
10	6	2	2	3,71	23,967	46,3
11	6	4	0	3,413	26,088	11,3

12	6	4	2	3,289	27,09	43,3
13	8	0	0	3,076	29,005	0,5
14	6	4	4	2,984	29,92	47,6
15	6	6	0	2,9	30,808	9
16	8	4	0	2,751	32,521	9,4
17	8	4	2	2,685	33,344	1,9
18	6	6	4	2,623	34,156	34,6
19	8	4	4	2,512	35,715	6,9
20	10	0	0	2,461	36,481	3,4
21	10	2	2	2,368	37,967	2,3
22	10	4	2	2,247	40,097	2,1
23	8	8	0	2,175	41,484	6,1
24	10	4	4	2,142	42,153	3,9
25	10	6	0	2,11	42,824	3,6
26	10	6	2	2,08	43,473	1,8
27	12	0	0	2,051	44,119	9,4
28	12	2	0	2,023	44,763	0,7
29	10	8	0	1,922	47,254	4,5
30	10	8	2	1,899	47,862	4,1
31	12	4	4	1,855	49,071	1,2
32	10	8	4	1,834	49,671	2,6
33	8	8	8	1,776	51,409	0,7
34	12	6	4	1,758	51,974	1,1
35	10	10	0	1,74	52,553	13,4
36	14	2	2	1,723	53,112	1,4
37	12	8	2	1,69	54,233	7,7
38	14	4	2	1,674	54,794	1,6
39	10	8	8	1,63	56,403	3,2
40	14	6	0	1,616	56,936	0,7
41	10	10	6	1,602	57,48	6,7
42	12	10	0	1,575	58,56	3,4

Fonte – Reference code: 00-039-0222 bancos do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1970

Anexo 12 - Difratoograma da ficha catalográfica do zeólita 00-039-0222



Fonte: Reference code: 00-039-0222 banco do Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS), 1984.

APÊNDICES

1

2

3

4

A

A

B

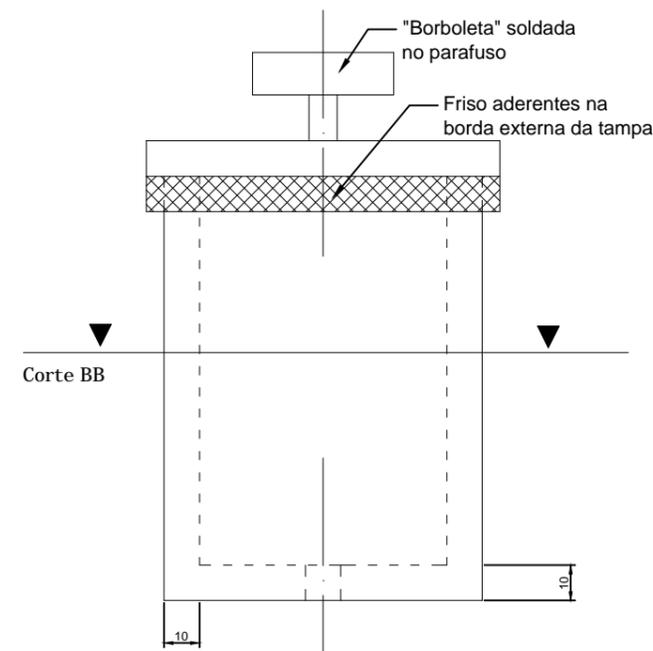
B

C

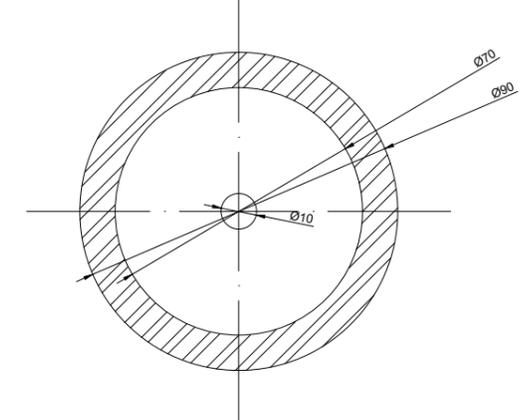
C

D

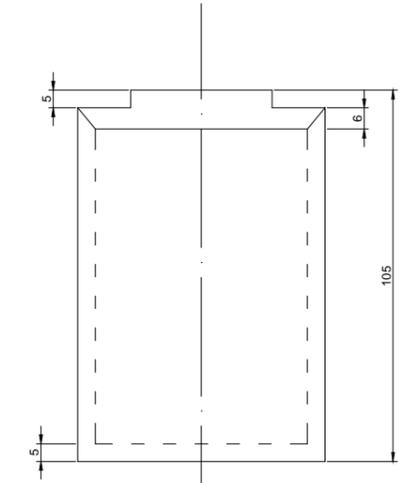
D



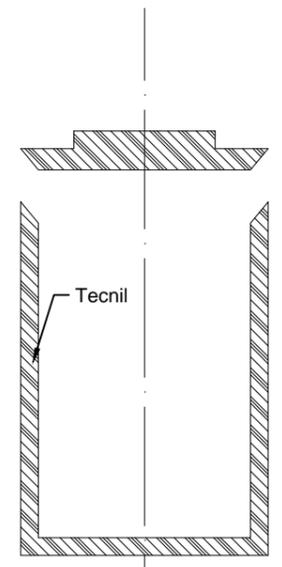
Vista Frontal
Reator hidrotermal 420 ml
Esc.: 1:2



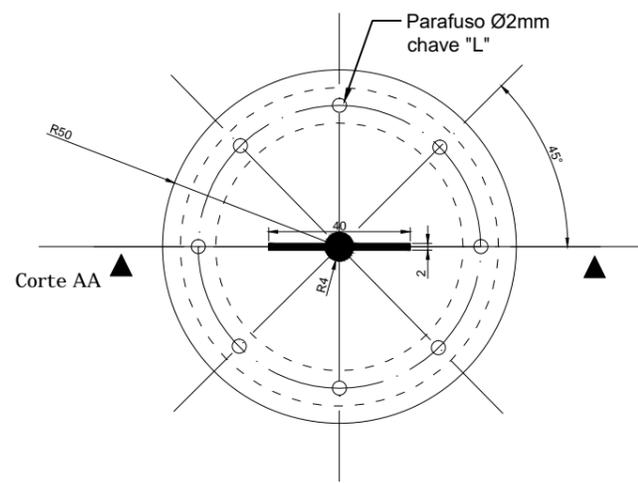
Corte BB
Reator hidrotermal 420 ml
Esc.: 1:2



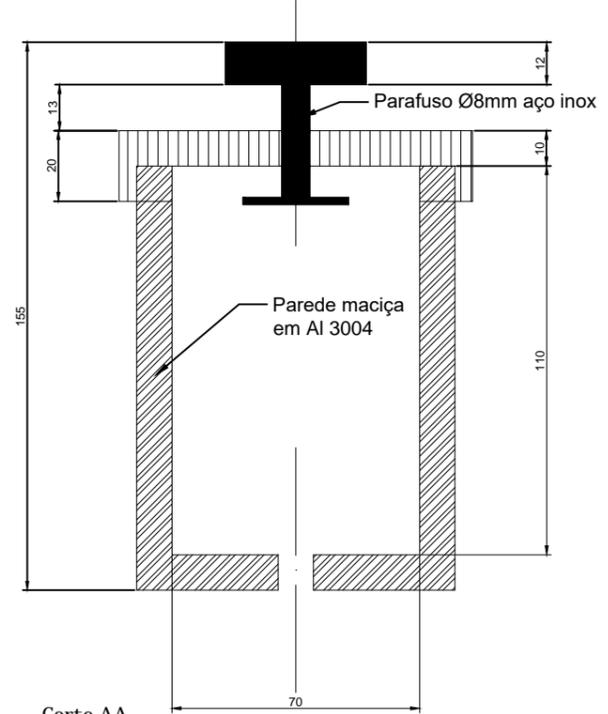
Vista Frontal
Porta Amostra 250 ml
Esc.: 1:2



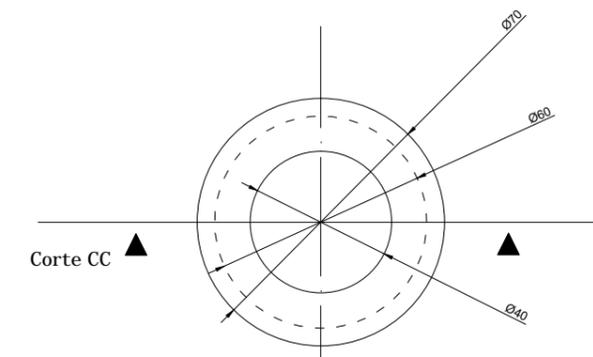
Corte CC
Porta Amostra 250 ml
Esc.: 1:2



Vista Superior
Reator hidrotermal 420 ml
Esc.: 1:2



Corte AA
Reator hidrotermal 420 ml
Esc.: 1:2



Vista Superior
Porta Amostra 250 ml
Esc.: 1:2



- Observações:
- Esquadria em Alumínio de preferência serie 3004;
 - Pontos de Solda MIG caso necessário;
 - Porta amostra em Poliamida reforçada com fibra natural e sintética ["Tecnil"];
 - Parafusos chave "L" 2mm de diâmetro;
 - Parafusos, porcas e ruelas 1/4 em aço inox.

Prancha:	
01	
01	

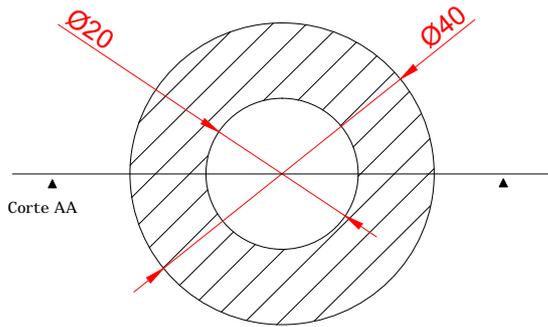
Universidade Federal do Oeste do Pará - UFOPA	
Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia	
Assunto:	Reator Hidrotermal e porta amostra - vista frontal, superior e cortes.
Disciplina:	Projeto de Qualificação de mestrado
Professor Orientador:	Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos
Acadêmico:	Eng. Ernélison Angly da Silva Santos CREA-PA 1517343739
Data:	30.04.2018
Escala:	1:2
Turma:	Pgrna_2018

1

2

3

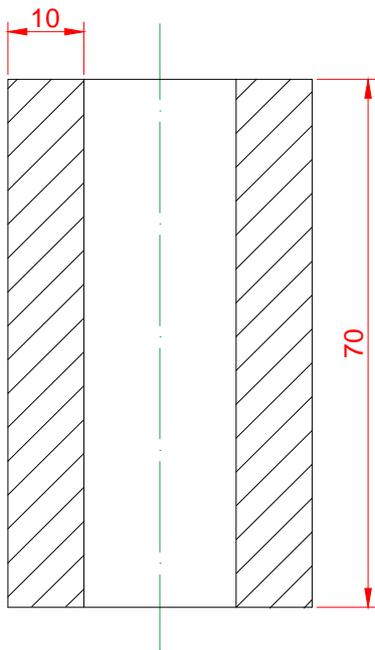
4



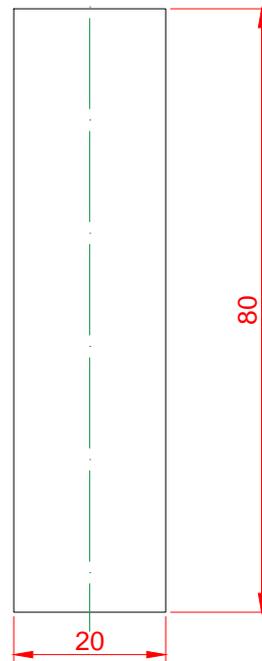
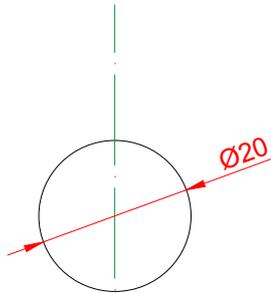
Bucker Peletizador
Camisa externa - vista superior
Esc.: 1:1

Observação

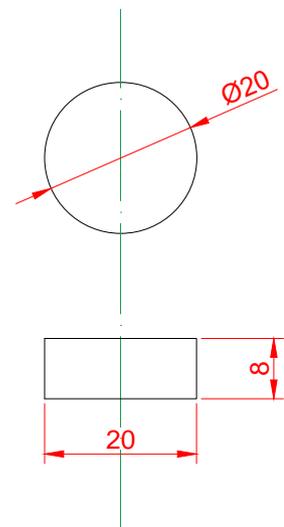
- Esquadria em Aço Inox



Corte AA
Camisa externa Bucker peletizador
Esc.: 1:1

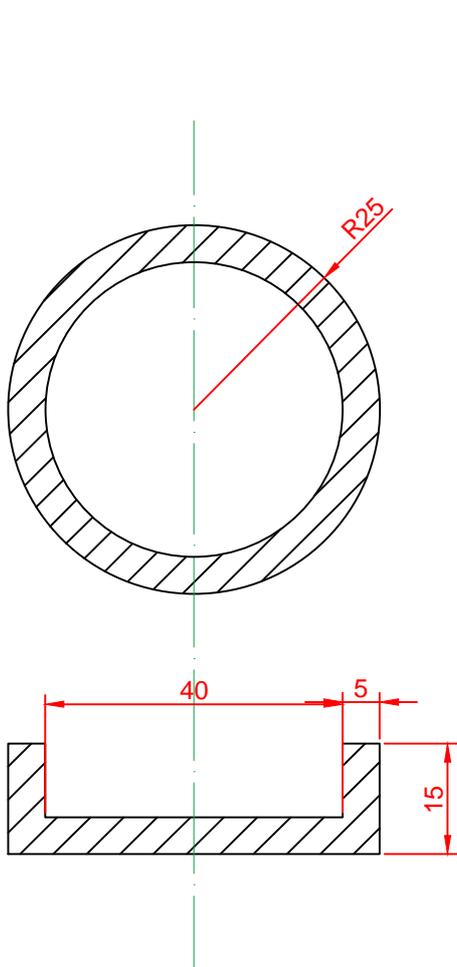


Vista Frontal
Pistão de compressão
Esc.: 1:1

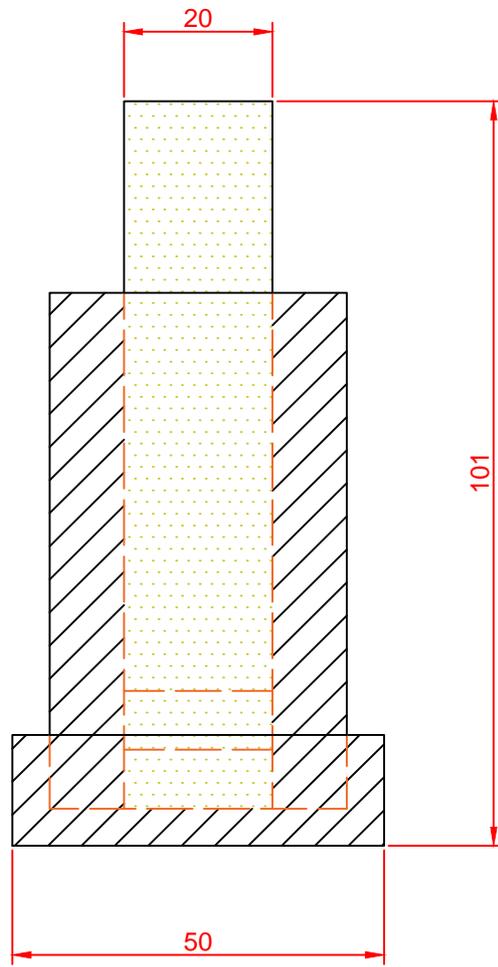


Vista Frontal-Moedas de
compressão superior e
inferior
Esc.: 1:1

Prancha: 01 02	Universidade Federal do Oeste do Pará-UFOPA Programa de Pós graduação em Recursos Naturais da Amazônia	
	Assunto: Bucker peletizador, pistão e moedas de compressão (vistas e corte)	
	Disciplina: Projeto de Qualificação de Mestrado	Data: 07/11/2018
	Orientador: Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos	Escala: 1/1 em mm
	Acadêmico: Eng. Ernélison Angly da S. Santos	Pgrna_2018



Vista Frontal
Base de compressão
Esc.: 1:1



Vista Frontal
Peça montada
Esc.: 1:1

Prancha: 02 02	Universidade Federal do Oeste do Pará-UFOPA Programa de Pós graduação em Recursos Naturais da Amazônia	
	Assunto: Bucker peletizador, pistão e moedas de compressão (vistas e corte)	
	Disciplina: Projeto de Qualificação de Mestrado	Data: 07/11/2018
	Orientador: Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos	Escala: 1/1 em mm
	Acadêmico: Eng. Ernélison Angly da S. Santos	Pgrna_2018