



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 134

**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA
INDÚSTRIA MINERAL COMO ADSORVEDOR DE
CORANTES**

Tese apresentada por:

LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes (UFPA)

**BELÉM
2018**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Silva, Liliane Nogueira da, 1987-

Síntese conjunta de zeólita A-hidróxidos duplos lamelares a partir
de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes /
Liliane Nogueira da Silva. – 2018

xiv, 75 f. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa
Coorientador: Dorsan dos Santos Moraes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Belém, 2018.

1. Resíduos industriais. 2. Zeólitos. 3. Hidróxidos duplos lamelares.
4. Adsorção. I. Título.

CDD 22. ed.: 363.728

Elaborado por
Hélio Braga Martins
CRB-2/698



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA
INDÚSTRIA MINERAL COMO ADSORVEDOR DE
CORANTES**

TESE APRESENTADA POR
LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 29 /06 / 2018

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. José Roberto Zamian
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. Ana Áurea Barreto Maia
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho à minha *mãe* e a minha *vó* como forma de retribuição por tudo que fizeram por mim. Dedico também às minhas *irmãs*, meu *sobrinho* e meu *marido* por todo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à DEUS, por ter me permitido mais uma alegria.

A toda minha família pelo apoio e compreensão.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPq pela oportunidade e pela bolsa de estudo.

Ao prof. José Augusto por ter aceito me orientar e me incentivar a buscar o melhor de mim sempre.

Ao prof. Dorsan pelo carinho, pela amizade e incentivo. Principalmente, por ter me direcionado quando tudo estava dando errado, pela paciência diante de tantas perguntas, tantos questionamentos, tantas dúvidas, por me acalmar sempre que estava “surtando”.

Ao prof. Roberto de Freitas Neves pelas conversas, pelos ensinamentos indispensáveis e pela amizade.

Aos meus amigos Paulo Jr. e Suzianny pela amizade e parceria de tantos anos, sem vocês não sei se conseguiria. Apesar de morar longe está sempre por perto.

Ao Luis Fernando, à Paloma e à Leiliane, pela amizade e por me aturarem durante esse período.

Ao LCM – Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA, nas pessoas de Rômulo Angélica, Simone, Pedro, Manuela, Bruna e Alan pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Análises Química do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao técnico Natalino Valente, por sempre estar disponível quando precisei, pelo espaço cedido para realização do experimento e pela ajuda nas horas de dúvidas (foram muitas).

Ao PPGF da UFPA, em especial à técnica Graziela e a Kelly por serem prestativas na hora de “sufoco”. Ao Kleber, aos professores Cláudio Remédios e Sanclayton por permitir a realização de análises.

Ao professor Josué Mendes (*in memorian* - UFC), e ao professor Jorge Moreia Vaz, do IPEN-USP, mesmo sem me conhecer não hesitaram em me ajudar. Assim como as alunas Rayanne e Fernanda, do laboratório Pesquisa e Desenvolvimento Farmacêutico e Cosmético do ICS/UFPA

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

“Não é força ou sorte, mas o empenho e a
persistência que determinam seu sucesso”
(autor desconhecido)

RESUMO

Para a síntese da mistura Zeólita A-HDL foram utilizados como materiais de partida dois rejeitos da indústria mineral: um proveniente da produção de concentrado de cobre oriundo da mina do Sossego região de Carajás, sudeste do Estado do Pará; o outro do beneficiamento de caulim oriundo da região do Rio Capim, nordeste do Estado do Pará. Os rejeitos foram primeiramente ativados por lixiviação ácida e calcinação. A síntese ocorreu em duas etapas: primeiro a síntese do HDL por coprecipitação e banho hidrotérmico, com posterior adição de metaculim para síntese da zeólita A. Os parâmetros avaliados foram: razão molar Mg/Fe, relação mássica Zeólita A-HDL e tempo de reação, dividido em três experimentos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS), análise térmica (ATG), espectroscopia na região do infravermelho (EIV), distribuição de tamanho de partícula (DTP), fisissorção de N₂ e ponto de carga zero (PCZ). Após a caracterização, a mistura foi aplicada na adsorção dos corantes violeta cristal (VC) e azul de metileno (AM). A melhor condição de síntese testada ocorreu com razão molar teórica Mg/Fe igual a 3, relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 e tempo de reação de 6 horas. A difração de raios X detectou fases de elevada ordem estrutural que foram quantificadas pelo método Rietveld, em: 90,57 zeólita A, 9,21 piroaurita e 0,22 anatásio (% massa). Foram feitos testes de adsorção utilizando-se diversos corantes e a Zeólita A-HDL apresentou maior eficiência na remoção dos corantes VC e AM quando comparada a uma zeólita comercial utilizada com esta finalidade, o que ocorreu em multicamadas. A cinética de adsorção do AM obteve melhor correlação com o modelo de pseudosegunda ordem. O estudo termodinâmico mostrou que a 25 °C o processo de adsorção apresenta-se favorável e espontâneo. A entalpia indica uma reação exotérmica, com liberação de energia e classificada como fisissorção. A dessorção dos corantes, mostrou que a melhor proporção dos solventes é 50% H₂O:50% Etanol, dessorvendo 100% do corante. A regeneração térmica da ZA-HDL mostrou-se eficaz, possibilitando sua reutilização após tratamento térmico.

Palavras-chave: Rejeitos. Síntese. Zeólita A. Hidróxidos Duplos Lamelares. Adsorção

ABSTRACT

For the synthesis of the zeolite A-LDH were used as starting materials, two waste mineral industry: A copper concentrate from the production from the Sossego Carajas region, Southeast Para State; the other one of the kaolin processing from the Rio Capim region, northeast of the State of Pará. The wastes were first activated by acid leaching and calcination. The synthesis consists of in two stages: first the synthesis of LDH by coprecipitation and hydrothermal bath, with the addition of metaculim for the synthesis of zeolite A. The parameters evaluated were: Mg/Fe molar ratio, Zeolite A-LDH mass ratio and reaction time, divided into three experiments. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled to X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM/EDS), thermal analysis (TGA), infrared absorption spectroscopy (IR), particle size distribution, N₂ physisorption and point zero charge (PZC). After characterization, the mixture was applied in the adsorption of crystal violet (CV) and methylene blue (MB) dyes. The best synthesis condition occurred with theoretical Mg/Fe molar ratio of 3, mass ratio of 7: 1 zeolite A-LDH and reaction time of 6 hours. X-ray diffraction detected high-order structural phases that were quantified by the Rietveld method in: 90,57 zeolite A, 9,21 pyroaurite and 0.22 anatase (% mass). Adsorption tests were performed using several dyes and Zeolite A-LDH presented higher efficiency in the removal of CV and MB dyes when compared to a commercial zeolite used for this purpose, which occurred in multilayers. The adsorption kinetics of the MB obtained a better correlation with the pseudose-order model. The thermodynamic study showed that at 25 °C the adsorption process was favorable and spontaneous. The enthalpy indicates an exothermic reaction, with release of energy and classified as physisorption. The desorption of the dyes showed that the best proportion of the solvents is 50% H₂O: 50% Ethanol, desorbing 100% of the dye. The thermal regeneration of ZA-LDH proved to be efficient, allowing its reuse after thermal treatment.

Keywords: Wastes. Synthesis. Zeolite A. Lamellar Double Hydroxides. Adsorption

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 -	Unidades básicas de construção das zeólitas.....	11
Figura 3.2 -	Exemplos de unidades secundárias para formação das zeólitas.....	11
Figura 3.3 -	Poliedros: α -cadeia e β -cavidade.....	12
Figura 3.4 -	Processo de formação da Zeólita A.....	14
Figura 3.5 -	Características dos poros na Zeólita A (a) cadeia sodalita, (b) α -cavidade, (c) sistema tridimensional de canais, e (d) abertura do poro 8-anel com abertura efetiva de 0.41 nm.....	15
Figura 3.6 -	Tipos de moléculas que podem ser adsorvidas pela zeólita A.....	16
Figura 3.7 -	Representação da estrutura dos HDLs.....	17
Figura 3.8 -	Representação dos polítipos de HDLs. a) 3R, b)2H.....	20
Figura 3.9 -	Tipos de isotermas de fisissorção.....	25
Figura 4.1 -	Fluxograma do processo de síntese da mistura ZA-HDL a partir dos rejeitos da produção do cobre (RCobre) e beneficiamento de caulim (RCaulim).....	32
Figura 5.1 -	Difratograma do rejeito da produção do cobre (a - RCobre) e o resíduo da lixiviação (b - RRCobre). Act: actinolita; Alb: albita; Bio: biotita; Clo: clorita; Mag: magnetita; Ort: ortoclásio; Qtz: quartzo.....	41
Figura 5.2 -	Difratograma do rejeito do beneficiamento de caulim (a - RCaulim) e o rejeito de caulim calcinado (b - MCaulim). Kaol: caulinita.....	41
Figura 5.3 -	Difratogramas das amostras M-2-4-4h, M-3-4-4h e M-4-4-4h. ZA: Zeólita A; Py: Piroaurita.....	43
Figura 5.4 -	Difratogramas das amostras M-2-7-4h, M-3-7-4h e M-4-7-4h. ZA: Zeólita A; Py: Piroaurita, Ant: anatásio.....	44
Figura 5.5 -	Difratogramas das amostras M-2-7-6h e M-3-7-6h. ZA: Zeólita A; Py: Piroaurita; HS: hidroxisodalita.....	45
Figura 5.6 -	Difratograma da amostra ZA-HDL refinado pelo método de Rietveld.....	46
Figura 5.7 -	Imageamento obtidos por MEV da amostra ZA-HDL.....	47
Figura 5.8 -	Espectros de infravermelho das amostras ZA-HDL.....	48
Figura 5.9 -	Curva DTA da mistura ZA-HDL.....	49
Figura 5.10 -	Distribuição granulométrica da amostra ZA-HDL.....	49
Figura 5.11 -	Diagramas mostrando (a) isoterma de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros da amostra ZA-HDL.....	50

Figura 5.12 -	Ponto de carga zero da amostra ZA-HDL.....	51
Figura 5.13 -	Varredura em espectrofotômetro UV-Vis das soluções de corantes: a) azul de metileno, e b) violeta cristal.....	51
Figura 5.14 -	Efeito do pH e concentração inicial de corante na adsorção de VC e AM (Adsorvente = 0,01 g; Vsolução= 10 ml; tempo de contato = 14 h).....	53
Figura 5.15 -	Efeito do tempo de contato na adsorção do AM (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentração inicial de AM = 10 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t = 5-840 min).....	55
Figura 5.16 -	Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela ZA-HDL.....	55
Figura 5.17 -	Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do azul de metileno sobre ZA-HDL.....	56
Figura 5.18 -	Equilíbrio de adsorção e percentagem de adsorção do AM (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t=2h).....	57
Figura 5.19 -	Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do AM pela ZA-HDL (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg; C ₀ de AM = 2-16 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t = 2 h).....	59
Figura 5.20 -	Método Scatchard aplicado a adsorção de azul de metileno pela ZA-HDL (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t = 2 h).....	60
Figura 5.21 -	Efeito da temperatura na adsorção do corante azul de metileno pelo ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t = 2 h).....	61
Figura 5.22 -	Estudo termodinâmico da adsorção do corante azul de metileno pelo ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L ⁻¹ , pH = 6 e t = 2 h).....	61
Figura 5.23 -	Estudo de dessorção do corante azul de metileno da ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL após adsorção = 10 mg, volume de solvente = 10 ml, t=120 min).....	63
Figura 5.24 -	Ciclos de regeneração térmica da ZA-HDL.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores do raio iônico (Å) de cátions divalentes com trivalentes utilizados em síntese de HDL.....	19
Tabela 4.1 - Nomenclatura das amostras sintetizadas e condições de síntese.....	33
Tabela 5.1 - Análise química, por FRX, dos rejeitos RCobre e RCaulim (valores em % massa).....	42
Tabela 5.2 - Quantificação das fases na amostra ZA-HDL pelo método de Rietveld.....	47
Tabela 5.3 - Análise química semiquantitativa da ZA-HDL.....	47
Tabela 5.4 - Valores das propriedades físicas da amostra ZA-HDL.....	50
Tabela 5.5 - Estudo comparativo da porcentagem máxima de remoção dos corantes VC e AM entre os adsorventes analisados.....	54
Tabela 5.6 - Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A.....	56
Tabela 5.7 - Influência da massa de ZA-HDL na adsorção do corante AM.....	57
Tabela 5.8 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante azul de metileno.....	62

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE COBRE.....	5
3.2 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM.....	7
3.3 ZEÓLITAS.....	9
3.3.1 Estrutura das Zeólitas.....	9
3.3.2 Síntese de zeólitas.....	12
3.3.3 Zeólita A.....	14
3.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	16
3.4.1 Estrutura dos HDL.....	17
3.4.2 Síntese de HDL.....	20
3.4.3 Propriedades dos HDL.....	21
3.5 ADSORÇÃO.....	22
3.5.1 Tipos de adsorção.....	24
3.5.2 Cinética de adsorção.....	24
3.5.3 Isotermas de adsorção.....	25
3.6 CORANTES.....	27
3.6.1 Azul de metileno (AM).....	28

3.6.2	Violeta cristal (VC)	28
3.6.3	Consequências do descarte de corantes	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	MATERIAIS DE PARTIDA	30
4.1.1	Caracterização mineralógica dos materiais de partida	30
4.1.2	Composição química dos materiais de partida	30
4.1.3	Ativação dos materiais de partida	31
4.2	PROCESSO DE SÍNTESE	31
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	33
4.3.1	Caracterização mineralógica das amostras sintetizadas	33
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (EIV)	34
4.3.4	Estabilidade Térmica	34
4.3.5	Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP)	35
4.3.6	Área Superficial Específica (ASE) e Volume Total de Poros (VTP)	35
4.3.7	Ponto de Carga Zero (PCZ)	35
4.3.8	Análise Colorimétrica dos corantes	35
4.4	ESTUDO DA ADSORÇÃO	36
4.4.1	Influência do pH e da concentração inicial na adsorção de AM e VC	36
4.4.2	Estudo Cinético de adsorção na adsorção de AM	36
4.4.3	Influência da massa de adsorvente na adsorção de AM	37
4.4.4	Estudo de equilíbrio da adsorção de AM	38
4.4.5	Estudo termodinâmico da adsorção de AM	39
4.4.6	Dessorção do Azul de Metileno da superfície da ZA-HDL	39
4.4.7	Regeneração Térmica da ZA-HDL	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	CARATERIZAÇÃO DOS REJEITOS	41
5.2	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	42
5.2.1	DRX Experimento 1	42
5.2.2	DRX Experimento 2	43
5.2.3	DRX Experimento 3	44

5.3	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA ZA-HDL.....	46
5.4	ADSORÇÃO.....	51
5.4.1	Remoção dos corantes VC e AM.....	52
5.4.2	Influência do tempo de contato na remoção de AM.....	54
5.4.3	Cinética de adsorção do corante AM.....	55
5.4.4	Influência da massa na adsorção de AM.....	56
5.4.5	Isoterma de adsorção do corante AM.....	57
5.4.6	Termodinâmica de adsorção do corante AM.....	60
5.5	DESSORÇÃO AZUL DE METILENO.....	62
5.6	REGENERAÇÃO TÉRMICA DA ZEÓLITA A.....	63
6	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66
	ANEXOS.....	74
	ANEXO A- PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA APPLIED CLAY SCIENCE.....	75

1 INTRODUÇÃO

A atividade mineradora, durante seu processo de exploração, gera vários tipos de rejeitos. São resíduos, principalmente, sólidos decorrentes das etapas de beneficiamento do minério. Esses rejeitos são depositados em pilhas estéreis, barragens ou lagoas de sedimentação, exigindo áreas consideráveis a céu aberto que na maioria das vezes, não podem ser recuperados, e se tornam um problema ambiental.

O Pará é detentor das maiores reservas de caulim e cobre do Brasil, participando da produção nacional com 95 e 46 %, respectivamente. Estes valores tornam o estado o segundo maior produtor mineral desde 2011 (DNPM 2014, IBRAM 2012). Aliado ao aumento da demanda por esses minérios beneficiados, há um aumento proporcional na produção de rejeitos.

Durante o beneficiamento de caulim são gerados dois tipos de rejeitos: o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento; e o segundo é o próprio caulim, com granulometria inadequada para a produção de papel, originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem. Este caulim é constituído essencialmente por caulinita que é depositada em grandes lagoas de sedimentação (Maia *et al.* 2007).

Na extração do minério sulfetado de cobre, o insumo passa pelas etapas de britagem, moagem, flotação, espessamento e filtração. O rejeito produzido principalmente na etapa de flotação é lançado em uma barragem. Adicionalmente, nas minas de cobre, existem grandes pilhas de rochas estéreis dispostas a céu aberto com milhares de toneladas de rocha triturada. Estas pilhas formadas na própria mina com minério bruto apresentando teor de cobre inferior a 0,3 %, torna inviável seu processamento (Vasconcelos 2012).

Em ambos processos, os rejeitos gerados ocupam enormes áreas e são depositados de maneira inadequada. Para minimizar estes problemas uma alternativa é o reaproveitamento desse material, tanto que nos últimos anos muitas formas vêm recebendo bastante atenção. Uma delas, é a utilização desses rejeitos como material de partida para sínteses de hidróxidos duplos lamelares (HDL) e zeólitas (Belviso *et al.* 2015, Cunha & Corrêa 2011, Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2011, Maia *et al.* 2015, Rebelo *et al.* 2011, Yusof *et al.* 2010).

Os HDL possuem fórmula geral $M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são íons metálicos di e trivalentes, respectivamente, A^{m-} é o ânion intercalado, x é a razão molar entre cátions [$x = M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$] e n é o número de moléculas de água. A estrutura cristalina destes compostos consiste em lamelas carregadas positivamente, devido a substituições

isomórficas de íons metálicos divalentes por trivalentes. Esta carga é compensada pela presença de ânions na região interlamelar com moléculas de água, arranjos de maneira desordenada. A liberdade dos ânions interlamelares torna os HDL bons trocadores aniônicos (Crepaldi & Valim 1998, Gomes *et al.* 2011).

As zeólitas, por sua vez, apresentam alta capacidade de troca catiônica. Estruturalmente, são caracterizadas por um encadeamento de unidades TO_4 , onde T é um átomo de silício ou alumínio coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica: (SiO_4 ou AlO_4^-). Possuem fórmula geral $M_{2/n}O.Al_2O_3.zSiO_2$, na qual n representa a valência do cátion M, e z pode variar entre 2 e infinito. De acordo com a regra de Löwenstein a razão Si/Al é ≥ 1 e os átomos de alumínio não podem estar adjacentes (Cundy & Cox 2005, Grecco *et al.* 2013, Loiola *et al.* 2012, Rigo *et al.* 2009).

As zeólitas são caracterizadas pela presença de poros, canais e cavidades com dimensões moleculares, nos quais se encontram os cátions de compensação e moléculas de água. Como não estão ligados de forma covalente à estrutura, os cátions podem ser facilmente trocados tornando-as excelentes trocadores catiônicos (Braga & Morgon 2007, Guisnet & Ribeiro 2004, Melo & Riella 2010).

Othman e colaboradores (2006) sintetizaram hidrotalcita a partir de reagentes de alta pureza analítica, por coprecipitação com razão molar Mg:Al de 3:1. Este HDL foi utilizado como material de cobertura em uma zeólita comercial. As zeólitas com HDL e sem HDL foram aplicadas em adsorção de CO_2 puro e uma mistura de CO_2 e N_2 , para efeito de comparação. Eles verificaram que a zeólita coberta com HDL obteve maior adsorção em todos os sistemas analisados (CO_2 e CO_2/N_2).

Estas como outras pesquisas demonstraram que Zeólitas e HDL possuem amplas aplicações e atualmente no campo ambiental a mistura Zeólita A-HDL pode, também, ser utilizada em tratamento de efluentes, pois trata-se de um adsorvente tanto aniônico quanto catiônico.

Nesse aspecto, o controle da concentração de corantes nos efluentes é de suma importância para evitar agressões ao meio ambiente, pois são compostos considerados como poluentes devido sua toxicidade para organismos aquáticos e águas subterrâneas (Muthukumaran *et al.* 2016, Rida *et al.* 2010). Assim, busca-se através de pesquisas e estudos científicos, materiais e métodos de mais baixo custo e fácil utilização para remoção desses compostos. Hoje as técnicas mais comuns empregadas com respeito a esse objetivo são as biológicas, químicas, oxidativas, eletroquímicas, físico-químicas e adsorção, esta última

considerada a mais promissora principalmente quando se utiliza rejeitos de processos industriais para produzir materiais adsorventes, onde destacam-se as zeólitas e os HDL.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma metodologia para a síntese conjunta de uma mistura Zeólita A-HDL, com maior grau de pureza e ordem estrutural, tendo como insumo de partida rejeitos da indústria mineral, visando sua utilização como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar a melhor condição de síntese da mistura Zeólita A-HDL, através do estudo das variáveis: razão molar Mg/Fe, relação mássica Zeólita A-HDL e tempo de reação.

Estudar a cinética de adsorção do corante azul de metileno pela ZA-HDL.

Descrever o modelo do processo de adsorção do corante azul de metileno pela ZA-HDL.

Avaliar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na adsorção do corante como: Variação de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS)

Verificar a dessorção dos corantes no material sintetizado através da extração com solventes.

Estudar a regeneração da ZA-HDL por processo térmico, após a adsorção do corante Azul de metileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE COBRE

O Brasil é o décimo quinto maior produtor de Minério de Cobre, com produção em 2011 de 400 mil toneladas. A principal empresa produtora deste minério no Brasil é a Vale S.A., contribuindo com 46% na produção em 2012. Sua principal mina está situada no distrito cuprífero de Carajás, em Marabá- PA (DNPM 2014)

Na distribuição macrorregional das reservas observa-se maior concentração de recursos cupríferos na região Norte do País, com destaque para o Estado do Pará. O depósito de Salobo contém as maiores reservas de cobre do Brasil, seguida do depósito de Sossego na região sudeste do Pará. (DNPM 2009).

A mina do Sossego, iniciou suas atividades em 2004, registrando uma produção de 802.783 t de Cu em 2016 com aumento de 50,6% em relação a 2015 (DNPM 2016). A lavra é a céu aberto e o produto é transportado em esteira, até um sistema de britagem, moagem e lixiviação do minério. O concentrado final de cobre é transportado em caminhões até um armazém, no município de Parauapebas, seguindo via Estrada de Ferro Carajás para o Terminal Marítimo de São Luís, onde é embarcado para o mercado brasileiro e mundial (DNPM 2009).

Após a lavra do minério e a britagem primária, realizada nas proximidades do corpo mineralizado, o minério segue para a usina, onde passa por processos de cominuição e ciclonagem, para obtenção da fração granulométrica desejada (Carmona 2015, Sampaio 2002).

A flotação, estágio de maior geração de rejeitos, é composta por três etapas: rougher, cleaner e scavenger-cleaner. O rejeito é descartado por gravidade para a barragem de rejeitos, de onde é retirada água para recircular pelo processo. Segundo Silva (2005), o concentrado produzido no circuito de flotação é direcionado para um espessador com diâmetro de 20 metros. A decantação da polpa promove um desaguamento do concentrado com cerca de 60% de sólidos, que é bombeada para um estágio de filtros tipo prensa de placas verticais. Para auxiliar no processo de espessamento é utilizada a poliacrilamida aniônica como reagente floculante. O concentrado filtrado possui, aproximadamente, 8,5% de umidade e cai diretamente sobre uma pilha coberta por um galpão, sendo este o produto final da planta (Carmona 2015).

Segundo Klein e Hurlbut (1997), depósitos sulfetados, como é o caso da Mina do Sossego, são fontes de metais como Cu, Zn, Pb além de Au e Ag. As atividades de mineração sobre esses bens minerais, normalmente, acarretam grandes passivos ambientais, pois é necessário cavar ou lagoas para a extração do minério o que, conseqüentemente, expõe porções dos corpos mineralizados e de rochas, antes submersos, para a atmosfera oxidando os minerais sulfetados. A oxidação dos minerais sulfetados promove o processo de acidificação da água presente neste sistema, enriquecendo-a em SO_4^{2-} , devido a formação de ácido sulfúrico, por ser um ácido forte, ele se dissocia total e rapidamente (Marques 2010).

Segundo Marques (2010), as lagoas ácidas de mina podem estar conectadas ou não às drenagens superficiais, através do escoamento superficial (transbordamento ou rompimento de diques) e dos fluxos de água subterrânea. Dessa forma, as águas ácidas podem atingir importantes corpos d'água (rios e aquíferos) de uma determinada localidade ou região, originando as drenagens ácidas de mina (DAM).

Além das lagoas ácidas, o rejeito de rocha ou material de ganga e outras etapas do processo de beneficiamento do minério sulfetado, como a cominuição (tritramento e moagem do material geológico para a concentração do minério) podem gerar DAM. As pilhas a céu aberto, podem atingir dezenas de metros favorecendo a oxidação de sulfetos pela entrada de ar e águas meteóricas, resultando em águas de baixa qualidade, devido à presença em grandes concentrações de metais pesados (Ritchie 1994 *apud* Marques 2010).

Metais liberados de minas e rejeitos de mineração podem prejudicar a biota aquática de determinados corpos d'água. Já que os metais que entram na cadeia trófica se acumulam em tecidos biológicos de organismos aquáticos a partir da água, comida, partículas em suspensão e sedimentos (bioacumulação). Dessa forma, há o aumento na concentração e, conseqüentemente, acumulação de metais no organismo a medida que estes são assimilados e estocados mais rápido do que o organismo pode metabolizar e excretar. Metais como ferro, cobre, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e níquel podem produzir espécies reativas com oxigênio, resultando em peroxidação de lipídios, danificação do DNA, diminuição de sulfidrilas e homeostase do cálcio. A toxicidade promovida pela oxidação destes metais, geralmente, envolvem sintomas de neurotoxicidade e hepatotoxicidade. (Stohs & Bagchi 1995 *apud* Marques 2010).

A drenagem ácida de mina é considerada um dos tipos mais graves de poluição devido sua extensão e dificuldade de resolução, bem como os custos econômicos da recuperação tradicional. Os rios afetados por este tipo de poluição são caracterizados pela sua acidez e elevado teor de sulfatos e metais pesados tanto na água quanto nos sedimentos. A DAM afeta

ecossistemas em larga escala, ocasionando desde casos de poluição associada à bioacumulação e biomagnificação até o desaparecimento da fauna dos rios e contaminação dos recursos hídricos tornando a água para consumo humano, uso agrícola ou industrial inutilizável.

3.2 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM

No Brasil existem três minas consideradas de grande porte do minério, sendo duas delas localizadas no Município de Ipixuna, no Estado do Pará e a terceira em Vitória do Jari, no Estado do Amapá. Essas três minas produzem caulim de alta qualidade para aplicação na indústria de papel, destinado quase que totalmente para o mercado internacional. As empresas Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e a Pará Pigmentos SA (PPSA, pertencente à Imerys) operam as duas minas situadas na Bacia do Rio Capim (Ipixuna) (Maia 2011).

Os processos de beneficiamento e remoção de impurezas dessas indústrias, em linhas gerais são semelhantes. A primeira etapa consiste na operação de desareamento, que é realizada ainda na mina. Em seguida, a polpa é transportada para a usina onde ocorrem as etapas de centrifugação, separação magnética, alveamento químico/floculação, filtragem, redispersão, separação e secagem (Monte *et al.* 2001).

Durante a centrifugação são removidas partículas maiores que 2 μm . No separador magnético são removidas impurezas como óxidos de ferro e titânio, que dão a coloração rosa ao caulim (inversão de alvura). Após estas etapas, a polpa de caulim passante é aglomerada através de soluções ácidas na etapa de branqueamento químico, para aumentar sua eficiência. Em seguida, a polpa é filtrada, redispersa e seca em *spray-dryer*. Finalmente armazenada, seca e pulverizada em silos de concreto ou em *big bags* (granel) de 1 tonelada (Barata 2007, Sampaio *et al.* 2001).

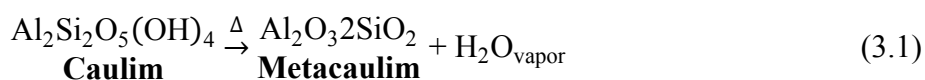
O processo de beneficiamento gera dois tipos principais de rejeitos: o primeiro, constituído por partículas de quartzo, e o segundo, mais volumoso, correspondendo a cerca de 26% da produção, constituído principalmente pelo argilomineral caulinita. Esse rejeito é armazenado em grandes lagoas de sedimentação em forma de suspensão, tornando-se um imenso passivo ambiental, que também gera problemas pelo desmatamento de grandes áreas para sua instalação. Portanto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para o aproveitamento desse rejeito (Maia 2011, Rocha Junior 2015).

A caulinita é um argilomineral do grupo do caulim e sua estrutura consiste em folhas tetraédricas (SiO_4) e octaédricas (AlO_6) com átomos de oxigênio compartilhando as duas

folhas por força de Van der Waals. Esta estrutura é caracterizada por uma predominância de Al^{3+} em sítios octaédricos, porém algumas substituições isomórficas de Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e V^{3+} por Al^{3+} podem ocorrer (Brigatti *et al.* 2006, Carneiro 2003, Gardolinski *et al.* 2003, Luz & Damasceno 1994, Martelli 2006,).

A composição química teórica da caulinita tem pequena variação, com fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, e teores em óxidos de Al_2O_3 39,5 %; SiO_2 46,5 %; H_2O 14,0 % (Klein 2002, Martelli 2006). Como os teores de Si e Al são bastante elevados o caulim é uma excelente matéria-prima fonte de Si e Al, com razão molar igual a 1.

O caulim, quando submetido a aquecimento em altas temperaturas é transformado primeiramente em uma nova fase, produto amorfo aos raios X, denominado de metacaulim. Esta transformação ocorre, teoricamente à cerca de 550°C, através de reação endotérmica de desidroxilação (Maia 2007), como segue a reação (3.1) abaixo:



No início do aquecimento da caulinita até 200 °C, ocorre à eliminação de toda água fisissorvida da superfície das partículas. No intervalo de 450-600 °C as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor d'água e ocorre um colapso da sua estrutura original, convertendo-se em uma forma não cristalina denominada metacaulim (Carneiro 2003, Martelli 2006).

As propriedades químicas do metacaulim diferem muito das propriedades do caulim, visto que a caulinita é bastante estável em relação a ácidos, enquanto que o metacaulim é facilmente atacado. A diminuição do número de coordenação do Al torna-o propenso à extração ácida, deixando um material muito poroso. O metacaulim com o maior teor de Al pentacoordenado é também o mais ácido-reativo (Heller-Kallai 2006).

O metacaulim é muito utilizado como matéria-prima para a síntese de zeólita, formadas quando metacaulim reage, em condições hidrotérmicas, com soluções de NaOH. A síntese ocorre mais facilmente quando o teor de Al^{IV} e Al^{V} é coordenado no máximo, enquanto o teor de Al^{VI} é mínimo (Heller-Kallai 2006).

3.3 ZEÓLITAS

As zeólitas naturais são caracterizadas como um mineral, pois estão dentro da definição clássica utilizada na mineralogia e geologia: “Mineral é uma substância sólida homogênea de ocorrência natural, com estrutura interna ordenada e composição química definida, mas não fixada e que tem sido formado como um resultado de processos geológicos” (Klein & Dutrow 2007). No entanto, as zeólitas sintetizadas em laboratório são caracterizadas conforme dois grupos: 1) zeólitas formadas por imitação das condições naturais, com equivalentes minerais; e, 2) zeólitas que não são encontradas naturalmente, porém como possuem uma estrutura interna ordenada são consideradas substâncias cristalinas (Maia 2011).

O termo zeólita vem do grego *zein* (ferver) + *lithos* (pedra), que significa pedra que ferve. A primeira zeólita descoberta, a stilbita, foi reconhecida em 1756, pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronstedt, no qual foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido (Luz 1995, Maia 2007). Até 1825, dezoito zeólitas de ocorrência natural tinham sido encontradas. No restante do século XIX mais sete foram reconhecidas, e mais 12 no século XX. Além disso, um número considerável de zeólitas sintéticas tem sido sintetizadas recentemente e parece não ter equivalentes naturais (Barrer 1978).

Até o início do ano de 1940, as tentativas de sintetizar zeólitas foram, em grande parte, feitas por mineralogistas interessados na sua estabilidade. As condições de preparação foram aquelas que poderiam vir a ter surgido de forma natural, e muitas vezes envolvendo a utilização de autoclave, sempre sob condição hidrotermal, em altas pressões e temperatura (Barrer 1978).

E em 1862 a primeira síntese de zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita a partir de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio através do aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C (Barrer 1978, Breck 1974, Maia 2007).

3.3.1 Estrutura das zeólitas

De acordo com Luz (1995) e Braga & Morgon (2007) as zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio ou cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, que consistem de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias e interconexões de vazios que são ocupados por cátions e moléculas de água.

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares, que são sólidos com porosidade definida e seletividade de moléculas por suas dimensões e geometria (McCusker *et al.* 2001). Logo, estas propriedades as tornam importantes industrialmente.

Segundo Wright & Pearce (2010) as zeólitas podem ser definidas de forma rigorosa como aluminosilicatos com estrutura em arcabouço conectada tetraedricamente baseada no compartilhamento da extremidade dos tetraedros aluminato (AlO_4) e silicato (SiO_4). Para isso, no arcabouço, formado somente por sílica, ocorre a substituição do Si pelo Al. Essa substituição ($\text{Al}^{4+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$) fornece uma carga negativa geral para a estrutura, a qual é balanceada pela presença de cátions extra-arcabouço no interior do espaço poroso.

Atualmente, a definição e utilização do termo “zeólita” tem expandido e variado para envolver a composição e estrutura dos materiais não aluminosilicatos (Flanigen *et al.* 2010). O termo inclui estruturas de óxido tetraedrico com átomos no arcabouço diferentes de Si e Al, em que as propriedades das zeólitas são mantidas (Broach 2010). “Zeólita e materiais semelhantes às zeólitas” são termos utilizados para tentar englobar todo o material de interesse. Mais recentemente, o termo “material nanoporoso” tem sido aplicado para zeólitas e peneiras moleculares (Flanigen *et al.* 2010).

Quanto à célula unitária, as zeólitas podem ser representadas pela fórmula química geral (3.2):

$$M \frac{x}{n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (3.2)$$

onde: n = a valência do cátion M; w = o número de moléculas de água, e $x + y =$ o número total de tetraedros por cela unitária.

Para Payra & Dutta (2003), a composição das zeólitas pode ser melhor descrita através de três componentes (3.3). Esta estrutura de arcabouço (do inglês *framework*) é relativamente aberta e caracterizada pela presença de canais e cavidades (Bekkum *et al.* 2001). Segundo McCusker *et al.* (2001), o arcabouço zeolítico é formado por moléculas hospedeiras (tetraedros de Si e Al), no qual se ligam entre si formando poros, que proporcionam a entrada de moléculas visitantes (cátions trocáveis e água).

$M_{n/m}^{m+}$	$[Si_{1-n}Al_nO_2]$	nH_2O	(3.3)
Cátions Extra Arcabouço	Arcabouço	Fase Sorvida	

As zeólitas são polímeros cristalinos baseados em um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T é um cátion em coordenação tetraédrica, encontrando-se principalmente o Si e Al nesta posição. Estes tetraedros estão ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar unidades básicas de construção (do inglês *Structural Base Units*) e enormes redes constituídas por blocos idênticos (célula unitária) (Guisnet & Ribeiro 2004). O íon Al^{3+} pode ser coordenado tetraedricamente, bem como octaédricamente ligados por oxigênio em silicatos. Isto tem um grande efeito sobre estruturas de aluminossilicatos e sua composição. A substituição de alumínio por silício produz uma deficiência de carga elétrica que deve ser localmente neutralizada pela presença de um íon positivo adicional (geralmente um dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos) dentro dos interstícios da estrutura (Breck 1974), como pode ser visto na Figura 3.1.

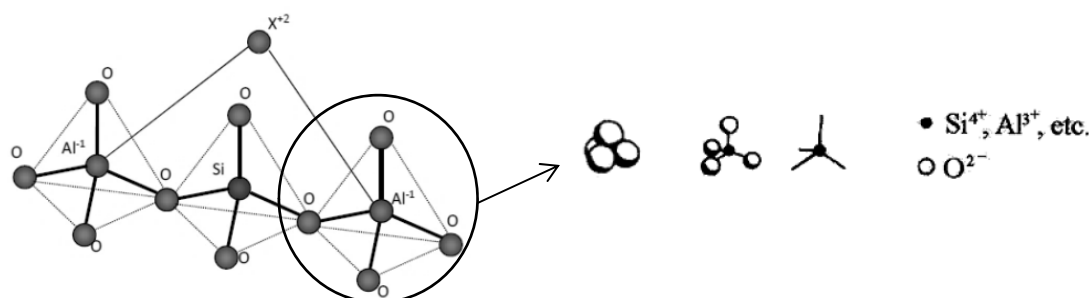


Figura 3.1 - Unidades básicas de construção das zeólitas
Fonte: adaptado de Rocha Junior (2011) e Maia (2011)

A partir destas unidades primárias são formadas as unidades de construção secundárias (SBU, do inglês *Secondary Building Unit*), que são unidades teóricas usadas na descrição estrutural, não podendo ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização das zeólitas. As unidades secundárias contêm até 16 átomos, resultando na formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Luz 1995), alguns exemplos estão apresentados na Figura 3.2.

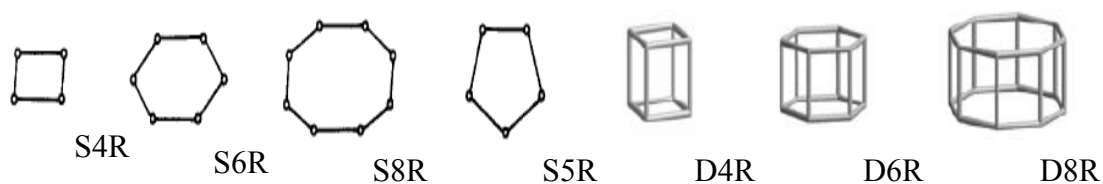


Figura 3.2 - Exemplos de unidades secundárias para formação das zeólitas
Fonte: adaptado de Luz (1995) e McCusker *et al.* (2001)

Quando as SBU's se agrupam formando os poliedros, também conhecidos como cadeias e cavidades (do inglês *cage* e *cavity*, respectivamente), à estrutura zeolítica também possui sua classificação, tal como: α -cavidade, β -cadeia ou cadeia sodalita (Figura 3.3), γ -cavidade ou cavidade gmelina e a ε -cavidade ou cavidade cancrinita. Essas denominações (sodalita, gmelina e cancrinita) referem-se às primeiras zeólitas descobertas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades/cadeias (Maia 2007).

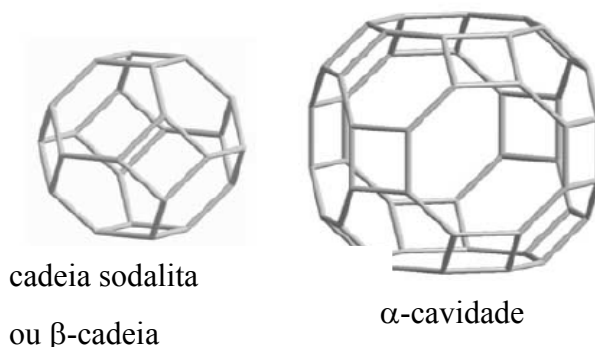


Figura 3.3 - Poliedros: α -cadeia e β -cavidade
Fonte: adaptado de McCusker *et al.* (2001)

As zeólitas também podem ser classificadas, levando em consideração a abertura dos seus poros. Sendo esta abertura caracterizada pelo tamanho do anel que define o poro, designando um n-anel, onde n é o número de T-átomos (usualmente também o número de O-átomos) no anel. Uma abertura com 8-anel é considerado um poro com uma pequena abertura com diâmetro livre ou largura efetiva de poro (calculado usando um raio de oxigênio de 1,35 Å) de aproximadamente 4,1 Å; com 10-anel considera-se largura média (5,5 Å); e com 12-anel é considerado grande (7,4 Å) (Cejka *et al.* 2007).

3.3.2 Síntese de zeólitas

Segundo Cundy & Cox (2005) durante a síntese de zeólita, possivelmente ocorre as seguintes etapas: (1) A mistura de um reagente amorfo, o qual contém os íons formadores de estrutura (tais como Si, Al, P, Ga, Zn, etc.), em um meio básico que resulta em uma fase parcialmente reagida, chamada de fase amorfa primária; (2) aquecimento da mistura reacional a temperaturas acima de 100° C e pressão autogênica em autoclaves; (3) formação de uma fase secundária amorfa; (4) após o período de indução, a formação do núcleo acontece; (5) crescimento do material zeolítico a partir do sólido amorfo. Contudo, existe evidência que

essa fase secundária amorfa (formada na etapa 3) já apresenta um grau de ordem estrutural considerável devido ao efeito estruturante do cátion em solução (Kosanovic *et al.* 2008).

A síntese hidrotermal de zeólitas envolve poucos passos elementares no qual uma mistura de espécies Al e Si, cátions metálicos ou moléculas orgânicas e água são convertidos via uma solução supersaturada alcalina para um aluminossilicato cristalino microporoso. O processo químico complexo envolvido nesta transformação pode ser denominado como zeolitização (Byrappa & Yoshimura 2001).

De acordo com Luz (1995) existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas: 1) a formação e cristalização a partir de um hidrogel aluminossilicatado; e 2) a cristalização a partir de caulim calcinado. No processo hidrogel as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. Tem-se a reação do aluminato com silicato, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, na qual o aluminato e os ânions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.

O processo de síntese partindo-se de caulinita, geralmente, passa por duas etapas. Primeiramente, a caulinita é tratada, principalmente, por meio térmico para se obter metacaulinita. Em seguida a metacaulinita é reagida com uma fonte do cátion e com outra fonte de Si, no caso de zeólitas com relação Si/Al maior que 1, em condições (temperatura, tempo e relação cátion/Al) apropriadas para cada tipo de zeólita pretendida (Alkan *et al.* 2005, Breck 1974, Kim *et al.* 2000, Maia *et al.* 2007, Mignoni *et al.* 2008, Muzzi *et al.* 2008, Saldanha 2006). O processo de zeolitização do caulim calcinado tem sido largamente estudado ao longo dos anos, diversos tipos de zeólitas já foram produzidas a partir deste método, como por exemplo a zeólita A (Maia *et al.* 2007, Maia *et al.* 2011, Maia *et al.* 2014, Maia *et al.* 2015, Melo & Riella 2010, Moraes *et al.* 2003, Murat *et al.* 1992).

As zeólitas sintéticas representam estruturas metaestáveis que podem, em determinadas condições, ser transformadas em outro tipo de zeólita, termodinamicamente mais estável (Byrappa & Yoshimura 2001). Para Breck (1974), esse é um dos prováveis motivos para o qual a maioria das zeólitas sintéticas não ter um correspondente mineral. Essas zeólitas são fases de não-equilíbrio e não vão existir quando a fase de equilíbrio prevalecer.

3.3.3 Zeólita A

A síntese da zeólita A foi descrita pela primeira vez em 1969, por Milton e Breck. É uma zeólita sintetizada normalmente, na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica (Breck 1974). Outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica, deste modo é uma zeólita que possui poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3 Å), Na (4 Å) e Ca (5 Å) e pode ser chamada com um nome que lembre essa variação de comportamento. Assim, tem-se: zeólita 3A ou KA, zeólita 4A ou NaA e zeólita 5A ou CaA (Barrer 1978, Breck 1974, Rabo 1974).

As unidades secundárias de construção da zeólita A são o anel duplo de 4 tetraedros (D4R), a β - cadeia (cadeia sodalita) e a α - cavidade (Lobo 2003, McCusker *et al.* 2001). A conexão do D4R e da cadeia sodalita produz a α - cavidade, com 11, 4 Å (a larga cavidade no centro da estrutura) e dois sistemas de canais que são conectados para permitir o movimento dos íons Na^+ e moléculas de água (Broach 2010, Grizzetti & Artioli 2002). Essas SBU's formam o arcabouço da zeólita A e resulta em um sistema de canais tridimensionais apresentando anéis de 8 membros com abertura do poro com um diâmetro livre de aproximadamente 0,41 nm em todas as três direções (McCusker *et al.* 2001). A Figura 3.4 apresenta as unidades secundárias de construção da zeólita A e seu arcabouço e a Figura 3.5, a forma do seu sistema de canais.

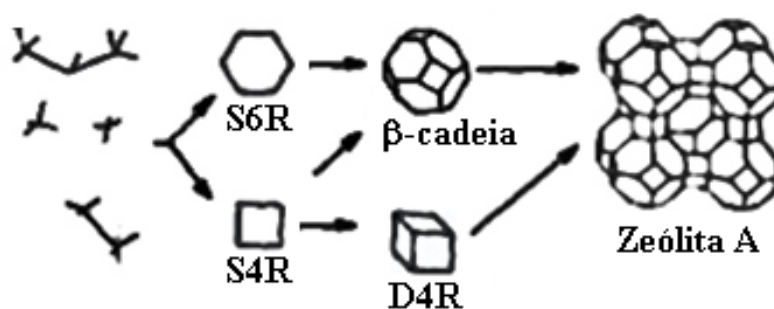


Figura 3.4 - Processo de formação da Zeólita A

Fonte: adaptado de Rocha Junior (2011)

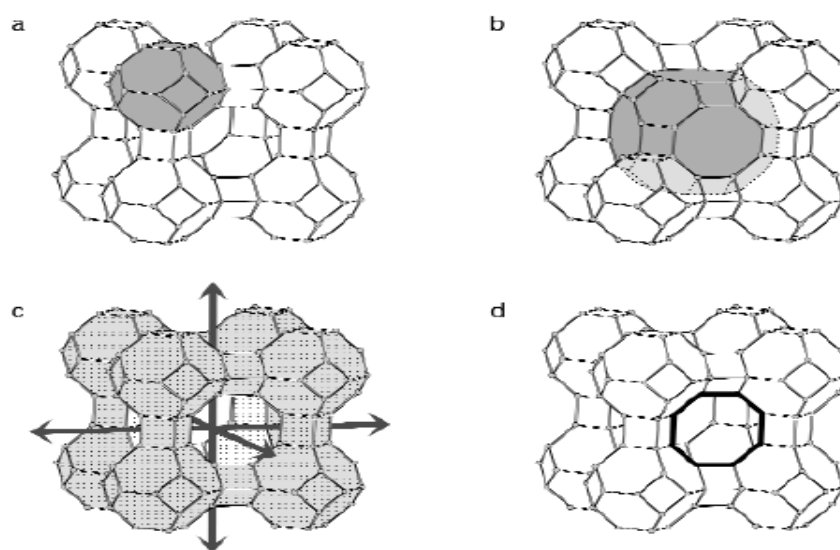


Figura 3.5 - Características dos poros na Zeólita A (a) cadeia sodalita, (b) α -cavidade, (c) sistema tridimensional de canais, e (d) abertura do poro 8-anel com abertura efetiva de 0.41 nm

Fonte: McCusker *et al.* (2001)

A estrutura cristalina da zeólita A pertence ao grupo espacial Fm-3c ($a = 24,6 \text{ \AA}$) e possui 8 cadeias por cela unitária. A fórmula química da zeólita A geralmente obtida nas produções industriais se aproxima da seguinte: $[\text{Na}_{96}(\text{H}_2\text{O})_{216}] [\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}]$ -LTA (Lobo 2003).

Maia (2007) produziu zeólita A utilizando o rejeito do processo de beneficiamento de caulim como material de partida. Este rejeito, composto principalmente por caulinita, foi calcinado a 700°C por 2 h. O processo de síntese apresentou composição molar teórica de: $1,26\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$, a temperatura de 110°C e no tempo fixo de 24 horas. A síntese desenvolvida por Maia (2007) produziu zeólita A junto à hidroxisodalita.

Rigo *et al.* (2009), por sua vez, utilizaram hidrogel e caulim em seus estudos. Eles compararam sínteses de zeólitas A em método estático e dinâmico e concluíram que é possível sintetizar zeólita A com tempos mínimos de 2,5 h com alta pureza a partir de caulim calcinado. O sistema dinâmico, ou seja, sob agitação, mostrou-se o mais indicado para obtenção de um material mais cristalino. Santos (2015) sintetizou zeólita A partindo de caulim calcinado, em reator dinâmico a temperatura de 90°C , com elevada pureza e ordenamento estrutural e um tempo mínimo de 30 minutos.

A Zeólita A apresenta uma aplicações industriais específicas, sendo utilizada como: adsorvente de íons metálicos (Izidoro 2008, Izidoro 2013, Rigo *et al.* 2009), abrandador em detergentes (Guisnet & Gilson 2002), na agricultura em adsorção de amônia, na lixiviação dos

cátions trocáveis (Andrade *et al.* 2010, Andrade & Silva 2011), ou na adsorção de amônia, gás carbônico e H₂O (Jaramillo & Chandross 2004). A Figura 3.6 mostra a uniformidade do poro da zeólita A e os tipos de moléculas que podem ser adsorvidas por esta.

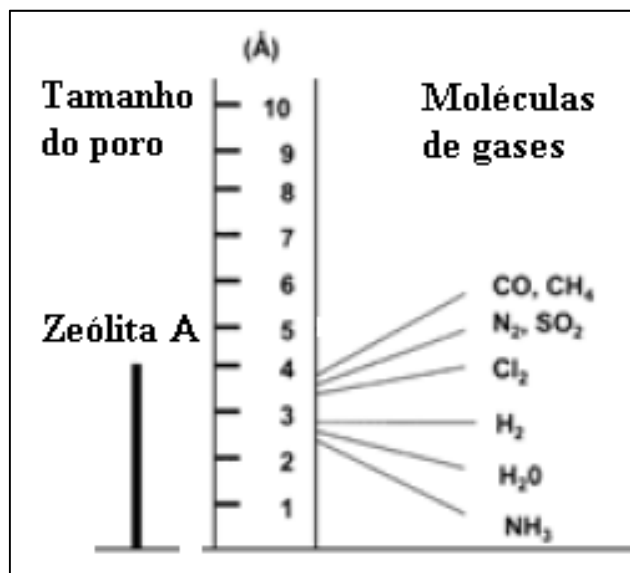


Figura 3.6 - Tipos de moléculas que podem ser adsorvidas pela zeólita A
 Fonte: adaptado de Santos (2015)

3.4 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Os Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos que apresentam cátions metálicos na lamela e espécies aniônicas no domínio interlamelar neutralizando as cargas. São também denominados de compostos do tipo hidrotalcita ou argilas aniônicas (Crepaldi & Valim 1998).

A síntese de hidróxidos duplos lamelares teve seu início segundo Reichle, em 1930 com Feitknecht baseado na precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos com uma base. Na natureza, os HDL não são encontrados em abundância, contudo, sua síntese em laboratório é bastante viável, além de relativamente fácil e de baixo custo (Crepaldi & Valim 1998).

Estes materiais podem ser sintetizados em laboratório por diversos métodos, com possibilidade de se obter uma grande variedade destes, quanto à composição química. Dependendo de sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas, os HDL podem apresentar uma grande variedade de aplicações, sendo este o motivo que torna este material bastante versátil. Os HDL podem ser representados pela seguinte fórmula geral (3.4) (Cavani *et al.* 1991):

$$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH^-)_2]^+A_{x/n}^{n-}.wH_2O \quad (3.4)$$

onde: M^{2+} representa um cátion metálico divalente; M^{3+} representa um cátion metálico trivalente; A^{n-} representa um ânion intercalado com carga n ; x representa a razão molar $M^{3+}/(M^{3+} + M^{2+})$ que pode variar de 0,1 a 0,33.

3.4.1 Estrutura dos HDL

Para se entender a estrutura dos HDL é necessária primeiramente conhecer a estrutura da brucita. A brucita ($Mg(OH)_2$) apresenta em sua estrutura cátions magnésio localizados no centro de octaedros coordenados por ânion hidroxilas, sendo que estes octaedros compartilham arestas entre si formando camadas neutras e planas que são empilhadas umas sobre as outras, formando multicamadas, unidas através de interações do tipo ponte de hidrogênio (Cavani *et al.* 1991).

Nos HDL, com a substituição de cátions divalentes por trivalentes na lamela, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica a lamela da brucita. Para manter a eletroneutralidade do sistema é necessária a presença de um ânion que, juntamente com moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares, promovendo o empilhamento das lamelas. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e os ânions interlamelares. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com a estrutura do tipo da hidrotalcita. A hidrotalcita é um mineral natural que contém cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion carbonato intercalado (Vaccari *et al.* 1998). A representação esquemática da estrutura dos HDL é apresentada na Figura 3.7.

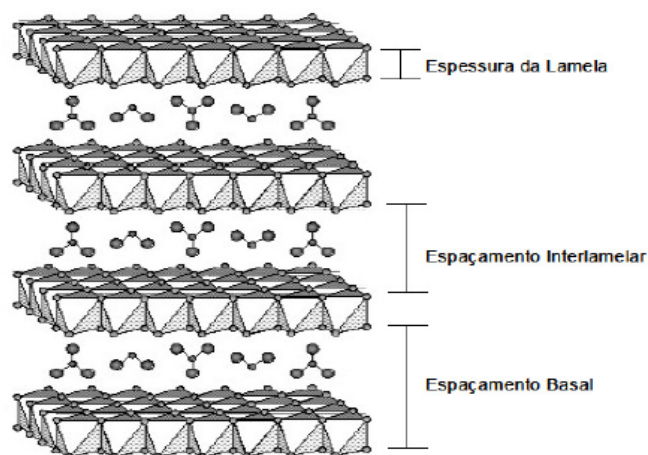


Figura 3.7 - Representação da estrutura dos HDL
Fonte: Cunha (2011)

Um grande número de HDL, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes podem ser: Mg, Ni, Cu, Zn, Ca e Mn e os cátions trivalentes podem ser: Al, Cr, Fe, Mn, Sc e Ga (Roy *et al.* 1992).

Os HDL podem também ser obtidos com um único metal em dois estados de oxidação diferentes (Ex.: $[\text{Fe}^{+2}_{1-x}\text{Fe}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), estes HDL constituem os *green rusts* ou ferrugem verde (Marangoni 2005).

Para formar o HDL, os cátions metálicos devem apresentar coordenação octaédrica, o que limita o raio iônico a valores entre 0,50 a 0,74 Å. Cátions maiores podem ser utilizados, mas neste caso o arranjo octaédrico é instável (Cavani *et al.* 1991). Os cátions divalentes mais comum são o Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca; enquanto que os cátions trivalentes mais comuns são o Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (Roy *et al.* 1992). Muitos autores utilizam várias combinações destes cátions divalentes e trivalentes na síntese de HDL, obtendo resultados variados, dependendo da composição e do método de síntese utilizado (Kuma *et al.* 1989; Miyata & Kumura 1973, Reichle 1986).

A razão molar entre os cátions metálicos $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ é muito importante na formação dos HDLs, pois a alteração na razão entre os cátions metálicos causa variação na densidade de carga da lamela, esta carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes. O valor de x (na fórmula geral) deve variar entre 0,14 e 0,50, com a formação de HDLs cuja razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ pode variar entre 1 e 6 (Roy *et al.* 1992). Para Cavani *et al.* (1991), o valor de x deve ficar entre 0,20 e 0,34, com a razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ variando entre 2 e 4.

Quando cátions bi e trivalentes possuem raios iônicos relativamente diferentes, como é o caso do Mg^{2+} e Al^{3+} , a razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ influencia na estrutura das lamelas, principalmente suas dimensões, com variação dos parâmetros $\underline{a}$ e $\underline{c}$ de célula hexagonal em função da variação do parâmetro x (Cavani *et al.* 1991). Portanto, um aumento na quantidade do cátion trivalente, neste caso o Al^{3+} , que tem um raio iônico menor, implica em uma redução de $\underline{a}$ e $\underline{c}$. A redução do parâmetro $\underline{c}$ pode ser explicada, pelo aumento na força de atração eletrostática entre as lamelas e as espécies interlamelares, pois se para cada cátion trivalente é preciso ser intercalada uma quantidade de ânions, então a densidade de carga é elevada pelo aumento de x (Araújo 2003). A Tabela 3.1 apresenta o raio iônico de alguns cátions.

Tabela 3.1 - Valores do raio iônico (Å) de cátions divalentes e trivalentes utilizados na síntese de HDL.

M ²⁺	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,30	0,65	0,69	0,72	0,73	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M ³⁺	Al	Ga	Ni	C	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Fonte: Araújo (2003)

A redução da razão molar entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} implica no aumento da densidade de carga na lamela, uma vez que cada cátion trivalente é responsável pela carga positiva. O aumento da densidade de carga resulta no aumento da quantidade de ânion intercalado, sendo que, para cada cátion trivalente deve ser intercalada uma quantidade equivalente de carga aniônica. Assim, uma das propriedades que a redução na densidade de carga na lamela proporciona é a capacidade de troca iônica. De maneira contrária, o aumento da razão resulta na redução da densidade de carga e, conseqüentemente, na redução da quantidade de ânions intercalados (Roy *et al.* 1992).

Como os ânions hidratados estão alojados nos espaços interlamelares, estes são livres para se movimentar, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os íons passíveis de serem trocados podem ser inorgânicos, orgânicos e até complexos com variados estados de oxidação (Marangoni 2005).

Numerosos estudos envolvendo síntese e a contribuição das propriedades físico-químicas do ânion CO_3^{2-} em HDL têm sido apresentados devido ao seu potencial como precursor para catalisadores; misturas com óxidos, assim como os ânions Cl^- e NO_3^- que tem recebido considerável atenção devido sua alta capacidade de troca iônica (Velu *et al.* 1997).

Do ponto de vista estrutural os HDL podem ser classificados em dois tipos de sistemas cristalinos, que diferem na sequência de empilhamento das lamelas (Figura 3.8): um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula sendo três vezes o espaçamento basal, é representado pela notação 3R e faz parte do grupo espacial R-3m; e, um sistema hexagonal, com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal. A notação do sistema hexagonal é 2H, com grupo espacial P63/mmc (Rives & Ulibarri 1999, Crepaldi & Valim 1998).

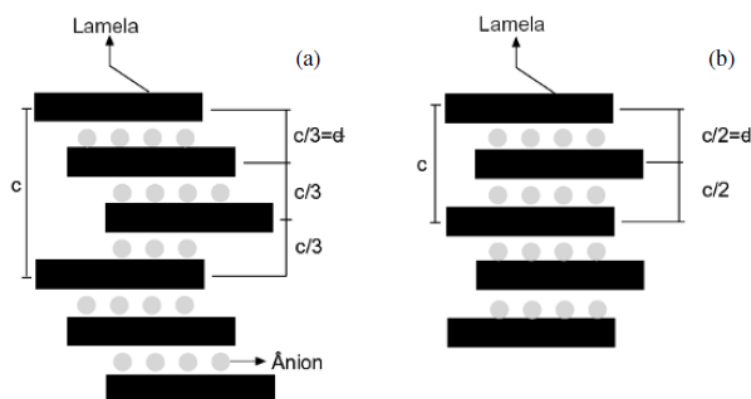


Figura 3.8 - Representação dos polítipos de HDL. a) 3R, b) 2H
Fonte: Crepaldi & Valim (1998)

Na literatura é reportada a síntese de HDL contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes, e alumínio como cátion trivalente (Indira *et al.* 1994). Corrêa & Pöllmann (2004) sintetizaram HDL contendo Cu e Zn como metais divalentes e alumínio como metal trivalente. Cunha & Corrêa (2011) sintetizaram HDL contendo Mg como metal divalente e Al e Fe como metal trivalente.

Alguns autores utilizam formas abreviadas para descrever o sistema o qual o HDL é composto, simbolizam esses materiais como $M^{2+} - M^{3+}$, $M^{2+} - M^{3+} - X$, ou ainda $M^{2+} / M^{3+} - X$ (em que X representa o ânion intercalado). Essas notações abreviadas não fornecem informações sobre a estrutura e/ou não representam completamente a composição química. Roy *et al.* 1992, propôs uma forma mais completa de abreviatura (3.5):

$$\frac{n}{x} [M^{2+} - M^{3+} - X]_{ss}^d \quad (3.5)$$

onde: n é o número de moléculas de água de hidratação na fórmula molecular, x é a razão entre os cátions, ss é o tipo de simetria e d representa o espaçamento basal (distância entre as duas camadas inorgânicas adjacentes) em Angstrom.

3.4.2 Síntese de HDL

Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados por vários métodos, e são classificados de maneira generalizada como: síntese direta e indireta. Na síntese direta os principais métodos são: sal-base ou coprecipitação, sal-óxido e a síntese hidrotérmica, este último bem menos utilizado. Na síntese indireta, temos a substituição do ânion interlamelar de

um HDL precursor, onde os métodos utilizados para esta substituição, são: troca iônica direta em solução; troca iônica do ânion interlamelar do precursor em meio ácido; substituição aniônica por regeneração do precursor calcinado, e a substituição em fase dupla (Cardoso 2002).

O método mais utilizado na síntese de HDL é o de coprecipitação, podendo ser empregado de duas formas diferentes: coprecipitação a pH constante e coprecipitação a pH variável.

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions bi e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. As condições a serem controladas para este tipo de síntese são as concentrações das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (vigorosa) e a temperatura da mistura (normalmente realizada em temperatura ambiente) (Crepaldi & Valim 1998).

Para a síntese de coprecipitação a pH constante, utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais e a solução alcalina (Roy *et al.* 1992). O pH durante a síntese é controlado e mantido constante através da adição controlada da solução alcalina, sob forte agitação à temperatura ambiente. A vantagem deste método em relação ao primeiro é a maior versatilidade quanto ao controle das condições, maior homogeneidade, pureza de fase e maior ordenamento estrutural dos HDL obtidos (Reis 2004).

3.4.3 Propriedades dos HDL

A estabilidade térmica dos HDL é determinada através da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (DTA-TGA). A decomposição térmica destes pode ocorrer em três etapas: 1) a primeira etapa de decomposição térmica corresponde a eliminação de moléculas de água adsorvidas e água de hidratação. Esta eliminação ocorre geralmente em uma faixa que vai da temperatura ambiente até 100 °C para moléculas de água adsorvidas e acima desta temperatura até aproximadamente 200 °C são eliminadas as moléculas de água de hidratação, 2) a segunda etapa corresponde a eliminação de grande parte dos grupos hidroxila presentes nas folhas octahédricas e também a perda do ânion interlamelar. Os grupos hidroxila são decompostos por condensação com formação de moléculas de água. Esta etapa pode ocorrer entre temperaturas de 300 °C à 500 °C, 3) esta etapa ocorre à temperaturas superiores à 500°C, corresponde ao colapso da estrutura lamelar, geralmente com a formação de um óxido ou óxi-

hidróxido. A decomposição de grupos hidroxila residuais ocorrerá até cerca de 600°C à 700°C (Tronto 2006).

Os HDL calcinados (dependendo da temperatura) possuem a propriedade de “efeito memória”, ou seja, regeneração estrutural quando colocados em contato com uma solução aquosa contendo os ânions passíveis de serem intercalados. A calcinação prévia deve ser feita em temperaturas em torno de 400 °C (Cardoso 2002).

A área superficial e a porosidade são propriedades muito importantes na caracterização dos HDL, pois as mesmas podem definir as aplicações destes materiais. A área superficial dos HDL está relacionada com os métodos e condições de síntese. O valor da área superficial específica pode variar bastante, normalmente entre 50 e 100 m²g⁻¹, sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água (Cavani *et al.* 1991, Roy *et al.* 1992). Contudo, valores de área superficial maiores que 100 m²g⁻¹ foram reportados na literatura técnica. Reichle (1986), sintetizou HDL de Mg-Al-CO₃ utilizando tratamento hidrotérmico em várias temperaturas (entre 65 e 300 °C), obtendo um valor de 200 m²g⁻¹ para a amostra tratada na menor temperatura.

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar, em suas superfícies, substâncias (adsorbatos) existentes em soluções ou gases (Gomide 1988).

A adsorção tem características próprias extraordinárias, destacando-se o alto grau de recuperação que propicia a partir de soluções com extrema diluição. É certo também que, tanto em nitidez como eficiência, as separações por adsorção superam todas as demais realizadas por transferência de massa (Gomide 1988). Esta técnica pode ser utilizada em vários processos como: purificação e secagem de gases, recuperação de vapores de solventes e de gasolina leve, separação fracionada de gases, por hiperadsorção, nas reações gasosas catalíticas, controle de poluição ou para proteção respiratória. Além disso, os fenômenos de adsorção desempenham um papel vital em muitas reações em estado sólido e mecanismos biológicos (Hougen *et al.* 1973, Rouquerol *et al.* 1999).

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (Ruthven, 1984):

- Área superficial do adsorvente: uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidade de adsorventes;

- Temperatura: normalmente, as etapas de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

- pH: o pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

- Múltiplos solutos: diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;

- Natureza do adsorvente e do soluto: as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;

- Polaridade: a polaridade superficial corresponde à afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes como o carvão são tipicamente não polares.

A regeneração, ou dessorção, é uma etapa muito importante no processo global. Contudo, permite a recuperação de adsorbatos em processos de separação onde eles são valiosos; e ainda, permite recuperar o adsorvente para ser reutilizado.

De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (Cavalcante Junior 1998). Estas forças podem ser físicas, conhecidas por forças de van der Waals e químicas (Coulson & Richardson 1979).

3.5.1 Tipos de adsorção

Há dois tipos de adsorção: adsorção física, ou fisioissorção, e adsorção química, ou quimioissorção.

a) Adsorção física: ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorbato, onde as interações são devido às forças de van der Waals entre moléculas: são, portanto, forças relativamente fracas e o processo pode ser revertido mais facilmente. O calor de adsorção é geralmente baixo (entre 2 e 6 kcal/mol). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química (Ciola 1981).

b) Adsorção química: o adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de interações fortes (ligações iônicas ou covalentes polar). O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (geralmente acima de 20 kcal/mol). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente, envolvem apenas a primeira camada. A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada (Ciola 1981).

3.5.2 Cinética de adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes. Segundo McKay *et al.* (1980) existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção por adsorventes microporosos, são eles:

- 1) transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente;
- 2) movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios mais superficiais;
- 3) migração de moléculas do adsorbato para os poros mais internos do adsorvente;
- 4) interação de moléculas do adsorbato com sítios disponíveis no interior do adsorvente; nos poros e/ou capilares.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (Ciola 1981). Na literatura vários estudos descrevem o comportamento da difusão do adsorbato no processo de adsorção, que ocorre em duas etapas: 1) difusão rápida que ocorre na camada limite, a qual é de grande importância na adsorção de gases e vapores sobre os sólidos; 2) difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura dos adsorventes, que

ocorre em velocidade menor que a primeira devido à resistência interna à difusão. Em soluções aquosas esta etapa geralmente domina o processo de transferência de massa (McCabe *et al.* 1993).

3.5.3 Isotermas de adsorção

Durante o processo de adsorção, ocorre uma distribuição de soluto, entre as duas fases, que pode ser medida em função da concentração e natureza do soluto, natureza da solução, entre outros. A isoterma de adsorção é a maneira pela qual se expressa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente (q_e), como função da concentração de soluto remanescente na solução no equilíbrio (C_e). Normalmente, a quantidade de material adsorvido por unidade de peso de adsorvente aumenta com o aumento da concentração, embora não diretamente (Ruthven 1984).

A maioria das isotermas de fisissorção podem ser agrupadas em seis tipos, de acordo com a recomendação da IUPAC, como mostra a Figura 3.9 (Sing *et al.* 1985). Estas mostram a variação de θ (grau ou fração de recobrimento) (Eq. 3.6) com a pressão, a uma temperatura constante que configura uma isoterma de adsorção (Atkins & Paula 2008).

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (3.6)$$

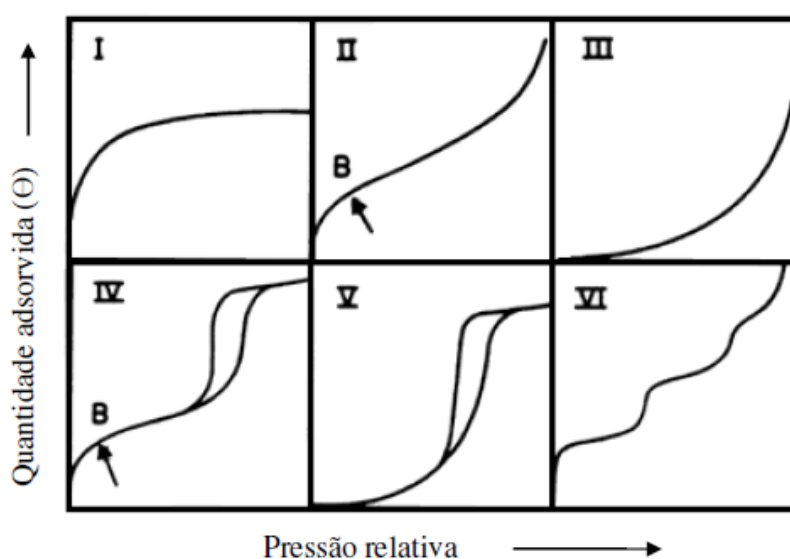


Figura 3.9 - Tipos de isotermas de fisissorção
Fonte: Sing *et al.* (1985)

-Isoterma tipo I: são características de sólidos microporosos que possuem, relativamente, pequenas superfícies externas como carvão ativado, zeólitas e certos óxidos porosos (Sing *et al.* 1985). Como pode ser visto é uma isoterma hiperbólica, atingido um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual a unidade. A explicação deste comportamento é que a adsorção está limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula (Hougen *et al.* 1973).

-Isoterma tipo II: é a forma normal de isothermas obtidas com sólidos adsorventes não porosos ou macroporosos. Representa sem restrição um processo de adsorção em monocamada multicamada. O início da seção quase linear da isoterma até o ponto B, indica a construção da monocamada sobre a superfície do sólido adsorvente, sendo o ponto B o final desse processo e também indica o início da adsorção em multicamadas de espessura indefinida (Sing *et al.* 1985).

-Isoterma tipo III: apresenta curvatura convexa para o lado das abscissas, sendo que este tipo não é comum, mas existe um número de sistemas que dão isothermas com curvatura gradual e um ponto B indefinido como adsorção de nitrogênio em polietileno, cloreto de etila sobre carvão vegetal a -78°C e dos vapores de bromo e iodo sobre sílica gel a 19°C . Em tais casos, as interações adsorbato-adsorventes desempenham um papel importante (Hougen *et al.* 1973, Sing *et al.* 1985).

-Isoterma tipo IV: são caracterizadas pelo seu *loop* de histerese, que está associado com a condensação capilar que ocorre nos mesoporos e pelo seu limite superior na faixa de altas pressões relativas. A parte inicial desta isoterma é atribuída para a adsorção monocamada multicamada uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente no Tipo II (Sing *et al.* 1985). Este tipo de isoterma é encontrado em muitos sistemas com adsorventes mesoporosos como adsorção do vapor de água sobre o carvão vegetal a 29°C e dos vapores de benzeno, sobre o gel de óxido férrico (Hougen *et al.* 1973).

-Isoterma tipo V: este tipo de isoterma é rara, é semelhante ao tipo III nos intervalos inferior e médio de saturação relativa, em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca (Sing *et al.* 1985). A curvatura convexa inicial justifica-se, porque o calor de adsorção da primeira camada se torna menor do que o calor de condensação normal devido a interação. Este tipo pode ser encontrada, por exemplo, na adsorção de água sobre carvão ativado a 100°C e de nitrogênio em gel de alumina-sílica (Hougen *et al.* 1973).

-Isoterma tipo VI: a nitidez dos passos (degraus) depende do sistema e temperatura, representa o passo a passo da adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa uniforme. A altura do passo agora representa a capacidade da monocamada para adsorver

cada camada e, no caso mais simples, permanece quase constante durante duas ou três camadas adsorvidas. Entre os melhores exemplos de isotermas do tipo VI são aqueles obtidos com argônio ou criptônio em carbono grafitado à temperatura do nitrogênio líquido (Sing *et al.* 1985).

As isotermas que são convexas para cima (tipo I) são chamadas favoráveis porque uma carga de sólido relativamente alta pode ser obtida em baixa concentração no fluido. Em processos industriais que utilizam fase líquida, o sistema opera com o adsorvente saturado ou muito próximo da capacidade de saturação do adsorvente (Ruthven 1984).

3.6 CORANTES

Corantes são compostos orgânicos, que apresentam a habilidade de absorver luz visível (400 a 700 nm) seletivamente, devido a presença de grupos cromóforos, substâncias que têm muitos elétrons capazes de absorver energia ou luz visível, e excitar-se para assim emitir diversas cores, tais como nitro, nitroso, azo e carboníla. Além das moléculas cromóforas os corantes apresentam um grupo chamado de auxocromos que aumentam a fixação do corante ao produto (Gupta & Suhas 2009). Alguns grupos auxocromos, como por exemplo etila, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo ajudam a intensificar suas cores (Gupta & Suhas 2009).

Até o século XIX, todos os corantes eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos (Moura 2016). Nos últimos 100 anos, cerca de mais de 20.000 novos corantes foram sintetizados. Pesquisadores das grandes empresas fabricantes de corantes são levados a produzir compostos com essas e outras propriedades particulares para os diferentes fins, sendo estes, para indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, vernizes, solventes e tintas, farmacêuticas, de saponáceos e detergentes e principalmente para a indústria têxtil (Costa 2007, INDEX COLOR 2002, Guaratini *et al.* 2000).

Os corantes correspondem a uma classe importante de compostos do ponto de vista das aplicações industriais (Vieira *et al.* 2011). No entanto, sua presença constitui-se em um grave problema ambiental quando descartado nos corpos hídricos sem tratamento adequado (Dinis 2014).

3.6.1 Azul de metileno (AM)

O corante azul de metileno (AM) é um composto químico aromático heterocíclico, que se apresenta na forma sólida com coloração verde-escuro, mas em solução se torna azul e inodoro. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$ de massa molar $319,8 \text{ g mol}^{-1}$, e fórmula hidratada é $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ de massa molar $373,9 \text{ g mol}^{-1}$, é classificado como corante catiônico ou básico e é solúvel em água e em álcool.

Suas aplicações incluem, utilização como indicador redox, em tinturas temporárias de cabelo, tingimento de madeira, na indústria têxtil (tingimento de algodão e lãs), na medicina, produção de papel e outros materiais como poliésteres, nylons entre outros (Vadivelan & Kumar 2005).

Como o azul de metileno é utilizado em vários segmentos industriais e por apresentar uma forte adsorção em suportes sólidos, é usado como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (Oliveira *et al.* 2013).

3.6.2 Violeta cristal (VC)

O corante violeta cristal (VC), também conhecido como violeta de metila, violeta de metilo ou cristal violeta, é um corante da classe dos triarimetanos que podem ser tetrametilados, pentametilados e hexametilados de acordo com a tonalidade que se pretende obter. O corante utilizado nesse trabalho é hexametilado.

Possui fórmula molecular $C_{25}H_{30}ClN_3$, massa molar de $407,99 \text{ g mol}^{-1}$, na forma sólida apresenta-se com cristais brilhantes de coloração verde escuro, em solução possui coloração violeta, sendo também inodoro, e é classificado como corante do grupo catiônico ou básico.

Apresenta grande uso no processo de tingimento de papel, couros e fibras acrílicas, tinta de canetas esferográfica azuis, na identificação de bactérias, sendo um dos principais para esse tipo de análise, utilizado no tratamento de queimaduras sérias, lesões de pele e gengiva. No Brasil é comum sua utilização no carimbo, marcador de corte de carnes e na mistura para rações para aves, além de desinfetante de intensidade moderada (Bazzo 2015).

3.6.3 Consequências do descarte de corantes

O efluente de muitas industriais (têxtil, cosméticos, sabão, tintas e recarga de cartuchos de impressoras) contém grandes concentrações de corantes facilmente visíveis ao

penetrar em corpos d'água, sendo capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água colocando em risco a saúde da população e o sistema aquático (Guaratini & Zanoni 2000, Oliveira 2012). A liberação destes compostos normalmente tóxicos confere características visuais e organolépticas diferentes dos sistemas de água potável, impossibilitando sua utilização para consumo da população e o seu uso em geral.

Essa alteração na coloração, provoca diminuição da transparência da água representando um dos maiores problemas ambientais, pois os corantes são substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos (Ferreira 2011, Frulan 2008) que têm a tendência de sequestrar metais resultando na microtoxicidade de peixes e outros organismos aquáticos (Nassar & Magdy 1997).

Em relação às contaminações humanas, os corantes por serem altamente solúveis em água e por isso podem proporcionar uma grande absorção pelo organismo. Isto porque, estes corantes reagem facilmente com substâncias contendo grupo amina e hidroxila (Venkataraman 1978). Os riscos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, se ele foi ingerido ou se houve sensibilização da pele e das vias respiratórias.

Ferreira (2011) relata que os riscos crônicos estão relacionados às etapas de biotransformação (rotas do metabolismo desses corantes nos organismos). Catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogênicas e mutagênicas, como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outras. Estudos recentes têm associado alguns corantes ao câncer de bexiga e do fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais (Zanoni & Carneiro 2001).

No caso do azul de metileno, Oliveira (2012), descreve que este corante pode causar vários efeitos prejudiciais à saúde humana. Quando inalado pode causar dificuldades de respiração, a ingestão produz uma sensação de queima e provoca náuseas, vômito, diarreia e gastrite. Ele pode causar queimaduras nos olhos, que pode ser responsável por lesões irreversíveis. A ingestão de altas doses provoca dores no abdome e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante, aumento dos batimentos cardíacos, confusão mental, meta-hemoglobinemia e entre outros (Ghosh & Bhattacharyya 2002, Senthilkumaar *et al.* 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Neste trabalho foram utilizados dois rejeitos industriais como material de partida. Um proveniente da produção de concentrado de cobre da usina do Sossego pertencente a empresa Vale S/A, na região sudeste do estado Pará (denominado RCobre), coletado a partir de pilhas estéreis. O outro obtido do processo de beneficiamento de caulim para cobertura de papel, um subproduto de caulim que está fora das especificações para tal utilização, originário da região do Rio Capim, também no estado do Pará (denominado RCaulim).

Os demais reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl, Azul de Metileno, Violeta cristal, Etanol) são de grau analítico de pureza.

4.1.1 Caracterização mineralógica dos materiais de partida

Os rejeitos do processamento de cobre (RCobre) e do caulim (RCaulim) tiveram suas composições mineralógicas determinadas por difração de raios X (DRX). Os dados obtidos pelo método foram realizados em difratômetro de raios X modelo *PANalytical X'Pert Pro MPD* (PW 3040/60), com radiação de Cu ($K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$), filtro K_{β} de Ni, utilizando as seguintes condições instrumentais: varredura 5° a $75^\circ 2\theta$, 40 kV, 30 mA, passo $0,02^\circ$ em 2θ e tempo/passo 20 s, fenda divergente $1/4^\circ$, máscara 10 mm.

As aquisições dos dados foram feitas com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore Plus*, também da *PANalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

4.1.2 Composição química dos materiais de partida

Análises químicas das amostras RCobre e RCaulim, foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANalytical*, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A preparação das amostras para análise foram as seguintes: RCaulim: disco fundido com 1 g de amostra + 8 g de fundente (Tetraborato de

Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), submetidos a 1000 °C por 10 min. RCobre: pastilha prensada com 3 g de amostra + 0,9 g de aglomerante (cera de parafina), com uma carga de 20 toneladas.

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

A perda ao fogo (PF), para ambas as amostras, foi realizada a 1000 °C em mufla. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

4.1.3 Ativação dos materiais de partida

Os materiais de partida foram tratados por lixiviação ácida e calcinação. Para o RCobre, foi pesado 25 g em becker de teflon, adicionando-se 100 ml de HCl concentrado e submetido a aquecimento em um banho de areia até a secura total, sendo repetido este processo por mais três vezes. Por fim, foi adicionado 50 ml de uma solução de HCl- H_2O 1:1 e levado novamente ao banho de areia apenas para desprendimento do material do becker, e então filtrado. A solução ácida resultante foi transferida para um balão de 100 ml, para posterior análise.

A solução ácida obtida, denominada de SA, foi utilizada como fonte de Fe^{3+} para síntese de HDL. Por isso, realizou-se apenas a quantificação dos íons Fe^{3+} na solução ácida pelo método colorimétrico, a partir da ortofenantrolina-ferrosa (ABNT, NBR 13934:1997).

O RCAulim foi tratado termicamente a 700 °C, em mufla por 2 horas, para transformar toda caulinita em metacaulinita e torná-la mais reativa (Maia *et al.* 2014).

4.2 PROCESSO DE SÍNTESE

O processo de síntese foi realizado em reator de vidro de 250 ml, com agitação mecânica e manta com temperatura controlada (variação ± 2 °C). O processo de síntese, esquematizado na Figura 4.1, ocorreu em duas etapas: 1) síntese do HDL; e 2) síntese da Zeólita A.

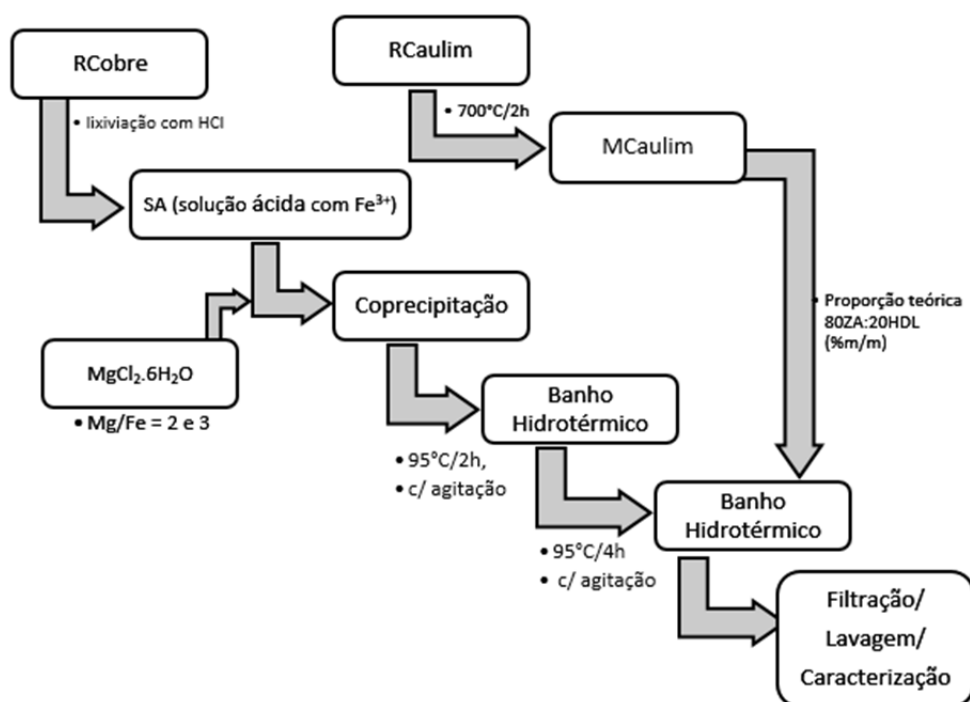


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese da mistura ZA-HDL a partir dos rejeitos da produção do cobre (RCobre) e beneficiamento de caulim (RCaulim).

Para a síntese do HDL foram preparadas duas soluções: a) solução A composta da mistura entre a solução de SA e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com razão molar Mg/Fe predefinida; b) Solução B composta por 50 ml de solução alcalina (3 mol.L^{-1} de NaOH). A solução A foi gotejada sobre a B, com fluxo de 6 gotas/minuto sob vigorosa agitação. O pH manteve-se constante e igual a 14 durante todo processo de síntese. A suspensão formada foi submetida, ainda sob agitação, a tratamento hidrotérmico a 95°C (pressão atmosférica) por 2 h.

A segunda etapa de síntese teve início após a nucleação do HDL. A formação da zeólita A consistiu em adicionar uma quantidade de metacaulim ao reator, contendo a suspensão em tratamento hidrotérmico. O sistema permaneceu a 95°C por mais um intervalo de tempo, definido entre 2 e 4 horas. O tempo total de banho hidrotérmico foi de 4 e 6 horas. Após o término da reação a mistura foi filtrada, lavada e seca a 100°C por 24 h.

Os materiais obtidos após o processo de síntese foram identificados de acordo com a razão molar teórica de Mg/Fe , a proporção teórica zeólita A-HDL e pelo tempo total de banho hidrotérmico (em horas), como: M-Mg/Fe-ZA:HDL-th (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Nomenclatura das amostras sintetizadas e condições de síntese.

	Composto Sintetizado	Razão Molar Mg/Fe para HDL (teórico)	Relação mássica zeólita A-HDL (teórico)	Tempo total de banho hidrotérmico (h)
Experimento 1	M-2-4-4h	2	4:1	4
	M-3-4-4h	3	4:1	4
	M-4-4-4h	4	4:1	4
Experimento 2	M-2-7-4h	2	7:1	4
	M-3-7-4h	3	7:1	4
	M-4-7-4h	4	7:1	4
Experimento 3	M-2-7-6h	2	7:1	6
	M-3-7-6h ou	3	7:1	6
	ZA-HDL			

*tempo de gotejamento (6 gotas/minuto), pH (14) e temperatura do banho hidrotérmico (95°C) foram mantidos fixos em todos experimentos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

Análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IVTF) foram realizadas no laboratório pertencente ao Programa de Pós Graduação de Física-UFPA. As análises térmicas (ATG), área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP) foram realizadas no laboratório de cromatografia, as de distribuição de tamanho de partícula (DTP) no laboratório de Oceanografia Química, todos pertencentes ao Instituto de Geociências-UFPA.

Os experimentos de adsorção e as medidas de concentração de azul de metileno e violeta cristal dos testes de adsorção foram realizados no laboratório de análises químicas, também pertencente ao Instituto de Geociências-UFPA.

4.3.1 Caracterização mineralógica das amostras sintetizadas

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro D8 *Advance da Bruker* com detector *LynxEye*, radiação de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$), corrente 40 kV, 40 mA, passo de $0,02^\circ$, $0,2 \text{ s}^{-1}$, e fenda divergente de 0,6 mm.

As fases do produto sintetizado M-3-7-6h foram quantificadas pelo método de Rietveld utilizando o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) (Larson & Von Dreele 2004) utilizando a interface EXPGUI. Os padrões de difração para refinamento foram obtidos da *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). O perfil das reflexões, fator de escala, parâmetros polinomiais de background, parâmetros de rede e a largura a meia altura de todas as reflexões foram refinados usando a função *Thompson-Cox-Hastingspseudo-Voigt* (*Axial divergence asymmetry*) e a função *background* foi tipo *Shifetd Chebyshev* conforme proposto por Azároff (1968). LaB₆ foi utilizado como material padrão para obter os parâmetros da função instrumental.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento Tescan VEGA3. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro, espessura média 15 nm, sobre as superfícies. Para o imageamento a tensão de operação foi de 20 KV em modo alto vácuo. Concomitante às análises de MEV, também foram realizadas análises químicas semiquantitativas das misturas através de microanálise por espectrometria de dispersão de energia de raios-X (EDS).

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (EIV)

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IVTF) foram realizadas em espectrômetro IR Prestige 21, da *SHIMADZU*, na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, 20 *scans* e resolução de 2 cm⁻¹, utilizando-se discos prensados com KBr.

4.3.4 Estabilidade térmica

As análises térmicas (ATG) foram efetuadas em equipamento modelo DTG-60AH, da *SHIMADZU*, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinho de alumina e fluxo de nitrogênio de 50 ml ou cm³/min.

4.3.5 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

As análises de tamanho de partícula foram realizadas em analisador de partículas a laser *SHIMADZU Sald 2201*, para a aquisição dos dados e das curvas de distribuição granulométrica foi utilizado o *software SysGran*. A preparação da amostra procedeu da seguinte forma: 0,5 g de amostra foi imersa em 25 ml de água destilada, posteriormente desagregada em banho ultrassom por 5 minutos.

4.3.6 Área superficial específica (ASE) e volume total de poros (VTP)

As análises de área específica e o volume total de poros foram obtidos usando um equipamento de fisissorção modelo Nova 2200e, da *Quantachrome Instruments*. As medidas foram realizadas na temperatura de N₂ líquido, -196 °C. Antes das análises, as amostras passaram por *outgas* a temperatura 350°C/3h, determinada após a análise de ATG. Através dessas medidas foram obtidas as isotermas de adsorção–dessorção, a partir das quais foram calculados os valores de ASE pelo método BET (*Brunauer – Emmett – Teller*) e VTP pelo método BJH (*Barrett – Joyner – Halenda*).

4.3.7 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi determinado pelo método de 11 pontos, usando a razão sólido líquido de 1:1000. Na análise foram adicionados 20 mg de amostra em 20 ml de solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. (Regalbuto & Robles 2004). O pH final da solução foi medido após 24 h de equilíbrio, sob agitação em mesa agitadora com velocidade de aprox. 100 rpm. As medidas de pH foram realizadas com pHmetro da marca Quimis, modelo Q400BC.

4.3.8 Análise colorimétrica dos corantes

Soluções dos corantes foram analisados em espectrofotômetro UV-Visível da marca Varian, modelo *Cary 50 Probe*, utilizando o comprimento de onda (λ) de 665 nm para as soluções de azul de metileno e $\lambda = 585$ nm para as soluções com o corante violeta cristal.

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados em batelada, conforme adotado por Rocha Junior (2015), Paz (2010) e Maia (2007).

4.4.1 Influência do pH e da concentração inicial na adsorção de AM e VC

A influência do pH e da concentração inicial no processo de remoção de VC e AM pela amostra ZA-HDL foram realizados em tubos Falcon de 15 ml com tampa. A cada tubo foi adicionado 10 ml de solução de corante (AM ou VC) e 10 mg de ZA-HDL, nas concentrações iniciais de 5, 10 e 20 mg L⁻¹. As suspensões permaneceram em temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$), sob agitação a 240 rpm em agitador orbital TS-2000A (marca Biomixer), durante 14 horas. Para efeito de comparação também o teste de adsorção foi realizado com zeólita comercial.

Após o tempo de contato as suspensões foram centrifugadas a 3.000 rpm durante 1 minuto, em uma centrífuga para tubos da marca Quimis, em seguida o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível.

O percentual de remoção de corante foi calculado através da Equação 4.1.

$$\% \text{Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (4.1)$$

onde: C_0 (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de AM, C_e (mg L⁻¹) é a concentração da solução de AM no equilíbrio.

4.4.2 Estudo cinético de adsorção na adsorção de AM

O experimento de adsorção de azul de metileno foi realizado a partir de 10 ml de uma solução com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ de AM, a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$), em contato com 10 mg de adsorvente, sob agitação magnética, e tempos variando de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240 e 840 min. Após os intervalos definidos a solução foi separada do adsorvente através de centrifugação e logo após o sobrenadante foi levado à análise por espectrometria por UV visível.

A capacidade de adsorção da mistura sintetizada (relação entre a massa do adsorvato e do adsorvente) no equilíbrio foi calculada através da Equação 4.2:

$$Q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (4.2)$$

onde: V (L) é o volume da solução, Co (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de AM, Ce (mg L⁻¹) é a concentração da solução de AM no equilíbrio, e m (g) é a massa de adsorvente ZA-HDL.

A fim de investigar o mecanismo de adsorção, transporte de massa e processos de reações química, três modelos cinéticos linearizados foram usados para ajustar os dados experimentais: Pseudo-1ª ordem (Equação 4.3), Pseudo-2ª ordem (Equação 4.4), e difusão intrapartícula de Weber e Morris (Equação 4.5).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (4.3)$$

onde: qt = quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg g⁻¹); qe = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); KP = constante de velocidade (min⁻¹); t = tempo de contato (min)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.4)$$

onde: qt = quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t (mg g⁻¹); qe = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹); KS = constante de velocidade (min⁻¹); t = tempo de contato (min).

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (4.5)$$

onde qt: quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g⁻¹) em um tempo t (min); Kd: coeficiente de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-0,5}); C: uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g⁻¹).

4.4.3 Influência da massa de adsorvente na adsorção de AM

Para estudar influência da massa de adsorvente na adsorção de corantes, variou-se a massa de ZA-HDL 10-50 mg. A cada tubo Falcon de 15 ml foi adicionada 10 ml de solução de corante com concentração inicial de 10 mg.L⁻¹. As suspensões adsorbato/adsorvente

permaneceram em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$), sob agitação a 240 rpm, durante 2 horas. Após este intervalo estas suspensões foram centrifugadas, e em seguida o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível.

4.4.4 Estudo de equilíbrio da adsorção de AM

As isotermas de equilíbrio foram obtidas a partir de 10 ml de uma solução com concentrações iniciais, que variaram, de 2 a 16 mg L⁻¹ para o corante azul de metileno, na temperaturas ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). A massa de adsorvente utilizada foi de 10 mg e após o tempo de contato (2 h) as suspensões foram centrifugadas, e em seguida o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível.

Os modelos matemáticos utilizados na análise das isotermas: Langmuir (Equação 4.6), Freundlich (Equação 4.7) e Sips (Equação 4.8).

$$q_e = (q_{\text{máx}} * C_e) / (K_L + C_e) \quad (4.6)$$

onde: q_e = Quantidade de AM adsorvido no equilíbrio (mg); C_e = Concentração de AM remanescente na solução, no equilíbrio (mg.L⁻¹); $q_{\text{máx}}$ = máxima capacidade de adsorção (mg.g⁻¹); K_L = constante de equilíbrio da adsorção (adimensional).

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

onde: q_e = quantidade de AM adsorvido no equilíbrio (mg); C_e = concentração de AM remanescente na solução, no equilíbrio (mg L⁻¹). As constantes K_F e n são indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

$$q_e = q_{\text{máx}}(K_s * C_e)^{1/n} / [1 + (K_s * C_e)^{1/n}] \quad (4.8)$$

onde: $q_{\text{máx}}$: é a capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹); C_e = Concentração de AM remanescente na solução, no equilíbrio (mg.L⁻¹); K_s : constante do modelo de Sips, análoga à constante do modelo de Langmuir; n : parâmetro de heterogeneidade.

4.4.5 Estudo termodinâmico da adsorção de AM

Os experimentos foram realizados com 10 mg de ZA-HDL em 10 ml de solução de corante com concentrações de 2-14 mg L⁻¹, em erlenmeyer de vidro com tampa. As suspensões foram mantidas em Banho Maria, com agitação orbital, nas temperaturas de 25, 30, 35, 40, 50 e 60 °C por 2 horas. Ao término do tempo de contato as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por espectrofotômetro UV- Visível

A partir dos valores de K (do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais) em diferentes temperaturas, foi possível calcular ΔH e ΔS do processo de adsorção utilizando-se uma regressão linear da equação de Van't Hoff (Equação 4.9) de $\ln(K)$ em função de $1/T$.

$$\ln(K) = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (4.9)$$

onde: K = coeficiente de distribuição do adsorbato; T = temperatura (K); R = constante dos gases universal ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ.(K mol)⁻¹).

A partir da Equação 4.10 foi calculada a variação da energia de Gibbs (ΔG).

$$\Delta G = -R * T * \ln(K) \quad (4.10)$$

onde: G = energia de Gibbs.

4.4.6 Dessorção do azul de metileno da superfície da ZA-HDL

A dessorção do corante adsorvido na ZA-HDL foi realizada em tubos Falcon de 15 ml, utilizando-se uma massa de 10 mg de ZA-HDL adsorvida com azul de metileno. Após o período de 2 horas sob agitação, a suspensão foi centrifugada e, em seguida, o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível, e descartado, mantendo o sólido (ZA-HDL + corante adsorvido) no tubo.

Para a dessorção foram utilizados dois solventes, água deionizada e etanol P.A., em proporções volumétricas de 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1. Os solventes foram adicionados aos tubos com ZA-HDL mais o corante adsorvido e foram mantidos sob agitação por 2 horas. Após esse tempo a suspensão foi centrifugada e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro UV-Visível. Estes experimento foram realizados em duplicata para cada uma das proporções volumétricas dos solventes, a fim de verificar qual o melhor solvente ou a melhor proporção entre eles para a dessorção do AM.

4.4.7 Regeneração térmica da ZA-HDL

Para 10 ml de solução de corante azul de metileno com concentração de 10 mg L^{-1} foram adicionados 10 mg de ZA-HDL. O tempo de contato foi de 2 horas, sob agitação. Após este período a suspensão foi centrifugada e em seguida, o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível e o sólido foi transferido para um cadinho de porcelana.

O material sólido foi primeiramente seco em estufa a 100°C para retirar o excesso de umidade, depois submetido a tratamento térmico a 650°C durante 2 h, e então resfriado em dessecador. O material resfriado foi novamente submetido ao processo de adsorção de AM, em uma nova solução de 10 ml de corante com concentração 10 mg.L^{-1} , sendo feito esse ciclo de regeneração por duas vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS

A composição mineralógica dos materiais de partida (RCobre e RCaulim) e após o tratamento ácido (resíduo da lixiviação do RCobre, denominado RRCobre) e térmico (metacaulim, MCaulim) pode ser observada através dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.1 e 5.2, respectivamente.

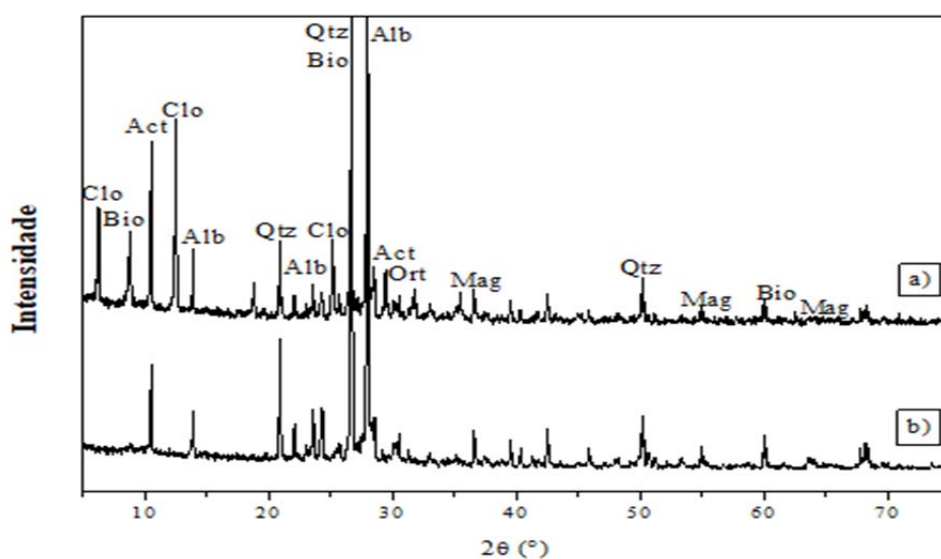


Figura 5.1 - Difratograma do rejeito da produção do cobre (a - RCobre) e resíduo da lixiviação (b - RRCobre). Act: actinolita; Alb: albita; Bio: biotita; Clo: clorita; Mag: magnetita; Ort: ortoclásio; Qtz: quartzo

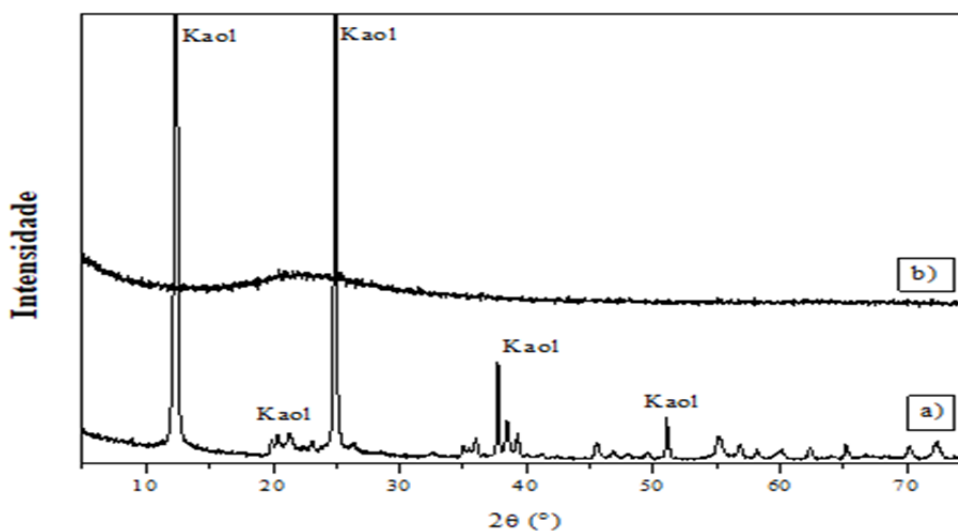


Figura 5.2 - Difratograma do rejeito do beneficiamento de caulim (a - RCaulim) e rejeito de caulim calcinado (b - MCaulim). Kaol: caulinita

De acordo com o banco de dados do programa *X-Pert High Score*, que utiliza padrões difratométricos do JCPDS-ICDD, o RCobre apresentou os seguintes minerais: clorita, biotita, actinolita, albita, quartzo, ortoclásio e magnetita. Observa-se que, após o tratamento com HCl a quente ($\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) alguns minerais permaneceram inalterados (quartzo, actinolita, albita), devido sua insolubilidade ao ácido (Leinz & Campos, 1976).

No RCaulim observa-se a presença de três com distâncias de 7,13, 3,57 e 2,37 Å, característico do argilomineral caulinita, indexados pela ficha PDF 78-1996. Após o tratamento térmico ($700\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) o RCaulim tornou-se amorfo ao DRX, indicando o colapso da estrutura da caulinita e produção da metacaulinita.

As análises químicas dos rejeitos RCobre e RCaulim estão apresentadas na tabela 5.1. O RCobre apresenta na sua composição química elevado teor de SiO_2 , pois é constituído principalmente por minerais silicatados, confirmado pelas fases encontradas no DRX. A solução SA, resultante da lixiviação do RCobre, mostrou concentrações de $0,37\text{ mol L}^{-1}$ de Fe.

A composição química do RCaulim apresentou como principais constituintes SiO_2 e Al_2O_3 . Eles representam aproximadamente 83% da massa total, com razão molar Si/Al próxima a 1, ideal para síntese de zeólita tipo A (Heller-Kallai & Lapidés 2007). O valor de perda ao fogo foi de 14,42% próximo do valor teórico do argilomineral caulinita (13,96%), confirmando a análise de DRX.

Tabela 5.1 - Análise química, por FRX, dos rejeitos RCobre e RCaulim (valores em % massa).

Constituintes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	P_2O_5	Outros	P.F.	Total
RCobre	59,05	13,7	7,17	5,81	0,31	4,57	4,67	0,97	1,33	0,35	2,07	100
RCaulim	46,8	36,5	0,72	0,22	0,55	-	-	<0,1	0,13	0,66	14,42	100
Caulinita Teórica	46,54	39,5									13,96	100

- não detectado; P.F.: perda ao fogo

5.2 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

5.2.1 DRX Experimento 1

Os difratogramas das amostras referentes ao experimento 1, sintetizadas com razão molar teórica Mg/Fe de 2, 3 e 4, relação mássica zeólita A-HDL de 4:1 e tempo total de banho hidrotérmico de 4 horas, estão apresentados na figura 5.3.

Observa-se que todas as amostras apresentaram característicos do mineral Piroaurita (PDF 70-2150), um HDL do sistema Mg-Fe-CO_3 . A amostra M-4-4-4h também mostrou picos de baixa intensidade de zeólita A. Também foram observadas para esses materiais quantidades significativas de material amorfo ilustrado pela elevação do *background* em seus difratogramas, indicando que não houve conversão total da metacaulinita, contudo, a relação mássica zeólita A-HDL de 4:1 não possibilitou a conversão da metacaulinita em zeólita A.

Todas as amostras sintetizadas apresentaram em $3,52 \text{ \AA}$, característico do mineral anatásio, remanescente no rejeito de caulim.

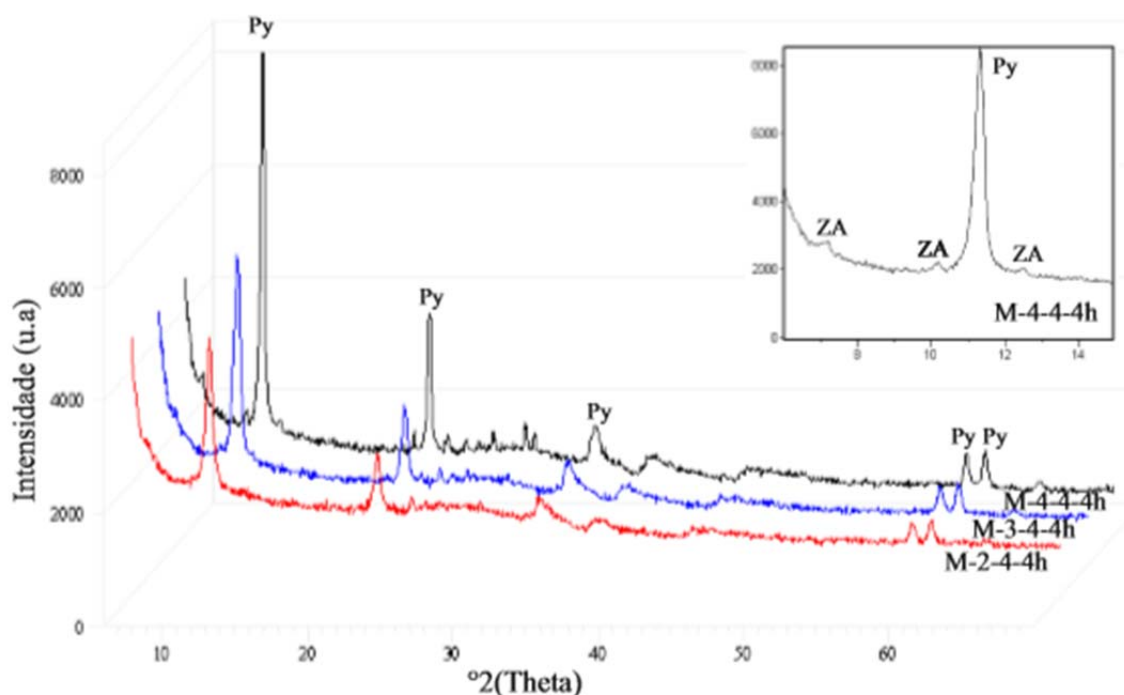


Figura 5.3 - Difratogramas das amostras M-2-4-4h, M-3-4-4h e M-4-4-4h. ZA: Zeólita A; Py: Piroaurita.

Devido ao insucesso do experimento 1, decidiu-se aumentar a relação mássica zeólita A-HDL de 4:1 para 7:1.

5.2.2 DRX Experimento 2

Os difratogramas das amostras referentes ao experimento 2, sintetizadas com razão molar teórica Mg/Fe de 2, 3 e 4, relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 e tempo total de banho hidrotérmico de 4 horas, estão apresentados na figura 5.4.

Todas as amostras apresentaram a fase Piroaurita. Nas amostras M-2-7-4h e M-3-7-4h, além do HDL-Piroaurita, houve a formação da zeólita A (PDF 89-8015), apenas em M-4-7-4h, com a razão molar Mg/Fe igual a 4, não foi identificada esta fase.

Observou-se também maior elevação no *background* dos difratogramas M-2-4-4h e M-4-4-4h, indicando quantidades de material não cristalino, ou seja, não houve total conversão da metacaulinita.

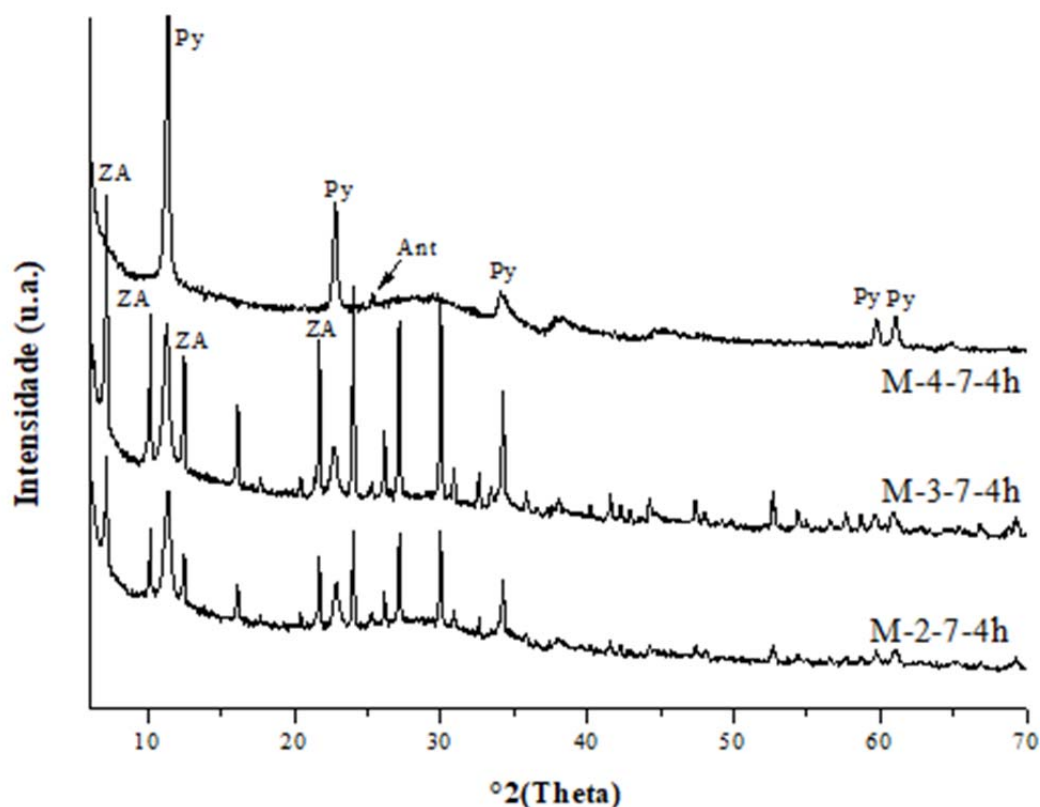


Figura 5.4 - Difratogramas das amostras M-2-7-4h, M-3-7-4h e M-4-7-4h. ZA: zeólita A; Py: Piroaurita, Ant: anatásio.

As razões molares teóricas de Mg/Fe igual a 2 e 3, e a relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 foram aquelas que proporcionaram as melhores condições para síntese da mistura zeólita A-HDL. Com isso, para minimizar a quantidade de material não reagido, optou-se então, pelo aumento do tempo de reação de 4 para 6 horas em um novo experimento.

5.2.3 DRX Experimento 3

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas das amostras do experimento 3, sintetizadas com razão molar teórica Mg/Fe de 2 e 3, relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 e tempo total de banho hidrotérmico de 6 horas.

Observa-se que, nas amostras M-2-7-6h e M-3-7-6h ocorreu formação dos dois minerais de interesse, HDL-Piroaurita e zeólita A. Com maior formação da zeólita A, pois apresentaram picos mais intensos e com um elevado grau de ordem estrutural, com padrões difratométricos representados por picos estreitos e bem delineados. Este fato confirma que com apenas 4 horas de banho hidrotérmico ainda havia material não reagido, atribuído a presença de metacaulim na mistura.

Na amostra M-2-7-6h verifica-se a formação de hidroxissodalita, uma zeólita mais estável termicamente que a zeólita A (Maia *et al.* 2007).

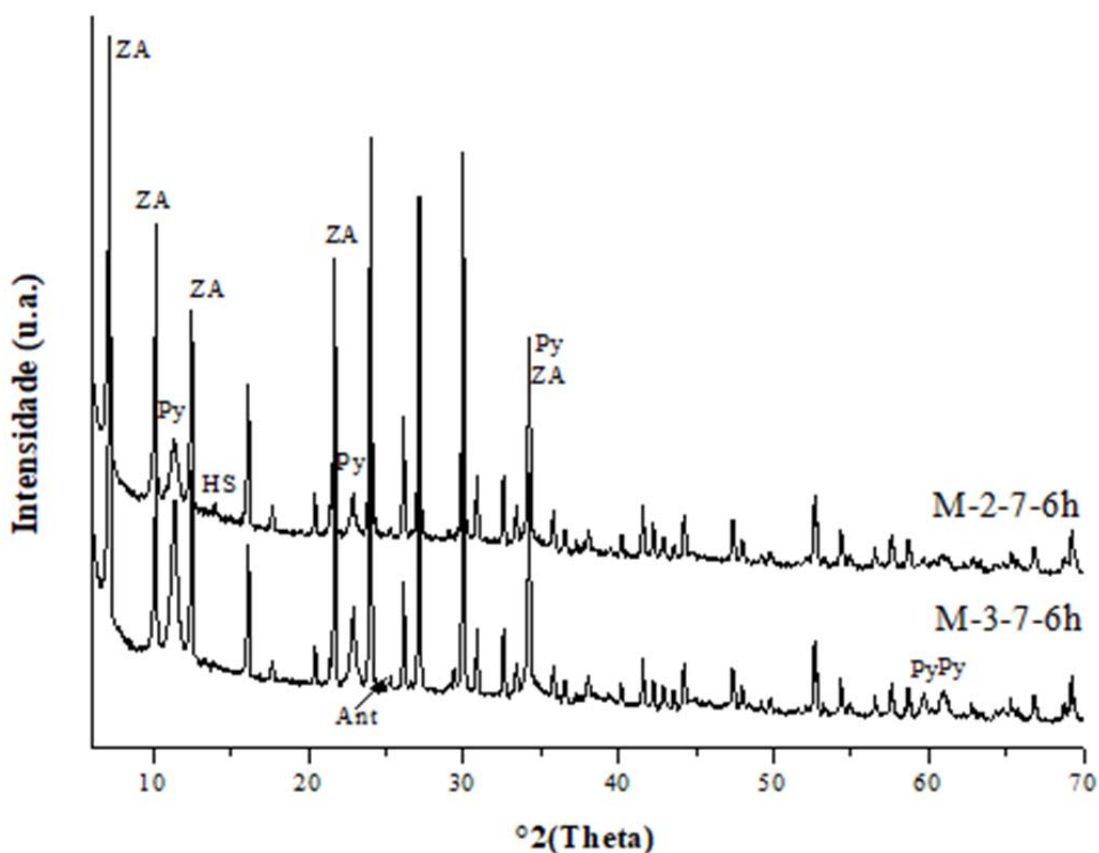


Figura 5.5 - Difratogramas das amostras M-2-7-6h e M-3-7-6h. ZA: zeólita A; Py: Piroaurita; HS: hidroxissodalita.

Após a análise de DRX das amostras sintetizadas nos experimentos 1, 2 e 3, foi possível estabelecer a melhor condição de processo para obtenção da mistura zeólita A-HDL. Proporcionado pela a razão molar teórica Mg/Fe igual a 3, relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 e tempo total de banho hidrotérmico de 6 horas. Com isso, decidiu-se por continuar o trabalho apenas com amostra M-3-7-6, agora denominada ZA-HDL.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA ZA-HDL

A Figura 5.6 mostra o perfil de difração experimental, calculado e a curva de diferença da mistura ZA-HDL sintetizada. O resultado final da análise de Rietveld apresentou índice Rwp igual a 5,69% e Gof (“goodness of fit”, definido como Rwp/Rexp) de 2,39, valores considerados satisfatórios para o refinamento (Larson & Von Dreele 2004).

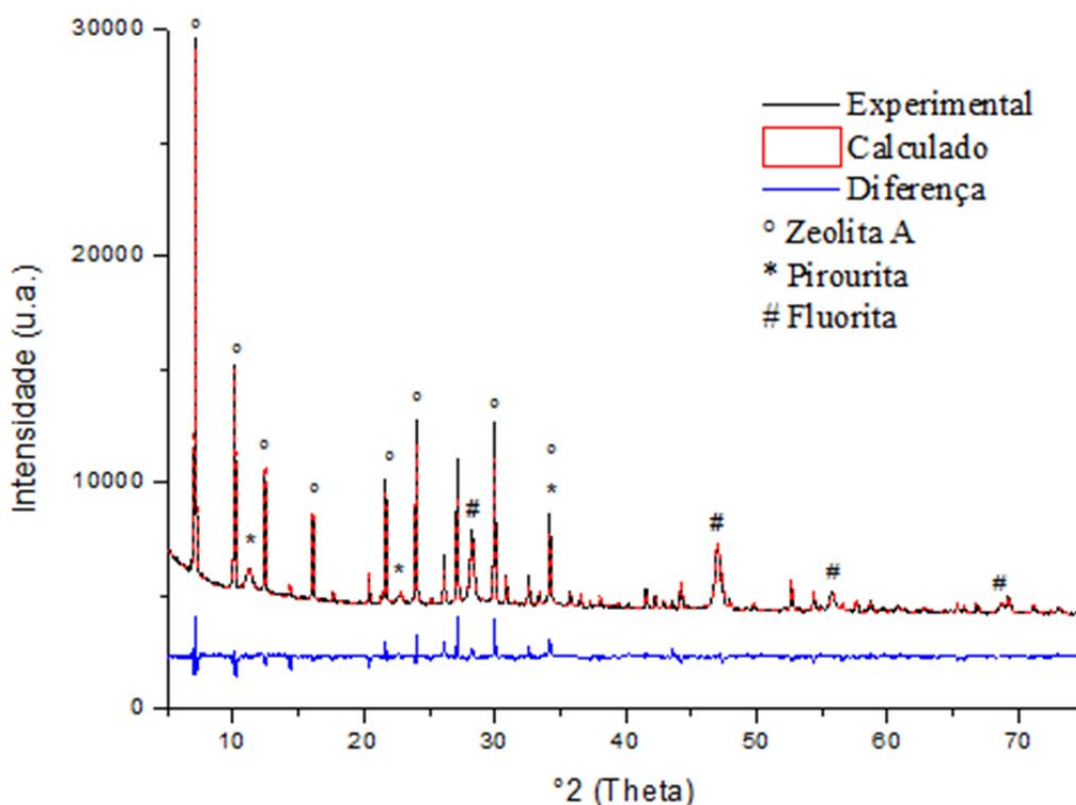


Figura 5.6 - Difratograma da amostra ZA-HDL refinado pelo método de Rietveld

O difratograma obtido apresentou reflexões bem definidas referente as fases esperadas de zeólita A (ICSD 88329) e piroaurita (ICSD 6295), e ainda pequena quantidade de anatásio (ICSD 63711), remanescente do caulim conforme verificado por Maia *et al.* (2007).

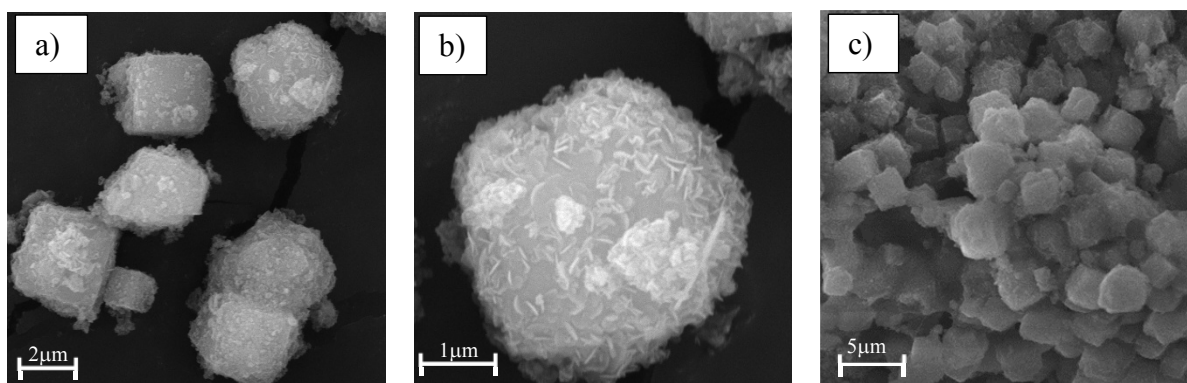
O refinamento mostrou zeólita A com elevado grau de ordem estrutural, caracterizado pela presença de reflexões agudas e estreitas, pertence ao sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fm3c com parâmetros de célula unitária $a = b = c = 24,56 \text{ \AA}$. Piroaurita é um HDL do sistema Mg-Fe-CO₃, pertence ao sistema cristalino hexagonal e ao grupo espacial R3H, os parâmetros de célula unitária encontrados foram: $a = b = 3,10$ e $c = 23,57 \text{ \AA}$.

A quantificação das fases está apresentada na tabela 5.2. Observa-se que a relação mássica de zeólita A-HDL é de 9,8:1 maior que a teórica.

Tabela 5.2 - Quantificação das fases na amostra ZA-HDL pelo método de Rietveld.

Fase cristalina	% massa
HDL- Piroaurita	$9,21 \pm 0,13.10^{-1}$
Zeólita A	$90,57 \pm 0,42.10^{-2}$
Anatásio	$0,22 \pm 0,39.10^{-3}$

A morfologia da amostra ZA-HDL sintetizada conjuntamente pode ser visualizada na Figura 5.7. Nota-se a presença de cristais cúbicos bem formados, com arestas definidas, típicos da zeólita A (Figura 5.7a) (Maia *et al.*2015). Na Figura 5.7b, observa-se cristais de HDL de menor tamanho, em forma de placas, cobrindo a superfície da zeólita A, fato também observado por Yamada *et al.* (2006). Também percebe-se cristais de zeólita A intercrescidos formando grandes aglomerados (Figura 5.7c).

**Figura 5.7** - Imagens obtidas por MEV da amostra ZA-HDL.

A análise química semiquantitativa por EDS da ZA-HDL (Tabela 5.3) permitiu o cálculo da razão molar experimental Magnésio/Ferro (Mg/Fe) e a razão molar Silício/Alumínio (Si/Al), que foi de 3,05 (teórico =3) e 0,90 (teórico =1), respectivamente. Logo, os valores obtidos estão em concordância aos valores teóricos de síntese. Observa-se a presença de cálcio nas misturas ZA-HDL, proveniente da solução ácida da lixiviação do RCobre.

Tabela 5.3 - Composição química (%) da ZA-HDL por EDS.

Amostra	C	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ti	Total
ZA-HDL	16,81	61,44	4,98	2,03	6,62	6,24	0,30	1,53	0,09	100,02

O resultado da análise de IV das amostras ZA-HDL está apresentado na figura 5.8. A presença de bandas características da zeólita A e HDL estão em torno de 970 e 1370 cm^{-1} , respectivamente. A primeira banda, 970 cm^{-1} que se refere-se a ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 . A segunda, 1360 cm^{-1} , confirma o carbono como ânion intercalado na Piroaurita.

Temos ainda, a presença da banda 548 cm^{-1} que se a vibração externa do anel D4R (*double four-rings*), esta é a unidade de construção secundária dominante na zeólita A. A banda larga em aproximadamente 3329 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H, referentes ao grupo das hidroxilas na camada de hidróxidos do tipo brucita e a presença de água zeolítica, assim como a banda de vibração da água aparece em $\sim 1.647 \text{ cm}^{-1}$ e a intensidade destas duas bandas depende do tipo de ânion e da quantidade de água. (Loiola *et al.* 2012, Maia *et al.* 2011)

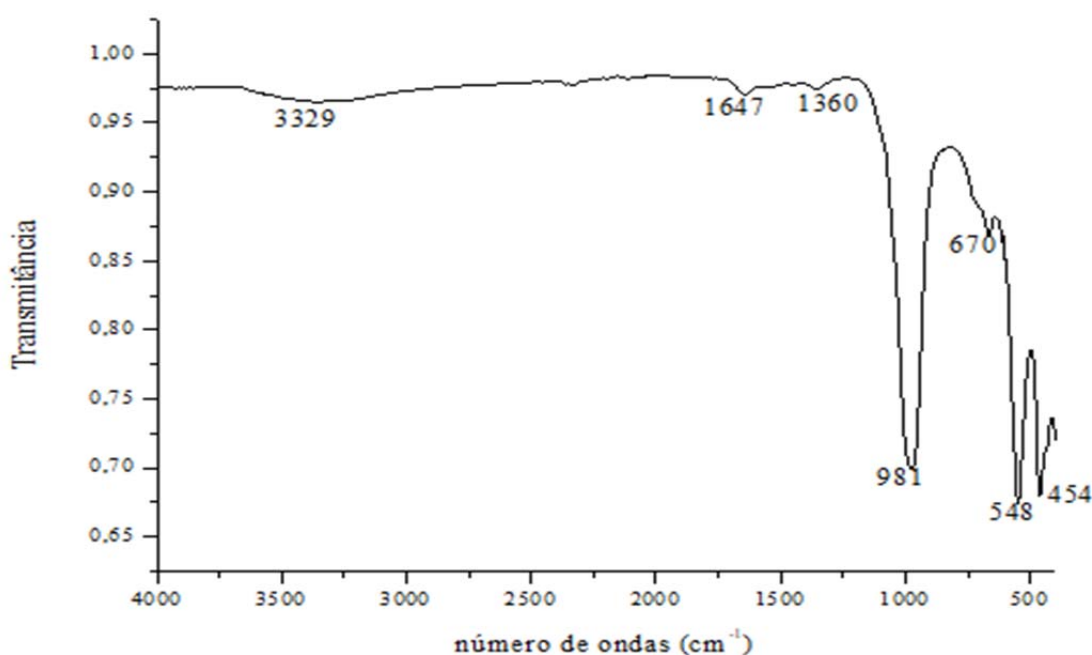


Figura 5.8: Espectros de infravermelho das amostras ZA-HDL

O gráfico de DTA da mistura ZA-HDL está apresentado na figura 5.9. Foi verificado quatro picos endotérmicos. O pico em 70° C indica a perda de umidade do material. O pico com temperatura máxima em 113° C atribui-se a perda de água adsorvida na zeólita, em 163° C, está associado a eliminação de água interlamelar do HDL, e em 350° C está relacionado à desidroxilação e descarbonatação simultânea e estão relacionados a decomposição do HDL.

Na análise termogravimétrica a perda de massa total, com aquecimento até 600° C, da amostra M-2-7-6h foi de 19,45 %, e para M-3-7-6h foi de 18,01 %.

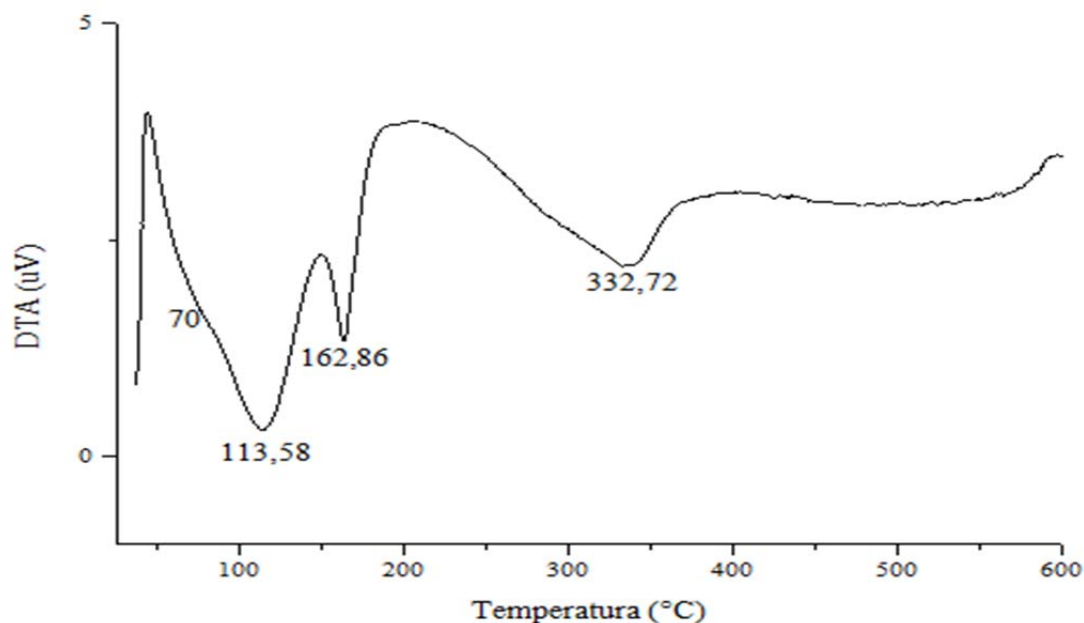


Figura 5.9 - Curva DTA da mistura ZA-HDL

O resultado da curva de distribuição de tamanho de partícula da mistura ZA-HDL, está presente na figura 5.10. A amostra apresenta curva com três modas, o que indica a existência de três grupos de partículas de diferentes tamanhos com concentrações máximas para o pico de diâmetro de partícula de $\sim 31 \mu\text{m}$. Esse fato pode ser explicado pela aglomeração de partículas, o que pode ser corroborado pela análise de MEV mostrando o intercrescimento dos cristais de zeólita A.

A distribuição granulométrica da amostra ZA-HDL mostra que 50% das partículas são menores que 28,2 μm e 10% são menores que 4,3 μm .

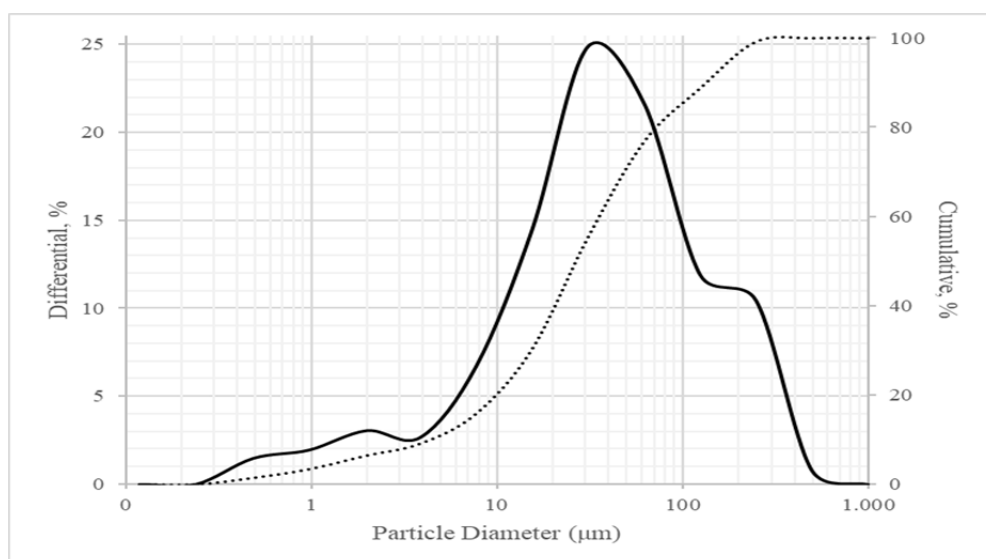


Figura 5.10 - Distribuição granulométrica da amostra ZA-HDL

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 5.11a) pertence à classificação do tipo II da IUPAC, correspondendo a sólidos macroporosos (Leofanti et al. 1998). No entanto, a histerese foi caracterizada como do tipo H3 indicando sólido mesoporoso e está associada a estruturas que contêm aglomerados de partículas em forma de placas com poros tipo fenda (ou partículas afiadas como cubos), sem uniformidade no tamanho e/ou na forma (Leofanti et al. 1998).

A distribuição de tamanho de poros (Figura 5.11b) concentram-se entre 40-50 Å o que evidencia a presença de mesoporos, possivelmente interpartículas formadas pela aglomeração e intercrescimento dos cristais.

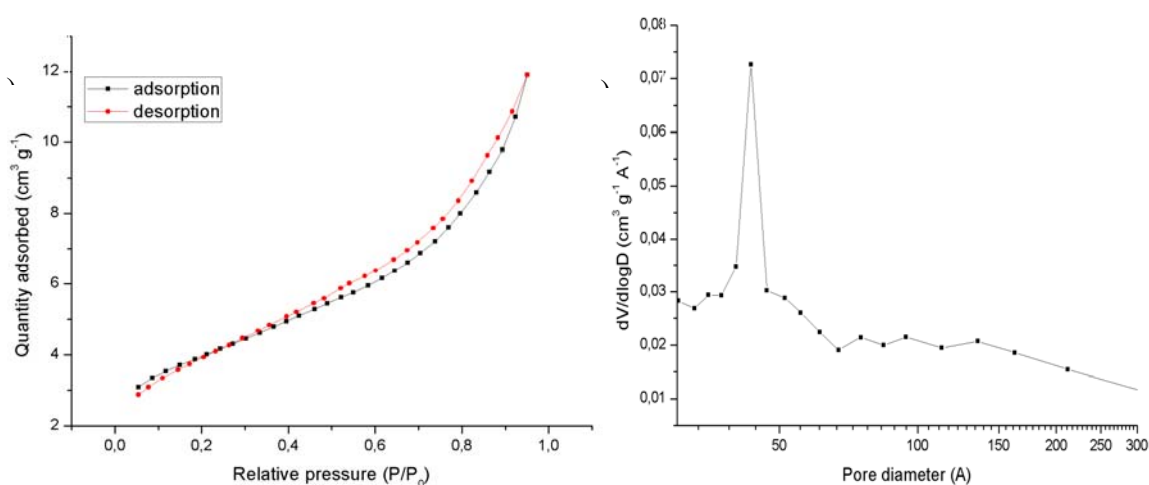


Figura 5.11 - Diagramas mostrando (a) isoterma de fisissorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho de poros da amostra ZA-HDL.

Os resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros da amostra ZA-HDL estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 5.4 - Valores das propriedades físicas da amostra ZA-HDL

Amostra	Área superficial específica ^a ($m^2 g^{-1}$)	Volume de poros ^b ($cm^3 g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros ^b (Å)
ZA-HDL	26,74	0,25	43,32

^a método BET; ^b método BJH.

A determinação do ponto de carga zero está apresentado na figura 5.12. O patamar na região de pH 9,4 caracteriza o efeito tampão da superfície, considerado o PCZ da ZA-HDL. A exposição da superfície da zeólita A água pode causar a ionização dos grupos hidroxilas da superfície (Si-OH e Al-OH), o grau de ionização depende do pH, e a reação ácido/base que

ocorre nesses grupos pode resultar em desenvolvimento de carga superficial (Ghasemi *et al.* 2016). Elmoubarki *et al.* (2017) obteve valores de PCZ para HDL de 8,1-9,6, concordantes com os resultados encontrados.

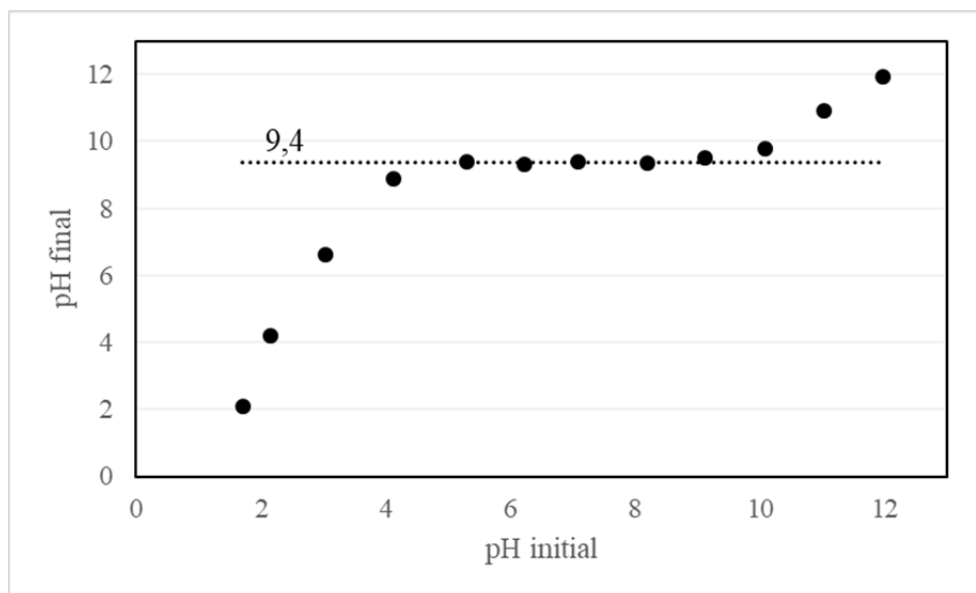


Figura 5.12 - Ponto de carga zero da amostra ZA-HDL

5.4 ADSORÇÃO

Para o estudo de adsorção foi primeiramente verificado os valores de comprimento de onda da absorção máxima dos corantes, obtidos por varredura em um Espectrofotômetro de UV-Vis conforme mostrados na Figura 5.13.

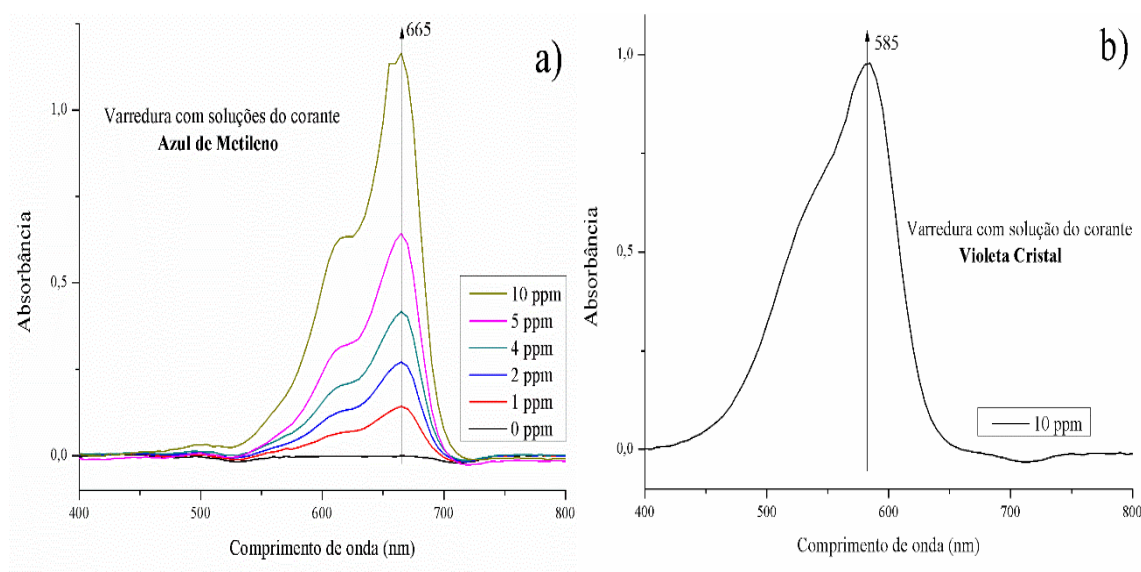


Figura 5.13 - Varredura em espectrofotômetro UV-Vis das soluções de corantes: a) azul de metileno, e b) violeta cristal.

5.4.1 Remoção dos corantes VC e AM

Os testes de adsorção demonstraram a influência do pH e da concentração inicial no processo de remoção de VC e AM pela amostra ZA-HDL em comparação com a zeólita comercial estão apresentados na Figura 5.14. O percentual de remoção de corante foi calculado através da equação (4.1).

Observou-se que a eficiência da mistura ZA-HDL na adsorção de corante violeta cristal não sofreu mudança considerável com a variação do pH (máximo 1,2% para violeta cristal e 7,3% para azul de metileno) semelhante ao trabalho de Loiola *et al.* (2012). A zeólita comercial apresentou melhores resultados em pH 9 para adsorção do azul de metileno, pois pode ocorrer maior interação eletrostática entre a zeólita e o corante (Rahmani *et al.* 2018).

O aumento da concentração inicial de corante provoca um pequeno aumento na eficiência da adsorção de violeta cristal a 5 mg L^{-1} , a adsorção média foi de 87,2% ZA-HDL e 86% Zeólita comercial enquanto que a 20 mg L^{-1} a adsorção média foi de 96,4% ZA-HDL e 91,6% Zeólita comercial. Efeito inverso ocorreu com o aumento da concentração do azul de metileno, a 5 mg L^{-1} a adsorção média foi de 68,5% ZA-HDL e 37,7% Zeólita comercial, porém a 20 mg L^{-1} a adsorção média foi apenas de 64,8% ZA-HDL e 9,7% Zeólita comercial.

A porcentagem de remoção, em pH 9 na concentração 20 mg L^{-1} , de violeta cristal encontrados para ZA-HDL e a zeólita comercial não mostrou grande diferença, uma vez que o máximo alcançado foi de 96,3% e 94,5%, respectivamente. No entanto, para remoção de azul de metileno o máximo alcançado pela ZA-HDL foi 62,3% e 10,2% para a zeólita comercial.

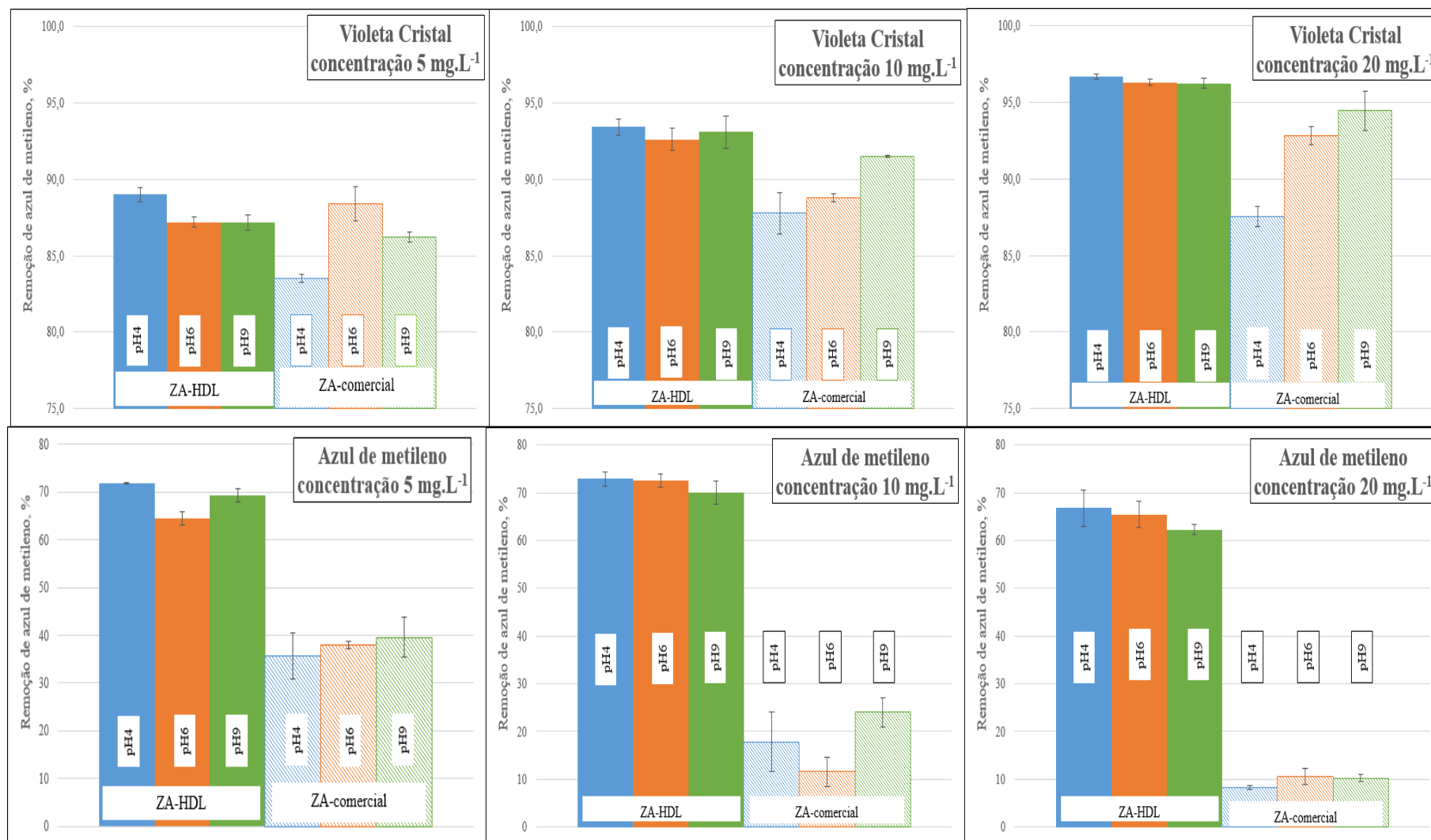


Figura 5.14 - Efeito do pH e concentração inicial de corante na adsorção de VC e AM (Ads = 0,01 g; Vsol = 10 ml; tempo de contato = 14 h)

A Tabela 5.5 mostra a porcentagem de remoção de corante pelas amostras utilizadas (ZA-HDL e zeólita comercial) em comparação com a zeólita A sintetizada a partir de caulim (ZAC) do trabalho de Araújo (2017). Observa-se que a amostra ZH-HDL apresentou melhores resultados na adsorção dos dois corantes. O azul de metileno, adsorveu 61% a mais que a zeólita comercial e aproximadamente 27% a mais que a ZAC. Em relação ao violeta cristal, adsorveu apenas 3,5% mais que a ZA comercial e a ZAC.

Tabela 5.5 - Estudo comparativo da porcentagem máxima de remoção dos corantes VC e AM entre os adsorventes analisados.

Amostra	Corante	Tempo de contato (h)	pH	Remoção (%)
ZA-HDL	AM	14	6	72,60±1,36
ZA comercial	AM	14	6	11,53 ±3,07
ZAC*	AM	24	7	46,00
ZA-HDL	VC	14	6	92,60 ±0,33
ZA comercial	VC	14	6	88,80 ±1,14
ZAC*	VC	24	7	89,00

Condições: concentração de corante: 10 mg.L⁻¹; Volume: 10ml; Massa de adsorvente: 10 mg.

*ZAC sintetizada a partir de caulim, Fonte: Araújo (2017)

Como a ZA-HDL mostrou maior diferença na remoção do azul de metileno, os demais testes foram focados apenas neste corante.

5.4.2 Influência do tempo de contato na remoção de AM

O efeito do tempo de contato na remoção de azul de metileno sobre a ZA-HDL foi realizado no período de 5 a 240 min, analisados a cada 5 ou 10 minutos, e 14 h. A concentração inicial de AM na solução foi de 10 mg.L⁻¹ e depois adicionado 10 mg de adsorvente ZA-HDL, na temperatura ambiente do laboratório ($\pm 25^{\circ}\text{C}$).

A Figura 5.15 mostra efeito do tempo de contato na quantidade de AM adsorvido pelo ZA-HDL. Observa-se que a quantidade de corante adsorvida aumenta rapidamente nos primeiros 60 minutos, pois no início são muitos os sítios de adsorção disponíveis, o que facilita a interação com o adsorvato. Depois disto, a adsorção torna-se mais lenta, devido à lenta difusão do adsorvato no interior do adsorvente, e em 180 minutos de contato atinge o equilíbrio, tornando-se saturado.

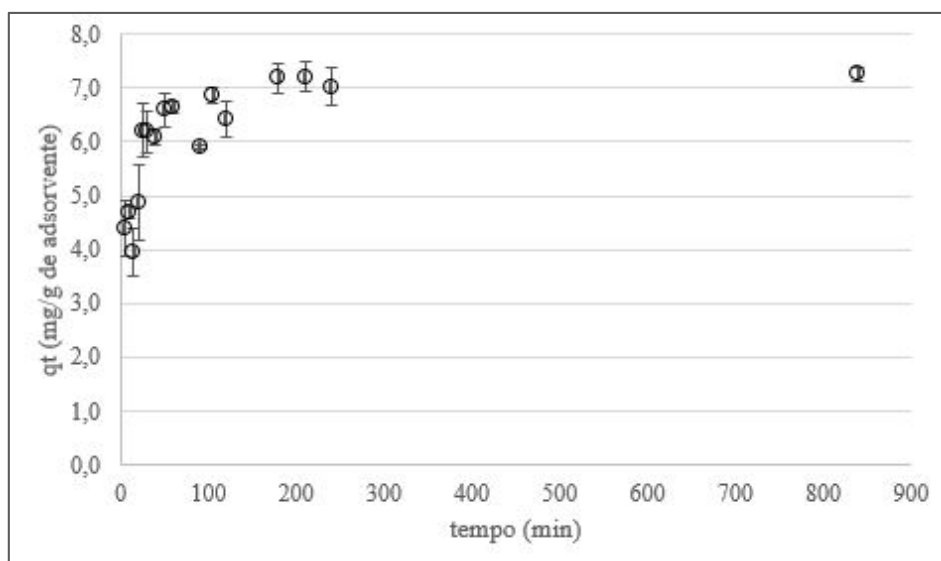


Figura 5.15 - Efeito do tempo de contato na adsorção do AM (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentração inicial de AM = 10 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 5-840 min).

5.4.3 Cinética de adsorção do corante AM

A cinética de adsorção de azul de metileno pelo adsorvente ZA-HDL foram investigados através dos modelos matemáticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

Os parâmetros dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foram calculados por regressão não-linear (Figura 5.16). Os valores obtidos e o coeficiente de correlação estão apresentados na tabela 5.6. O modelo matemático que melhor ajustou os dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem, o coeficiente de correlação é próximo a 1 e o valor de q_e calculado está próximo do experimental.

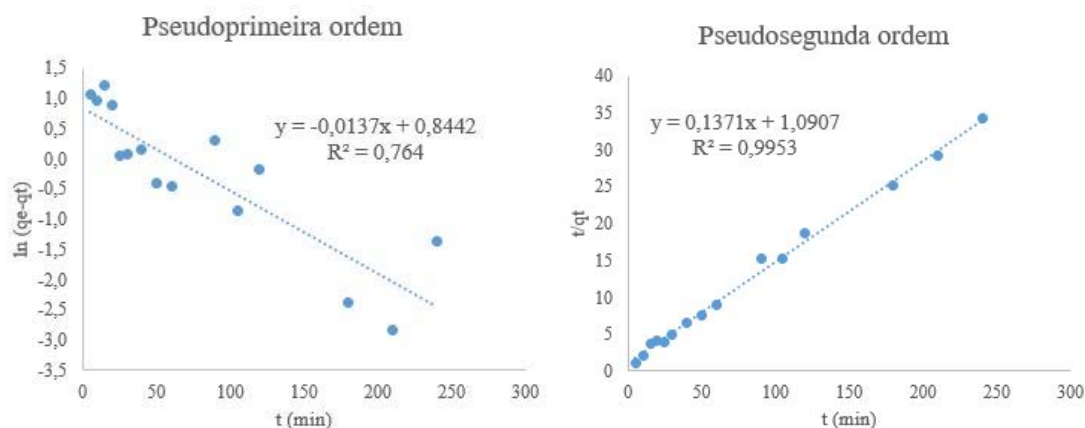
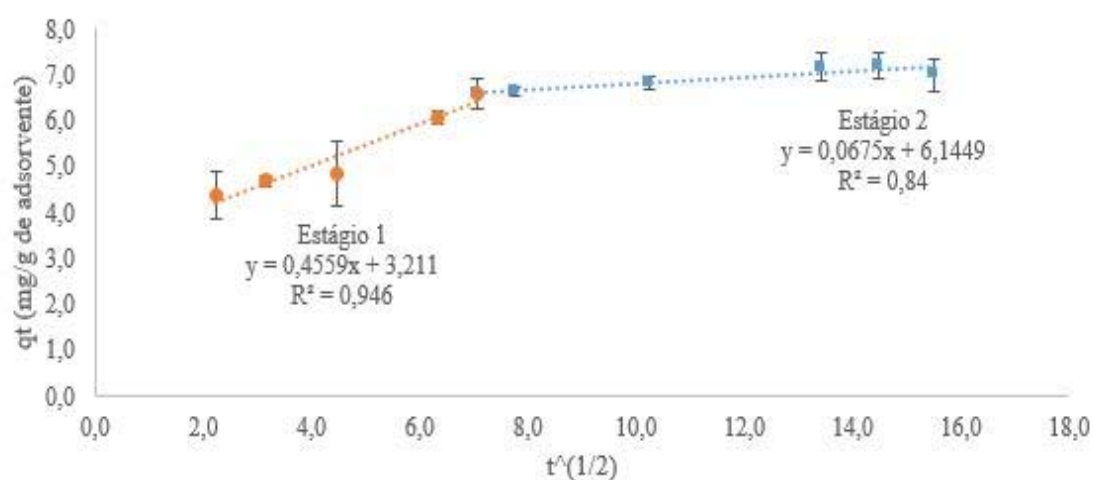


Figura 5.16 - Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela ZA-HDL.

Tabela 5.6 - Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A.

Pseudo primeira ordem				Pseudo segunda ordem		
q_e (exp)	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
7,27	2,33	0,0137	0,764	7,30	0,02	0,9953

Na figura 5.17, podemos observar as etapas envolvidas na adsorção de azul de metileno sobre a superfície do adsorvente ZA-HDL pelo método de Weber e Morris. Verifica-se que, para o intervalo de tempo de 5 - 50 minutos, a difusão intrapartícula não foi o mecanismo predominante na adsorção, pois no estágio 1 observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero. Logo o processo que controla a adsorção é uma difusão intrafilme cuja espessura é o valor de C é igual a aproximadamente $3,2 \text{ mg.g}^{-1}$. O coeficiente de difusão para o estágio 1 é de $K_d = 0,46 \text{ mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$. No estágio 2, observa-se que há uma redução na constante de difusão, cujo valor encontrado foi de $K_d = 0,07 \text{ mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$ e o valor de C igual a $6,14 \text{ mg.g}^{-1}$. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio.

**Figura 5.17** - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado à adsorção do azul de metileno sobre ZA-HDL

5.4.4 Influência da massa na adsorção de AM

A influência da massa no processo de adsorção do corante AM foi analisada fixando a concentração de 10 mg L^{-1} do corante a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$), tempo de contato 120 min e variando a massa de ZA-HDL de 10 a 50 mg (Tabela 5.7). Observa-se que a melhor massa de ZA-HDL para ser utilizada como adsorvente é a massa de 10 mg, pois, apesar de apresenta remoção de AM de 64,29%, que comparado a massa de 20 mg a adsorção é menor em 6,89%, quando se avalia a quantidade de corante AM adsorvida com 10 mg adsorve é 1,8

vezes mais que a quantidade adsorvida por 20 mg de adsorvente. Observa-se também que, o aumento da massa de ZA-HDL de 20 para 50 mg não altera significativamente a porcentagem de remoção do corante, apenas diminui a quantidade de corante adsorvido, isto pode ser atribuído ao aumento da massa do adsorvente sobreposta sobre os sítios ativos (Seliem e Komarneni, 2016).

Tabela 5.7 - Influência da massa de ZA-HDL na adsorção do corante AM.

Massa de ZA-HDL (g)	Qe (mg/g de adsorvente)	%Remoção de AM
0,01	6,43 $\pm$ 0,33	64,29 $\pm$ 3,33
0,02	3,56 $\pm$ 0,05	71,19 $\pm$ 1,01
0,03	2,41 $\pm$ 0,03	72,16 $\pm$ 0,85
0,04	1,79 $\pm$ 0,02	71,51 $\pm$ 1,00
0,05	1,45 $\pm$ 0,06	72,61 $\pm$ 3,09

5.4.5 Isoterma de adsorção do corante AM

A análise da isoterma de adsorção é fundamental para a melhor compreensão deste processo. A isoterma de adsorção de corante AM sobre ZA-HDL, mostrados na Figura 5.18, apresentou soluções iniciais de concentração que variam de 2 a 16 mg L⁻¹ mantidas em contato por 120 min, na temperatura ambiente do laboratório ($\pm$ 25°C), em pH 6.

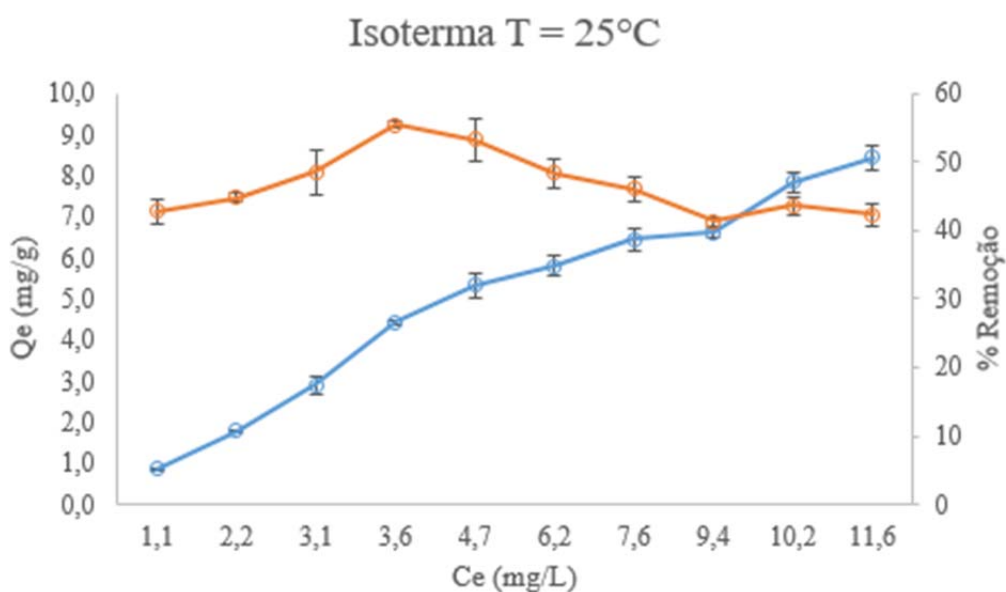


Figura 5.18 - Equilíbrio de adsorção e porcentagem de adsorção do AM (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 2h).

O aumento da concentração inicial de AM também aumenta a quantidade de corante adsorvido pela ZA-HDL. A capacidade máxima de adsorção de corante AM, com 120 minutos de contato e concentração inicial de 16 mg L^{-1} , foi de $7,2 \text{ mg g}^{-1}$. A remoção do corante pela ZA-HDL manteve-se entre 42-55%, nas condições analisadas.

A Figura 5.19 mostra a aplicação das isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aplicada aos dados experimentais, assim como o coeficiente de correlação (R^2). Os modelos lineares e não lineares foram comparados tanto pelo valor de R^2 como pelo valor de função erro (dos modelos não lineares). Os valores de R^2 , tanto para modelo o modelo de Freundlich como para o modelo Sips não lineares, estão bem próximos. Entretanto, o valor da função erro é menor para os modelos Freundlich, tornando-o satisfatórios na representação dos dados experimentais.

Os valores de n , dos modelos Freundlich e Sips, foram maiores do que 1, indicando que a adsorção é favorável. O modelo de Langmuir, apesar de obter baixa correlação, o fator de separação apresentou limite entre 0,98-0,83, calculado utilizando-se o resultado obtido de K_L do modelo Langmuir linear. Este resultado confirma que o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$ (Nascimento et al., 2014).

O valor do grau de heterogeneidade (n) do modelo da isoterma de Freundlich e Sips, indica que o sistema é heterogêneo, pois possui valores de 1,42 - 1,02. De acordo com Linhares e colaboradores (2008) quando $n = 1$ todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando n é diferente de 1 a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção.

A figura 5.20 mostra a análise gráfica da heterogeneidade dos sítios de adsorção, empregando o método de Scatchard para o estudo do azul de metileno em solução aquosa. Verifica-se que, para a amostra ZA-HDL, o método gráfico mostra dois segmentos de retas com diferentes inclinações, indicando e confirmando a heterogeneidade dos sítios no processo de adsorção. A equação de Freundlich aplica-se a superfícies não uniformes (Nascimento et al. 2014).

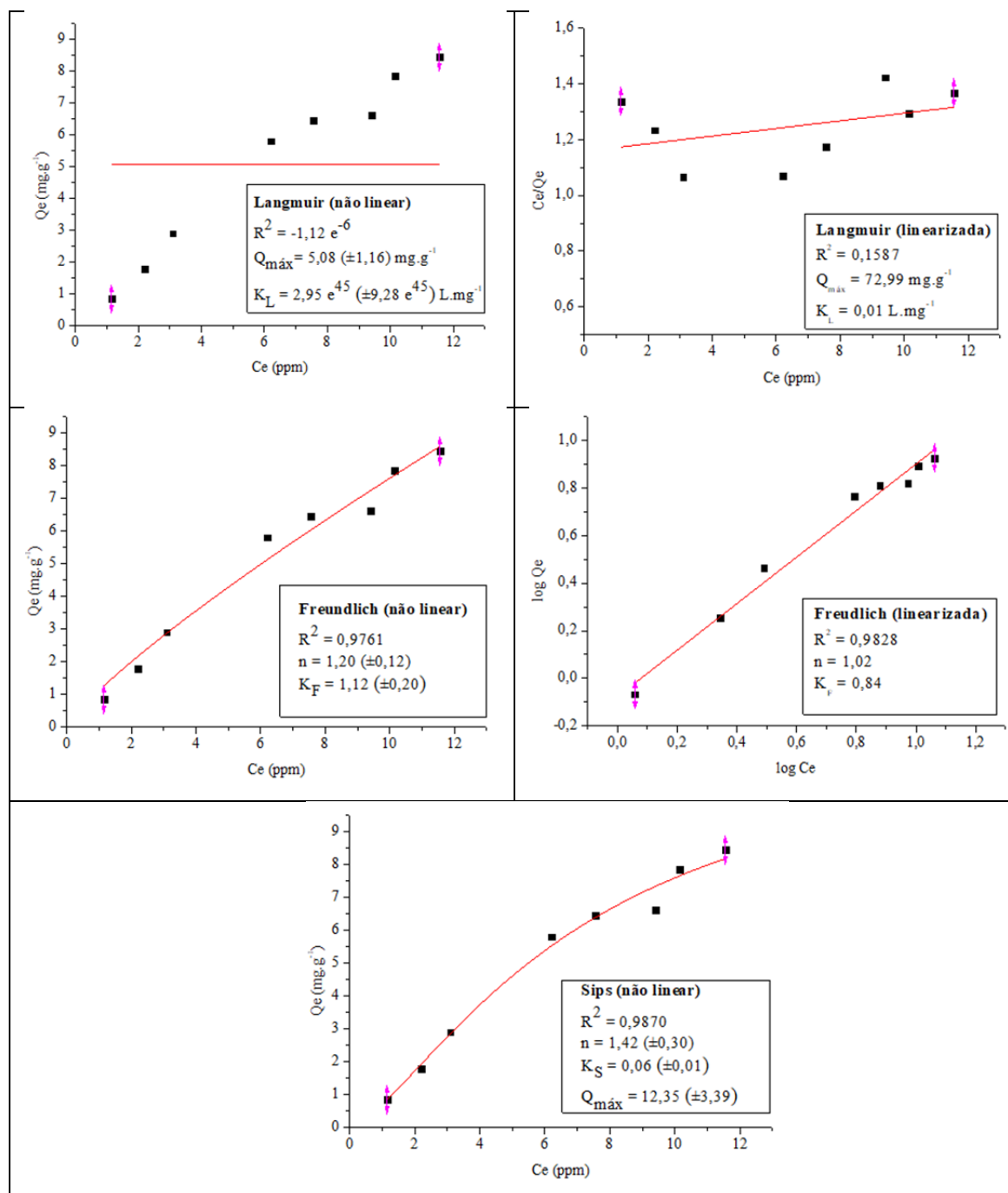


Figura 5.19 - Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do AM pela ZA-HDL (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg; C_0 de AM = 2-16 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 2 h).

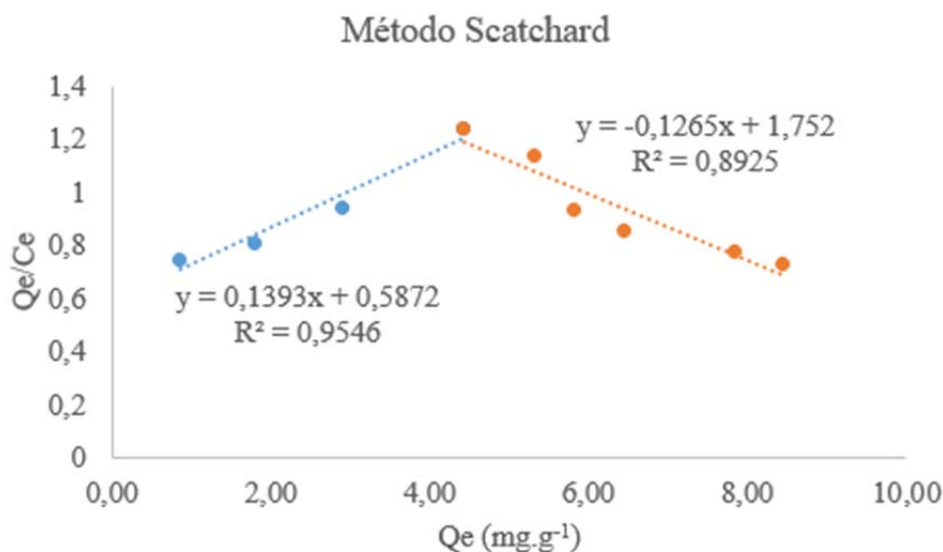


Figura 5.20 - Método Scatchard aplicado a adsorção de azul de metileno pela ZA-HDL (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 2 h).

5.4.6 Termodinâmica de adsorção do corante AM

A partir da figura 5.21 nota-se que o aumento da temperatura no sistema de adsorção do corante AM aumenta a capacidade máxima de adsorção. O aumento na temperatura pode ter provocado um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. De acordo com Dogan e colaboradores (2006) a temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção: 1) aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente; e 2) altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato.

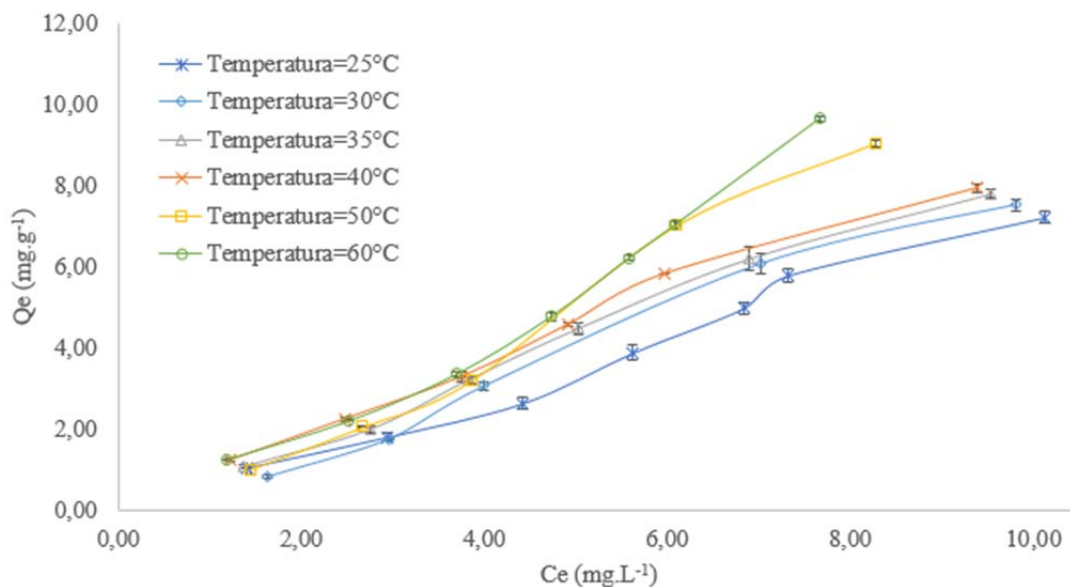


Figura 5.21 - Efeito da temperatura na adsorção do corante azul de metileno pelo ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 2 h).

Na figura 5.22 podemos observar o gráfico de $\ln(K_F)$ versus $1/T$ (K⁻¹) empregados na determinação dos parâmetros termodinâmicos.

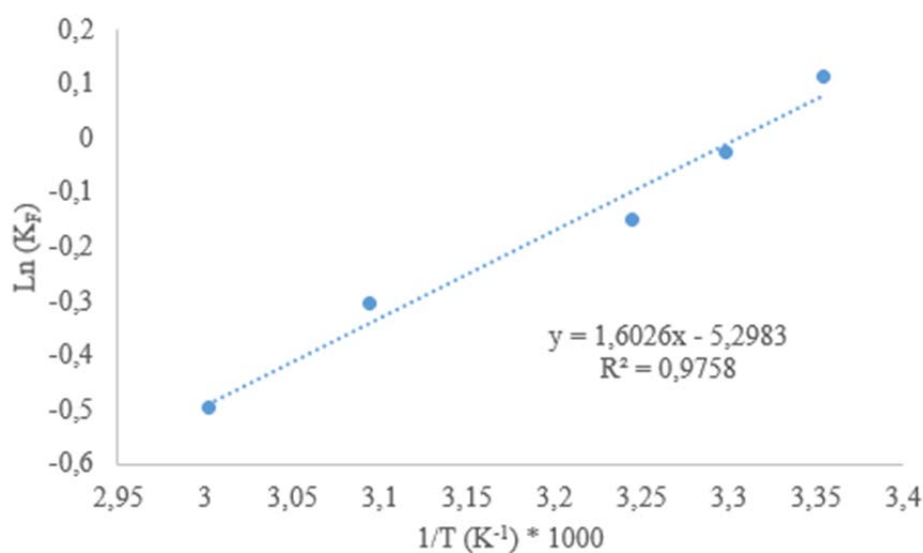


Figura 5.22 - Estudo termodinâmico da adsorção do corante azul de metileno pelo ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL = 10 mg, concentrações inicial de AM = 2-16 mg L⁻¹, pH = 6 e t = 2 h).

Os parâmetros termodinâmicos apresentados na tabela 5.8 foram determinados a partir da equação da energia livre de Gibbs, ΔH e ΔS da regressão linear da equação de Van't Hoff,

utilizando a constante K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-1/n} \text{g}^{-1}$) do modelo de Freundlich, pois foi o modelo matemático que obteve melhor ajuste das isotermas.

Tabela 5.8 Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante azul de metileno

ΔG (KJ mol^{-1})					ΔH (J mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
25 °C	30 °C	35 °C	50 °C	60 °C		
-0,28	0,06	0,38	0,81	1,38	-13,32	-44,05

A adsorção pode ser classificada como exotérmica, caracterizada pelo valor negativo de ΔH . O processo de adsorção do AM pela ZA-HDL é classificada como físico ou fisissorção, pois a entalpia apresentou valores de ΔH abaixo dos 20 KJ mol^{-1} e indica que as forças envolvidas no processo são fracas, do tipo de Van der Waals. (Jaycock & Parfitt, 1981; Sun & Wang, 2010; Silva, 2014 e Bazzo, 2015). O valor negativo da entropia corresponde a uma menor aleatoriedade na relação sólido-soluto.

Os valores das energias de Gibbs indicam que os processos adsorptivos foram de natureza endotérmica, a força motriz da espontaneidade foi, portanto, a contribuição entrópica. No entanto, apenas para a temperatura de 25°C , o fenômeno foi espontâneo, portanto, exergônico. (Nascimento et al., 2014), concordando com os valores encontrados pelo modelo de Freundlich.

5.5 DESSORÇÃO AZUL DE METILENO

O estudo de dessorção do corante AM na ZA-HDL foi realizado através de misturas entre solventes, H_2O deionizada e Etanol, nas proporções determinadas (Figura 5.23). Observa-se que a dessorção do corante AM da superfície da ZA-HDL, foi mais efetiva com as misturas 50% Etanol:50% H_2O e 75% Etanol:25% H_2O , apresentando 100% e 92,25% de azul de metileno dessorvido, respectivamente. Verifica-se que à medida que a concentração do etanol na mistura aumenta, a eficiência de dessorção do corante também aumenta, porém quando temos 100% de etanol a eficiência decai novamente. A água deionizada não obteve bons resultados, dessorveu apenas 19% de AM.

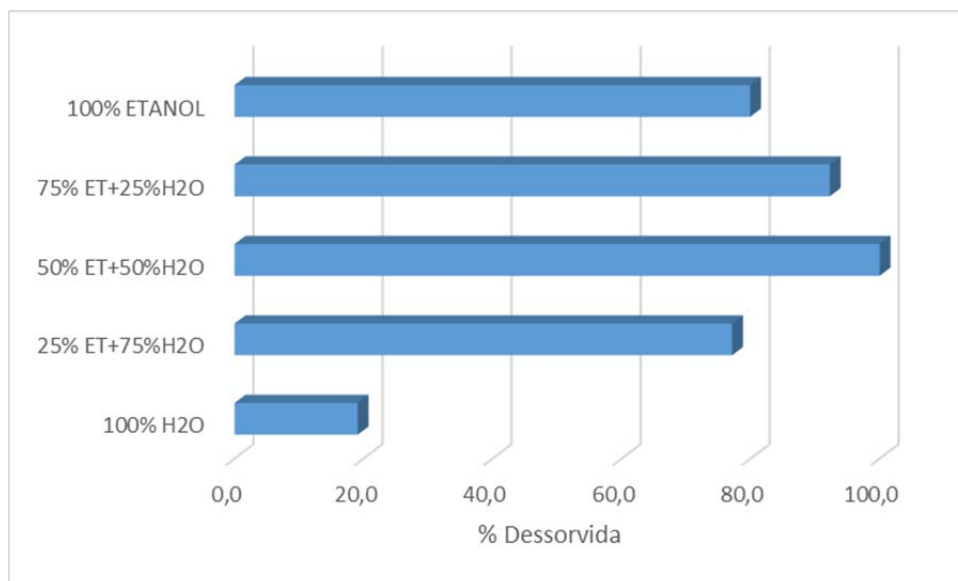


Figura 5.23 - Dessorção do corante azul de metileno da ZA-HDL. (condições: massa de ZA-HDL após adsorção = 10 mg, volume de solvente = 10 ml, $t = 120$ min).

5.6 REGENERAÇÃO TÉRMICA DA ZEÓLITA A

Os testes de regeneração térmica da ZA-HDL foram realizados para reaproveitar o adsorvente após a adsorção do corante AM, pois o reuso de sólidos adsorventes é considerado um parâmetro econômico essencial.

A ZA-HDL foi submetida a tratamento térmico a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, como utilizado por Araújo (2016), e foram realizados 2 ciclos de regeneração (Figura 5.24). Observa-se que após a regeneração térmica a eficiência do material aumenta na adsorção do AM, nos dois ciclos. A adsorção sem a regeneração foi de aproximadamente 40% com capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (q_e) de $3,89\text{ mg g}^{-1}$ de AM, após o segundo ciclo de regeneração a eficiência de adsorção aumentou $\pm 35,81\%$, passando a adsorver $76,69\%$ com capacidade máxima de adsorção de $7,30\text{ mg g}^{-1}$. Os HDL calcinados possuem a propriedade de “efeito memória”, ou seja regeneração estrutural quando colocados em contato com uma solução aquosa contendo os ânions passíveis de serem intercalados (Cardoso, 2002).

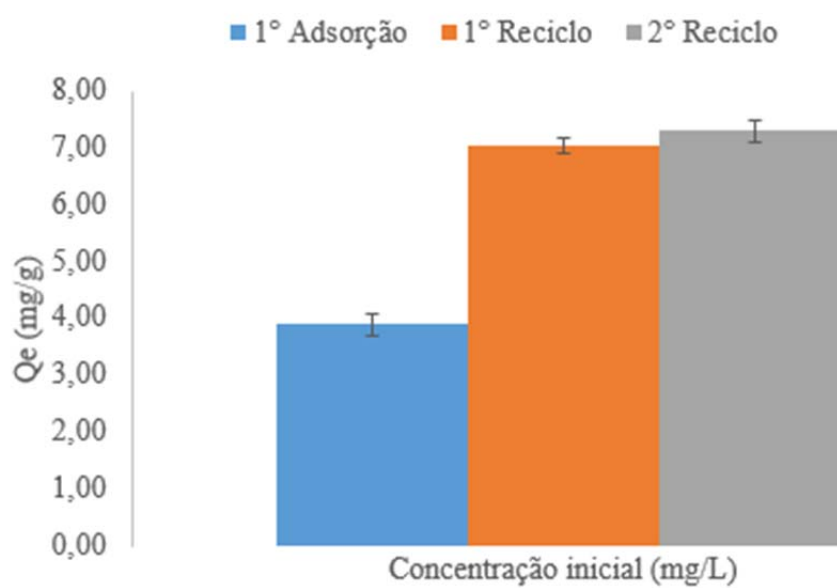


Figura 5.24 - Ciclos de regeneração térmica da ZA-HDL.

6 CONCLUSÕES

A síntese da mistura zeólita A-HDL, utilizando como material de partida rejeitos industriais, foi realizada com sucesso, apresentando menor custo, economia de energia e tempo em relação aos processos em separado. A melhor razão molar Mg/Fe, relação mássica zeólita A-HDL e tempo de reação nas condições de síntese estudadas foram de 3, 7:1 e 6 horas, respectivamente, apresentando fases com elevado grau de ordenamento estrutural.

O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld confirmou a presença das fases zeólita A e HDL, com 90,57 e 9,21% em massa, respectivamente, corroborado pelo imageamento por MEV que demonstrou que os cristais de HDL recobrem toda superfície cúbica da zeólita A.

A eficiência do material como adsorvente foi realizada por comparação de seu desempenho com uma zeólita comercial na remoção dos corantes violeta cristal e azul de metileno em soluções aquosas. O efeito dos parâmetros experimentais pH e concentração inicial, determinaram as melhores condições de adsorção, apresentando elevado potencial na remoção do azul de metileno (adsorvendo até 6 vezes mais) que a zeólita comercial, o que encoraja futuras investigações para tratamento de efluentes na adsorção de outros materiais tóxicos no meio ambiente

A adsorção do AM pela ZA-HDL ocorre em multicamadas, no qual o modelo matemático que melhor se ajusta aos dados experimentais é o Freundlich. A cinética de adsorção do AM obteve melhor correlação com modelo de pseudo segunda ordem.

O estudo termodinâmico mostrou que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção aumentando a capacidade de adsorção da ZA-HDL, dentro da faixa de concentração estudada. De acordo com os valores da energia livre de Gibbs apenas na temperatura de 25°C o processo de adsorção apresenta-se favorável e espontânea. A entalpia indica uma reação exotérmica, com liberação de energia e classificada como fisissorção.

A dessorção dos corantes, mostrou que a melhor proporção dos solventes é 50% H₂O:50% Etanol, dessorvendo 100% do corante. A regeneração térmica a 650° C da ZA-HDL após adsorção do corante azul de metileno mostrou-se eficaz, melhorando a eficiência do adsorvente após dois ciclos de adsorção aumentando 35% para o Azul de metileno. Demonstrando a possibilidade de reutilizar o adsorvente após tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- Alkan M., Hopa C., Yilmaz Z., Guler H. 2005. The effect of alkali concentration and solis/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **86** (1-3): 176-184.
- Andrade J. C. R. A., Loiola A. R. L., Silva R. D. 2010. Avaliação da liberação de NH_4NO_3 ocluído em zeólita 4A a partir de soluções salinas. *Química Nova*, **33** (8): 1692-1697.
- Andrade J. C. R. A., Silva L. R. D. 2011. Nitrato de amônio ocluído em zeólita 4A: Lixiviação e absorção de nitrogênio no cultivo de milho. *Química Nova*, **34** (9): 1562- 1568.
- Araújo M.C. 2003. *Utilização de hidrotalcitas Mg/Co/Al na conversão de etanol*. DS Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil, 100p.
- Barata M. S. 2007. *Aproveitamento dos resíduos caulíníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da Região Amazônica como matéria-prima para fabricação de um material de construção (Pozolanas)*. TS Doutorado em Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 396p.
- Barrer R. M. 1978. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. [S.l.], Academic Press.
- Bekkum H. V., Flanigen E. M., Jacobs P. A., Jansen J. C. 2001. *Introduction to zeolite science and practice*. Studies in surface science and catalysis. 2 ed. Elsevier.
- Belviso C., Giannossa L. C., Huertas F. J., Lettino A., Mangone A., Fiore S. 2015. Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures. *Microporous Mesoporous Materials* **212**: 35-47.
- Braga A. A. C. & Morgon N. H. 2007. Descrições estruturais cristalinas de zeolitos. *Química Nova*. **30** (1): 178-188.
- Breck D. W. 1974. *Zeolitic molecular sieves: structure, chemistry and use*. New York, EUA, Wiley.
- Brigatti M. F., Galan E., Theng B. K. G. 2006. *Structures and mineralogy of clay minerals*. Handbook of clay science. [S.l.], Elsevier Ltd. v. 1
- Broach R. W. 2010. Zeolite types and structures introduction. In: Kulprathipanja S. (Ed.) *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 27-59.
- Byrappa K., Yoshimura M. 2001. *Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing*. New Jersey, William Andrew Publishing.

Cardoso L.P. 2002. *Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃ (SP)*. DS Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Brasil, 87p.

Carmona K. M. 2015. *Síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) a partir do rejeito do minério de cobre da mina do Sossego, PA*. DS Mestrado em Geoquímica e Petrologia da Universidade Federal do Pará, 67p.

Carneiro B. S. 2003. *O caulim duro da região do rio Capim, Pará - mineralogia, geoquímica, e avaliação das propriedades cerâmicas*. DS Mestrado em Geoquímica e Petrologia da Universidade Federal do Pará, Belém, 94p.

Cavalcante Junior C. L. 1998. *Separação de misturas por adsorção: dos Fundamentos ao processamento em escala comercial*, Tese submetida ao concurso público para professor, UFC - Fortaleza.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. **11** (2): 173-301.

Cejka J., Avelino C., Herman V. B., Ferdi S. 2007. *Introduction to zeolite science and practice*. 3.ed. Amsterdam, Elsevier.

Ciola R. 1981. *Fundamentos da catálise*. São Paulo, Editora da USP. 377p.

Corrêa J.A.M. & Pöllmann H. 2004. Hydrotalcite-like minerals CuZn₃Al₅(OH)₁₇.[CO₃, SO₄]₃.nH₂O: synthesis and characterization. São Paulo, *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*; ICAM.

Coulson J.M., Richardson J.F. 1979. *Tecnologia Química*. 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian. v.3, p.573-688.

Crepaldi E. L., Valim, J. B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, **21** (3): 300-311.

Cundy C. S. Cox, P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82** (1-2): 1-78.

Cunha M. V. P. O. 2011. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares a partir da lama vermelha*. TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 96 p.

Cunha M.V.P.O. & Corrêa J.A.M. 2011. Síntese e caracterização de hidróxidos duplos a partir da lama vermelha. *Cerâmica*, **57** (341): 85-93.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM.). 2009. *Economia mineral do Brasil: cobre*. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 13 de Setembro 2015.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). 2014. *Informe mineral*. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/>>. Acesso em: 20 de Agosto 2015.

Flanigen E. M., Broach R. W., Wilson S. T. 2010. Introduction. In: S. Kulprathipanja (ed.) *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 1-26.

Florêncio R. S. 2009. *Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares para remoção de nitrato*. DS em Geoquímica e Petrologia da Universidade Federal do Pará, Belém, 80p.

Frost L. R., Masumeci W. 2006. Nitrate absorption through hydrotalcite reformation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **302**: 203–206.

Gardolinski J. E., Filho H. P. M., Wypych F. 2003. Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, **26** (1): 30-35.

Gomes J. F. P.; Puna, J. F. B.; Gonçalves, L. M.; Bordado, J. C. M. 2011. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy*, **36** (12): 6770-6778.

Gomide R. 1988. *Operações unitárias: transferência de massa*. São Paulo, editora Edição do Autor, v.4, p.311-369.

Grecco S. T. F.; Rangel M. C.; Urquieta-González, E. A. 2013. Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas. *Química Nova*, **36** (1): 131-142.

Grizzetti R. & Artioli G. 2002. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. *Microporous and Mesoporous Materials*, **54** (1-2): 105 – 112.

Guisnet M. & Gilson J. P. 2002. Introduction to zeolite science and technology. *Zeolites for cleaner technologies*. London, Imperial College Press, p.1-28. (Catalytic Science Series).

Guisnet M. & Ribeiro F.M. 2004. *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.

Heller-Kallai L. 2006. Thermally modified clay minerals. In: Bergaya F, Theng B.K. G., Lagaly G. *Handbook of clay science*. Elsevier Ltd. **1**: 289-308.

Heller-Kallai L. & Lapidés I. 2007. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH- comparison of different samples (Part 1). *Applied Clay Science*. **35** (1-2): 99-107.

Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A. 1973. *Princípios dos processos químicos – I Parte: balanços materiais e energéticos*. Porto, Lopes da Silva.

Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) 2012. *Informações e análises da economia mineral brasileira*, 7. ed. Dez. [S.l, s.n].

Indira L. & Kamath P. V. 1994. Electrogenation of base by cathodic reduction of anions: novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs). *Journal of Material Chemistry*, **4**: 1487-1490.

Izidoro J. C. 2008. *Estudo sobre remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*, São Paulo – SP. DS Mestrado na área de Tecnologia de Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo, 94p.

Izidoro J. C. 2013. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volantes de carvão*, São Paulo - SP, Tese de Doutorado na área de tecnologia de nuclear, Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) associado a Universidade de São Paulo, São Paulo 148p.

Jaramillo E. & Chandross M. 2004. Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry. B*, **108** (52): 20155-20159.

Kim W., Zhang Q., Saito F. 2000. Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33** (2): 217-222.

Klein C. & Dutrow B. 2007. *Mineral science*. New York, John Wiley & Sons Inc, 675 p.

Klein C. 2002. *Mineral science*. 22 ed. Canadá, John Wiley & Sons.

Kosanovic C., Bosnar S., Subotic B., Svetlicic V., Misic T., Drazic G., Havancsak K. 2008. Study of the microstructure of amorphous aluminosilicate gel before and after its hydrothermal treatment. *Microporous Mesoporous Materials*, **110** (2-3): 177–185.

Kuma K., Paplawsky W., Gedulin B., Arrhenius G. 1989. Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals. *In: 9th International Conference on Origins of Life, Praga*, **19** (6): 573-601.

Lobo R. F. 2003. Introduction to the structural chemistry of zeolites. *In: Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. (eds.). Handbook of zeolite science and technology*. United States of America, Marcel Dekker.

Loiola A. R., Andrade J. C. R. A., Sasaki J. M., Silva L. R. D. 2012. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. *Journal of Colloid and Interface Science*, **367** (1): 34-39.

Luz A. B. & Damasceno E. C. 1994. *Caulim: um mineral industrial importante*. [S.l., s.n], (Série Tecnologia Mineral, n. 65).

Luz A. B. 1995. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. [S.l., s.n] (Série Tecnologia Mineral, n. 68).

Maia A. A. B. 2011. *Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim amazônico com aplicações em adsorção*. TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 127 p.

Maia A. A. B., Angélica R. S., Neves R. F. 2011. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, **46** (1): 127-136.

Maia A. A. B., Saldanha E., Angélica R. S., Souza C. A. G., Neves R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319-324.

Maia A. A. B. 2007. *Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia*. DS Mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, Belém, 93p.

Maia A. A. B., Angélica R.S., Neves R. F., Pöllmann H., Straub C., Saalwächter K. 2014. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. *Applied Clay Science*. **87**: 189-196.

Maia A. A. B., Neves R. F., Angélica R. S., Pöllmann H. 2015. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA nusing kaolin waste from the Amazon Region. Production of Zeolites KA, MgA and CaA. *Applied Clay Science*. **108**: 55-60.

Marangoni R; 2005. *Imobilização de nanopartículas de ferro em óxidos isolantes e semicondutores*. Curitiba – PR., Universidade Federal do Paraná.

Martelli M. C. 2006. *Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do rio Capim e do rio Jarí- Brasil*. TS Doutorado, Universidade Federal do Pará, Belém, 148p.

McCabe W. L., Smith J. C., Harriot P. 1993. *Unit operations of chemical engeneering*. 4 ed. McGraw-Hill International.

McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. 2001. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure Appl. Chem.*, **73**: 381- 394.

Mckay G., Otterburn M.S., Sweeney A. G. 1980. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate processes. *Water Research*, **14**: 21-25.

Melo C. R., Riella H. G. 2010. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, **56**: 340-346.

Mignoni M. L., Petkowicz D. I., Machado N. R. C. F., Pergher S. B. C. 2008. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. *Applied Clay Science*, **41**: 99-104.

Miyata S. & Kumura T. 1973. Syntheses of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chem. Lett.*, **8**: 843-848.

Monte M. B. M., Carvalho E. A., Ferreira O., Cabo S. S. 2001. Cadam. In: Sampaio J. A., Luz A. B., Lins F. F. (Eds.). *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil*. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral- CETEM. p. 16-23.

Moraes E. P., Machado N. R. C. F., Pergher S. B. C. 2003. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. *Maringá*, **25** (1): 63-69.

Murat M., Amokrane A., Bastide J. P., Montanaro L. 1992. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and Growth. *Clay Minerals*, **27**: 119-130.

Muzzi L., Varajão A. F. D. C., Yvon J., Gonçalves M. A. 2008. Mineralogical characterisation and evaluation of adsorption properties of synthesised zeolites from the flint kaolin from the rio Capim Kaolin District, Brazil. *In: Ninth International Congress for Applied Mineralogy. Austrália, Anais*, 529- 536.

Othman M. R., Rasid N. M., Fernando W.J.N. 2006. Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Science*, **61** (5): 1555-1560.

Payra P., Dutta P. K. 2003. Zeolites: a primer. *In: Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of zeolite science and technology*. United States of America, Marcel Dekker.

Paz S. P. A. 2010. *Caracterização química mineralógica e aplicações potenciais da bentonita associada a basaltos intemperizados da Formação Mosquito, Bacia do Parnaíba, Sul do Maranhão*. DS Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 127 p.

Paz S. P. A., Angélica R. S., Neves R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, **33** (3): 579-583.

Peruch M. G. B. 1997. *Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada*. DS Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, p.27-49.

Rabo J.A. 1974. *Zeolite chemistry and catalysis*, Washington, American Chemical Society.

Rebelo M. M., Cunha M. V. P. O., Corrêa J. A. M. 2012. Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. *Química Nova*, **35** (5): 883-888.

Reichle W.T. 1986. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, **22**: 135-142.

Reis M. J. 2004. *Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares*. DS Mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto (SP).

Rigo R. T., Pergher S. B. C., Petkowicz D. I., Santos J. H. Z. 2009. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Química Nova*, **32** (1): 21-25.

Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A. 2009. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, **42**: 446-454.

Rives V., Ulibarri M.A. 1999. Layered double hydroxide (LDH) intercalated with 461 metal coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **181**: 61-120.

Rocha Junior C. A. F. 2015. *Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente*. TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 127 p.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. 1999. *Adsorption by powders & porous solids*. San Diego, Academic Press.

Ro A. de, Forano C., El Malki K., Besse J. P. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: Occelli M. L., Robson H. E. *Synthesis of microporous materials*. 1. ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992, **2** (7): 108-169.

Rozov K., Berner U., Taviot-Gueho C., Leroux F., Renaudin G., Kulik D., Diamond L.W. 2010. Synthesis and characterization of the LDH hydrotalcite-pyroaurite solid solution series. *Cem. Concr. Res.*, **40**: 1248-1254.

Ruthven D.M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*, wiley instercience. New York, John Wiley & Sons.

Saldanha E. 2006. *Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente*. DS Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Centro Tecnológico, Belém, 131p.

Sampaio J. A., Carvalho E. A., Andrade D. G. 2002. *Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil: cobre – Mineração Caraíba*. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral- CETEM.

Sampaio J. A., Luz A. B., Lins F. F. 2001. *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro.

Santos S. C. A. 2011. *Efeito do tempo de síntese de zeólita A a partir de caulim amazônico, conformação por extrusão e verificação desta na eficiência de adsorção de NH_4^+* . TS Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 83 p.

Santos S. S., Corrêa J. A. M. 2011. Síntese de hidróxidos duplos lamelares do sistema Cu, Zn, Al- CO_3 : propriedades morfológicas, estruturais e comportamento térmico. *Cerâmica*, **57**: 274-280.

Shams K., Mirmohammadi S. J. 2007. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, **106**: 268-277.

Silva F. M. 2005. *Modelagem do circuito de moagem da usina do Sossego (CVRD) através de redes neurais artificiais*. DS Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Escola de Engenharia de Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 156p.

Sing K. S. W. 1984. *Reporting Physisorption data for gas/solid systems*. Ind. Engineering Foundation Conference, Bavari, Proceeding (Fundamental of Adsorption). New York: Foundation Engineering, p.567-583.

Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierrotti R., Rouquerol J., Siemienieswka T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemical*, **57** (4): 603-619.

Sperling M. V. 2005. *Princípios Do Tratamento Biológico De Águas Residuárias*. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos. Vol. 1, 3. Ed. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais.

Tronto J. 2006. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores*. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, São Paulo, 211p.

Vaccari A. 1998. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis. Today*, **41** (1-3): 53-71.

Vasconcelos Y. 2012. *Pesquisa FAPESP*. 200, 92.

Velu S., V. Ramkumar; A, Narayanan And C. S. Swamy. 1997. *Effect of Interlayer Anions On The Physicochemical Properties Of Zinc–Aluminium Hydrotalcite-Like Compounds*. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras , India.

Wright P. A., Pearce G. M. 2010. Structural chemistry of zeolites. In: Cejka J., Corma A., Zones S. (eds.) *Zeolites and catalysis. Synthesis, reactions and applications*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 171- 207.

Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H. 2014. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*, **116**: 71–76.

Yamada H., Watanabe Y., Hashimoto T., Tamura K., Ikomad T., Yokoyama S., Tanaka J., Moriyoshi Y. 2006. Synthesis and characterization of Linde A zeolite coated with a layered Double hydroxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**: 463-467.

Yusof A. M. Y., Nizam N. A., Rashid N. A. A. 2010. Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. *J Porous Mater.* **17** (1): 39-47.

ANEXOS

ANEXO A - PRIMEIRA PÁGINA DO ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA APPLIED CLEY SCIENCE.

Applied Clay Science 161 (2018) 163–168



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay



Research paper

Joint synthesis of Zeolite A-LDH from mineral industry waste

Liliane Nogueira da Silva*, Dorsan dos Santos Moraes, Suzianny Cristina Arimatéa Santos, José Augusto Martins Corrêa

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará 66075-110, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Waste
Zeolite A
Layered double hydroxide
Adsorption

ABSTRACT

This study evaluated the use of waste from the copper concentration process and kaolin processing for the combined synthesis of Zeolite A and layered double hydroxide (LDH). The synthesis occurred in two stages: synthesis of LDH by coprecipitation and submersion in a hydrothermal bath and then the addition of metakaolin for the synthesis of Zeolite A. The synthesized ZA-LDH sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), N_2 physisorption and point of zero charge (PZC). X-ray diffraction detected phases of high structural order, quantified by the Rietveld method in 90.57 Zeolite A, 9.21 pyroaurite and 0.22 anatase (% mass). In adsorption tests, the ZA-LDH showed greater efficiency in dye removal than commercial zeolite.

1. Introduction

The Amazon region has major mineral deposits, particularly in the Pará state, the second largest national producer, with greater production of waste from ore processing (IBRAM, 2016).

In Brazil, this type of waste is inadequately disposed over large regions, causing serious environmental problems. Its use minimizes these impacts, and one of the proposed approaches to this end is the synthesis of zeolites and layered double hydroxides (LDH), which has been receiving attention from researchers because it allows low-cost production (Belviso et al., 2015; Cunha and Corrêa, 2011; Maia et al., 2007, 2011, 2015; Moisés et al., 2013; Rebelo et al., 2012; Yusof et al., 2010).

Zeolites are characterized by the presence of pores, cages, and cavities of molecular dimensions that are occupied by charge-compensating cations and water molecules. These ions are non-covalently bonded to the structure, which makes zeolites excellent cation exchangers (Braga and Morgon, 2007; Guisnet et al., 2004; Melo and Riella, 2010).

LDH are anionic clays with positive layers of di- and trivalent metal ions and anions in the interlayer region to neutralize this charge. The freedom of these interlayer anions makes LDH good anion exchangers (Cavani et al., 1991; Gomes et al., 2011).

Yamada et al. (2006) coated Zeolite A with LDH (Mg-Al- CO_3 , Mg/Al = 3), proposing the preparation of a composite with simultaneous adsorption properties of cations and anions. The synthesis occurred in two stages, first with the production of the hydrotalcite from reagents

with an analytical purity grade, and then the coating with commercial Zeolite A.

Othman et al. (2006) coated commercial Zeolite A with LDH and used it in the adsorption of CO_2 from a mixture of CO_2 and N_2 . They verified that the zeolite covered with LDH had a higher yield in the analysed system.

These and other studies have shown that zeolites and LDH have many applications, especially in the environmental field, for the removal of dyes in water (Ahmed et al., 2017; Rahmani et al., 2018; Rida et al., 2013; dos Santos et al., 2017). They are considered pollutants due to their toxicity to aquatic organisms and groundwater (Muthukumar et al., 2016; Rida et al., 2013).

The objective of this study is to use mineral industry waste (processes of copper concentration and kaolin processing) as a precursor for the joint synthesis of Zeolite A-LDH, for application in dye removal.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Two types of industrial waste were used in the synthesis of Zeolite A-LDH, one from the production of copper concentrate from the Sossego mine, Carajás region, southeast of Pará state (called Rcopper); the other one was from the processing of kaolin from the Rio Capim region, northeast of the state of Pará (called Rkaolin). The other reagents, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NaOH (Sigma Aldrich) and HCl (Vetec) were of analytical grade purity.

* Corresponding author.

E-mail address: lilianeda Silva18@hotmail.com (L.N. da Silva).



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **LILIANE NOGUEIRA DA SILVA** orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA), composta pelos professores doutores Roberto de Freitas Neves (UFPA), José Roberto Zamian (UFPA), Ana Áurea Barreto Maia (UFPA), e Luís Adriano Santos do Nascimento (UFPA) após apresentação da sua tese intitulada “**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL COMO ADSORVERDOR DE CORANTES**”, emite o seguinte parecer:

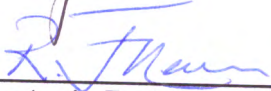
A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

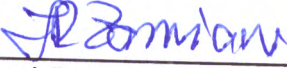
Belém, 29 de junho de 2018.



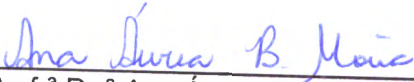
Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)



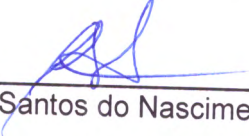
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)



Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)



Prof.ª Dr.ª Ana Áurea Barreto Maia (UFPA)



Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento (UFPA)