

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO N°510

POTENCIALIDADE ADSORVENTE DA ZEÓLITA A DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM NA REMOÇÃO DE CORANTES

Dissertação apresentada por:

LEILIANE CRISTINA CARDOSO ARAÚJO

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

BELÉM 2017

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

Araújo, Leiliane Cristina Cardoso, 1989-

Potencialidade adsorvente da zeólita A derivada de rejeito de caulim na remoção de corantes / Leiliane Cristina Cardoso Araújo. – 2017.

xiii, 85 f.: il.; 30 cm

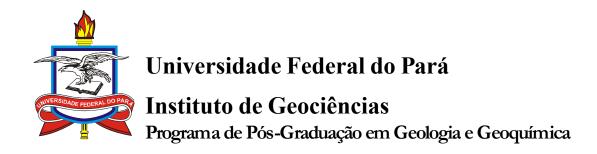
Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2017.

1. Caulim. 2. Zeolitos. 3. Corantes e tingimento. 4. Adsorção. I. Título.

CDD 22. ed. 553.61



POTENCIALIDADE ADSORVENTE DA ZEÓLITA A DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM NA REMOÇÃO DE CORANTES

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

LEILIANE CRISTINA CARDOSO ARAÚJO

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

Data de Aprovação: 18 / 10 / 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa Orientador – UFPA

Prof.^a Dr. Simone Patrícia Aranha da Paz Membro – UFPA

Ana Aurea Barreto Maia
Membro - UFPA

Dedico este trabalho primeiramente à Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia

À minha filha LETÍCIA, que embora não tivesse conhecimento disto, mas iluminou de maneira especial meus pensamentos levando-me a buscar mais conhecimentos. À minha mãe LEONICE por todo amor e carinho dedicado a mim. E a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me permitir mais essa conquista.

A minha mãe, por nunca medir esforços para que nós filhos tivéssemos acesso à educação e pudéssemos progredir por meio deste.

Ao meu companheiro Francisco pela compreensão e carinhos nos momentos de aflição e angustia.

A minha sogra Cleonice, por todo o carinho, amor, cuidado e dedicação proporcionado à minha filha nos momentos em que tive que está longe dela para realizar esse trabalho.

A amiga Liliane, pela amizade, carinho, conselho e toda a ajuda e ideias para realização deste trabalho. Você foi de suma importância para essa conquista. O meu muito obrigada de coração.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto por toda orientação, disponibilidade, paciência, conhecimentos compartilhados.

Aos meus colegas das disciplinas do mestrado de 2015, que me ajudaram durante esses anos de convivência.

A universidade Federal do Pará, pela oportunidade de adquirir conhecimento nessa etapa da minha vida.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pelo comprometimento com o ensino e com a pesquisa e por ser um exemplo a seguir em termos de qualidade e excelência.

Aos professores por todo o conhecimento compartilhado.

Aos laboratórios de Análises químicas, hidroquímica, cromatografia, microscopia eletrônica de varredura e caracterização mineral do instituto de geociências da UFPA.

Aos laboratórios de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X do programa de pós-graduação em física (PPGF), por toda a compreensão e as análises realizadas para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da Bolsa de pós-graduação.

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

RESUMO

Nos Estados do Pará e Amapá encontram-se as maiores reservas brasileiras de caulim. O processo de beneficiamento desse material gera um volume significativo de rejeito, esse é caulim que se apresenta fora das especificações para cobertura de papel e acaba se tornando um passivo ambiental, uma vez que são necessárias grandes áreas para que sejam depositados. Esse rejeito é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita que apresenta Si e Al na proporção 1:1, ideal para ser utilizado como matéria-prima na síntese de zeólitas. A zeólita A é um aluminossilicato sintético microporoso, facilmente sintetizada a partir de rejeito de caulim, tornando-se um material de baixo custo e eficaz para remover contaminantes presentes nos efluentes, como por exemplo os corantes, além de apresentar grau elevado de seletividade e outras características que a tornam excelentes adsorventes. Dentre os processos mais usados na remoção de corantes está a adsorção, pois possui diversas vantagens como: baixo custo, elevadas taxas de remoção e a possibilidade de recuperação do adsorvente. A metodologia do trabalho foi realizada em quatro etapas: 1) Síntese da zeólita A: utilizou-se como material de partida o caulim Tube Press, da empresa localizada no Rio Capim-PA, que posteriormente foi calcinado a 700°C por 2h, solução de NaOH (5 mols L⁻¹) e água destilada. Foram mantidos em um reator por 2h a 95 °C sob agitação. Após a síntese o material foi lavado até pH~7 e seco. Tanto o material de partida como os produtos foram identificados e caracterizados por DRX, MEV, DTA-TGA e análise granulométrica. 2) O estudo 26mg L⁻¹. Foram obtidos o equilíbrio, a cinética de adsorção e a termodinâmica. Os testes foram feitos em sistema de batelada e as soluções após adsorção foram analisadas em espectrofotômetro UV-Visível, utilizando-se λ = 585nm para AM e λ = 665nm para VC. 3) Regeneração da zeólita A: foi realizada com 50 ml da solução de corante na concentração 10 mg L⁻¹ e 150 mg de zeólita A. Após 24h a suspensão foi centrifugada, o sobrenadante analisado e o sólido seco e posteriormente calcinado a 650 °C por 2h perfazendo um ciclo de cinco vezes.4) Estudo de dessorção: foi realizado com 50 ml de solução de corantes AM e VC na concentração de 10 mg L⁻¹ e 150 mg de zeólita A, após a adsorção de 24h o sólido foi separado por centrifugação e posteriormente adicionado os solventes água e metanol em cinco proporções de adsorção: foi realizado com solução de corante AM e VC nas concentrações 2- obtendo o volume inicial de 50 ml e mantidos sob agitação por 24h e após analisado o sobrenadante em espectrofotômetro UV-Visível. Nos resultados do equilíbrio de adsorção percebe-se que a percentagem de adsorção diminui com o aumento da concentração, pois mais moléculas do corante são incorporadas ao adsorvente, diminuindo a área e os sítios ativos disponíveis. A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para o AM foi de 5,1 mg g⁻¹ e para o VC de 14,09 mg g⁻¹, dessa forma a capacidade de adsorção no equilíbrio foi maior para o VC comparado ao AM. O modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio do AM foi a isoterma de Sips que reúne características das isotermas de Langmuir e Freudlich, enquanto que para o corante VC o melhor modelo é o de Freudlich sugerindo que adsorção ocorre em multicamadas. A cinética de adsorção do AM e do VC ajustaram-se ao modelo de pseudo segunda-ordem. A termodinâmica de adsorção do AM nas temperaturas de 30°C a 70°C é um processo espontâneo, favorecida em temperaturas mais elevadas. A regeneração térmica da zeólita A após 5 ciclos de regeneração teve uma perda na eficiência da adsorção de AM em 7% e 3% para o VC, indicando a possibilidade de reutilização do adsorvente. A dessorção com a mistura de 50% de cada solvente apresentou os melhores resultados.

Palavras-chave: Caulim; Zeólita A; corantes; adsorção; dessorção; regeneração.

ABSTRACT

In the States of Pará and Amapá are the largest Brazilian reserves of kaolin. The process of beneficiation of this material generates a significant volume of waste, this is kaolin that is out of the specifications for paper coverage and ends up becoming an environmental liability, since large areas are required to be deposited. This reject consists mainly of the kaolinite clay that presents Si and Al in a ratio of 1: 1, ideal to be used as raw material in the synthesis of zeolites. Zeolite A is a microporous synthetic aluminosilicate, easily synthesized from kaolin waste, making it a low cost and effective material to remove contaminants present in the effluents, such as dyes, besides having a high degree of selectivity and other characteristics that make it an excellent adsorbent. Among the most used processes in the dye removal is the adsorption, because it has several advantages such as: low cost, high removal rates and the possibility of adsorbent recovery. The work methodology was carried out in four stages: 1) Zeolite A synthesis: the Tube Press kaolin was used as starting material from the company located in the Capim-PA River, which was subsequently calcined at 700 ° C for 2h, solution of NaOH (5 mols L-1) and distilled water. They were kept in a reactor for 2 h at 95 ° C under stirring. After the synthesis the material was washed to pH = 7 and dried. Both the starting material and the products were identified and characterized by DRX, MEV, DTA-TGA and granulometric analysis. 2) The adsorption study was performed with AM and VC dye solution at concentrations of 2-26mg L-1. The equilibrium, adsorption kinetics and thermodynamics were obtained. The tests were done in a batch system and the solutions after adsorption were analyzed in UV-Visible spectrophotometer, using $\lambda = 585$ nm for AM and $\lambda = 665$ nm for VC. 3) Zeolite A regeneration was performed with 50 ml of the dye solution in the concentration 10 mg L -1 and 150 mg zeolite A. After 24 h the suspension was centrifuged, the supernatant analyzed and the solid dried and then calcined at 650 °C for 2 h to a five-fold cycle. 4) Desorption study: 50 ml of AM and VC dye solution at 10 mg L⁻¹ and 150 mg zeolite A, after adsorption of 24 h the solid was separated by centrifugation and the water and methanol solvents were subsequently added in five proportions to give the initial volume of 50 ml and kept under stirring for 24 hours and after analysis of the supernatant in UV-Visible spectrophotometer. In the results of the adsorption equilibrium, the percentage of adsorption decreases with increasing concentration, as more dye molecules are incorporated into the adsorbent, reducing the area and the available active sites. The maximum adsorption capacity at equilibrium for MA was 5.1 mg g⁻¹ and for the CV of 14.09 mg g⁻¹, in this way the equilibrium adsorption capacity was higher for the CV as compared to the MA. The mathematical model that best fit the experimental data of AM equilibrium was the Sips isotherm that combines characteristics of the Langmuir and Freudlich isotherms, whereas for the VC dye the best model is that of Freudlich suggesting that adsorption occurs in multilayers. The adsorption kinetics of AM and VC were adjusted to the pseudo second order model. The thermodynamics of adsorption of AM at temperatures of 30 °C to 70 °C is a spontaneous process, favored at higher temperatures. The thermal regeneration of zeolite A after 5 cycles of regeneration had a loss in the efficiency of the AM adsorption in 7% and 3% for the CV, indicating the possibility of reuse of the adsorbent. Desorption with the 50% mixture of each solvent showed the best results.

Keywords: Kaolin; Zeolite A; dyes; adsorption; desorption; regeneration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estrutura da caulinita (Rocha Junior, 2015)
Figura 2 - Estrutura da cela unitária da caulinita (Rocha Junior, 2015)5
Figura 3 - Tetraedro com átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices (Luz,
1995)9
Figura 4- Formação de várias zeólita (SOD = Sodalita; LTA= Laumontita e FAU =
Faujasita.) Com canais de tamanhos diferentes (Miranda, 2011)
Figura 5 - Unidades de Construção: (a) Unidades Secundários de Construção (b) Grupos
Poliedros (Maia, 2007 e Breck, 1974)
Figura 6- Evolução da ordem da mistura reacional, primeira fase amorfa (a), segunda fase
amorfa mais organizada (b) produtos cristalinos (c) (Cundy e Cox, 2005)13
Figura 7 - Representação da estrutura da Zeólita A (Bieseki, 2012)15
Figura 8- unidade, canal e poro da zeólita A (Santos, 2015)
Figura 9- Azul de Metileno, (a) forma estrutura (Li et al, 2015) (b) forma espacial (Oliveira,
2012)
Figura 10- Violeta Crista, (a) forma estrutura (b) forma espacial
Figura 11- Classificação das isotermas de adsorção de dados experimentais (McCabe et al.,
2001)23
Figura 12- tipos de isotermas de adsorção (Sing et al. 1985 e Rocha Junior, 2015)24
Figura 13- Esquema do sistema utilizado na síntese (Adaptado de Santos, 2011)32
Figura 14- Sistema de batelada utilizado no ensaio.
Figura 15- Difratograma do rejeito do beneficiamento do caulim (caulim tube press)41
Figura 16 - Difração de Raios-X do Caulim calcinado a 700°C/2h (Metacaulim)
Figura 17 - Analise granulométrica do caulim tube press
Figura 18 - Analise granulométrica do caulim calcinado (metacaulim)
Figura 19 - Analise térmica do caulim
Figura 20- Morfologia do caulim a) cristais de caulinita b) aglomerados de cristais na forma
de "booklets".
Figura 21– Morfologia apresentada pelo Metacaulim é similar a apresentada pelos cristais de
caulinita
Figura 22- Zeólita sintetizada em sistema dinâmico por 2h. Notar os principais picos da
zeólita A (ZA) e um pico da sodalita (SD).

Figura 23- Analise granulometria da zeólita sintetizada
Figura 24- Análise termogravimétrica e Termodiferencial da zeólita sintetizada
Figura 25- Zeólitas sintetizada por 2hs em sistema dinâmico (a), (b) e (c); zeólita A
sintetizada por Santos (2011) nas mesmas condições (d)
Figura 26- Ponto de Carga Zero da Zeólita A
Figura 27 - Equilíbrio de adsorção e percentagem de adsorção do AM (com massa de ZA = 10
mg, concentrações de AM = 2-16 mg L^{-1} , pH=7 e T± 25)
Figura 28- Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do AM54
Figura 29- Zeólita A após a adsorção do corante azul de metileno apresenta superfície rugosa,
diferente da observada antes da adsorção55
Figura 30- Influência da massa na adsorção do AM
Figura 31- Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A
Figura 32- Influência da temperatura na adsorção do corante AM a) concentração de 4 a 14
mg $L^{\text{-1}}$; b) concentração de 16 a 26 mg $L^{\text{-1}}$ e c) concentração de 4 a 26 mg $L^{\text{-1}}$ 59
Figura 33- Efeito do pH na adsorção do AM (conc. Inicial = 10 mg L^{-1} ; Adsorvente = 0.01
g/10 ml; tempo de contato = 200 min)
Figura 34- Equilíbrio de adsorção e percentagem de adsorção do AM (com massa de
ZA=10mg, concentrações de AM= 2-16 mg L^{-1} , pH=7 e T± 25)
Figura 35- Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do VC62
Figura 36- Zeólita A após a adsorção do corante violeta cristal. Notar a superfície levemente
rugosa após a adsorção.
Figura 37 - Influência da massa na adsorção do VC
Figura 38 - Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela zeólita A
Figura 39 -Influencia da temperatura na adsorção do corante Violeta Cristal
Figura 40- Efeito do pH na adsorção do VC (conc. Inicial = 10 mg L^{-1} ; Adsorvente = 0.01
g/10 ml))
Figura 41- Analise térmica do corante AM em diferentes temperaturas
Figura 42 - Analise térmica corante AM e VC em 650°C por 2h
Figura 43 - ciclos de regeneração térmica do AM
Figura 44 - ciclos de regeneração térmica do VC

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Grupos Estruturais das zeólitas 11
Tabela 2 - Características dos poros de algumas zeólitas
Tabela 3- composição química e perda ao fogo do resíduo do caulim (%)
Tabela 4 - Composição química (%) da zeólita sintetizada a partir do rejeito de caulim em
sistema dinâmico
Tabela 5-Valores do comprimento de onda para os corantes estudados. 52
Tabela 6- Parâmetros dos modelos de isotermas aplicados ao equilíbrio de adsorção do AM
54
Tabela 7- Influência da massa de zeólita A na adsorção do corante AM
Tabela 8 – Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A56
Tabela 9- Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante azul de metileno 58
Tabela 10- Parâmetros dos modelos de isotermas aplicados ao equilíbrio de adsorção do VC
63
Tabela 11- Influência da massa de zeólita A na adsorção do corante VC
Tabela 12 – Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela zeólita A65
Tabela 13- Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante Violeta Cristal 66
Tabela 14 -Dessorção dos corantes AM e VC
Tabela 15 – Referências de regeneração térmica.

SUMÁRIO

DEDICATORIA	ERRO! INDICADOR NAO DEFINIDO.
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CAULIM	4
3.1.1 ESTRUTURA	5
3.1.2 REJEITOS DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM	7
3.1.3 METACAULIM	7
3.2 ZEÓLITAS	8
3.2.1 DEFINIÇÃO E ESTRUTURA	9
3.2.2 PROCESSO DE SÍNTESE	12
3.3 ZEÓLITA A	14
3.4 CORANTES	17
3.4.1 AZUL DE METILENO	18
3.4.2 VIOLETA CRISTAL	19
3.4.3 Consequências do descarte de corantes	20
3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO	21
3.5.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	22
3.5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	23
3.5.2.1 ISOTERMA DE LANGMUIR	25
3.5.2.2 Isoterma de Freundlich	25

3.5.2.3 ISOTERMA DE SIPS	26
3.5.2.4 ISOTERMA DE REDLICH-PERTERSON	26
3.5.2.5 ISOTERMA DE TOTH	27
3.5.3 MODELOS CINÉTICOS	27
3.5.3.1 MODELO PSEUDO PRIMEIRA ORDEM	28
3.5.3.2 MODELO PSEUDO SEGUNDA ORDEM	29
3.5.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAIS DE PARTIDA	31
4.2 PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEOLITA A	31
4.3 ESTUDO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	32
4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO	33
4.4.1 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS	34
4.4.2 INFLUÊNCIA DA MASSA DE ADSORVENTE NA ADSORÇÃO DE CORANTE	35
4.4.3 ESTUDO CINÉTICO	35
4.4.4 ESTUDO TERMODINÂMICO	36
4.4.5 REGENERAÇÃO TÉRMICA DA ZEÓLITA A	37
4.4.6 DESSORÇÃO DA ZEÓLITA A	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	38
4.5.1 Análise Granulométrica	38
4.5.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	38
4.5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	39
4.5.4 ANÁLISE TERMODIFERENCIAL E TEMOGRAVIMÉTRICA (DTA-TGA)	39
4.5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	39
4.5.6 ANÁLISE COLORIMÉTRICA DO CORANTE EM SOLUÇÃO	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM	41
5.1.1 DADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS – X DO CAULIM E METACAULIM	41
5.1.2 DADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CAULIM	42
5.1.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO CAULIM E METACAULIM	43

5.1.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) DO CAULIM	44
5.1.5 MICROMORFOLOGIA E ASPECTOS TEXTURAIS DO CAULIM E DO METACAULIM	45
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A	46
5.2.1 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X DA ZEÓLITA A	46
5.2.2. ANÁLISE QUÍMICA DA ZEÓLITA A	47
5.2.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA ZEÓLITA A	48
5.2.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) DA ZEÓLITA A	48
5.2.5 MICROMORFOLOGIA E ASPECTOS TEXTURAIS DA ZEÓLITA A	49
5.2.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) DA ZEÓLITA A	50
5.3 ADSORÇÃO	51
5.3.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	52
5.3.1.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	53
5.3.1. 2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	55
5.3.1. 3 INFLUÊNCIA DA MASSA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	55
5.3.1.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	56
5.3.1. 5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	57
5.3.1.6 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	59
5.3.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO VIOLETA CRISTAL	60
5.3.2.1 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO VIOLETA CRISTAL	61
5.3.2. 2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ADSORÇÃO DO VIOLETA CRISTAL	63
5.3.2. 3 INFLUÊNCIA DA MASSA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL	63
5.3.2. 4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL	65
5.3.2. 5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL	66
5.3.2.6 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO VIOLETA CRISTAL	67
5.4 DESSORÇÃO	68
5. 5 REGENERAÇÃO TÉRMICA DA ZEÓLITA A	
6. CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações atuais são os problemas ambientais relacionadas com a geração de resíduos, que são descartados pelos mais diversos segmentos industriais e que precisam de uma destinação adequada, principalmente pelo rigor das legislações. Uma das políticas de preservação ambiental crescente é reciclar e/ou reutilizar os resíduos industriais para a produção de novos produtos e subprodutos, agregando-lhe valor e outra utilidade (Santos, 2011).

O estado do Pará possui duas empresas que fazem o beneficiamento do caulim para cobertura de papel, são elas a Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). É justamente nos estados do Pará e Amapá onde se encontram as maiores reservas brasileiras de caulim. Entretanto, o processo de beneficiamento desse material gera um volume significativo de resíduos. Na verdade, o rejeito é caulim que é rejeitado, pois se apresenta fora das especificações para ser utilizado na cobertura de papel.

Esse material que é rejeitado pelas indústrias, acaba se tornando um passivo ambiental, uma vez que são necessárias grandes áreas para que sejam depositados. Isso provoca desmatamento para a construção de lagoas ou bacias de sedimentação, o que ocupa grandes áreas, muitas vezes, maiores do que a própria indústria de beneficiamento.

Este rejeito é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita que apresenta Si e Al na proporção 1:1, ideal para ser utilizado como matéria-prima na síntese de zeólitas. Vários trabalhos (Flores & Neves 1997, Flores 2000, Barata & Dal Molin 2002, Lima 2004, Lima 2006, Angélica 2006, Martelli 2006, Barata 2007, Maia 2007, Maia et al. 2007, 2008, Moraes 2008, Paz, et al. 2010, Serra 2010, Rodrigues 2010, Moraes 2010, Menezes 2011, Santos 2011, Silva 2013, Santos 2015, Rocha Junior, 2015) vêm sendo desenvolvidos com o intuito de demostrar o potencial do reuso deste material para a produção de materiais porosos e microporosos como as zeólitas.

A zeólita A é um aluminossilicato sintético, microporoso, que pode e vem sendo sintetizado a partir rejeito de caulim por ser uma fonte de baixo custo de silício e alumínio. A zeólita A, por se sintética, apresenta poucas impurezas, é bastante seletiva, possui alta estabilidade, elevado grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, sendo excelentes adsorventes.

Por um lado, existem diversos segmentos industriais que precisam de adsorventes mais econômicos e eficazes, para remover, por exemplo, os contaminantes presentes nos seus efluentes industriais, como por exemplo, os corantes.

A remoção de cor de efluentes torna-se ambientalmente importante porque, mesmo uma pequena quantidade de corante em água pode ser visível e altamente tóxica para a vida aquática devido à presença de metais e cloreto. Essas substâncias afetam os processos bióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, consequentemente, reduzindo a atividade fotossintética (Chiou, Ho, Li, 2004; Srinivasan & Viraraghavan, 2010). Alguns desses metais são carcinogênicos e mutagênicos e podem interferir em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária municipal (Sá, 2013).

Devido à baixa biodegradabilidade dos corantes, os processos convencionais de tratamento de efluentes não são muito eficazes. Entretanto, existem vários métodos de tratamento deste tipo de efluente, que envolvem processos físico-químicos, químicos e biológicos (Moura, 2016). Dentre eles, estão processos oxidativos avançados, biodegradação, fitoquímica, degradação química, eletrofloculação, coagulação, osmose reversa, precipitação e adsorção, entre outros. Dentre os processos mais usados está a adsorção, pois possui muitas vantagens, em comparação aos outros métodos. Dentre elas podemos citar: baixo custo, devido à simplicidade de operação, elevadas taxas de remoção e, em alguns casos, a possibilidade de recuperação do adsorvente, por ser um método não destrutivo (Moura, 2016).

Buscou-se neste trabalho estudar o potencial adsortivo da zeólita A sintética a partir de rejeito de caulim em soluções dos corantes azul de metileno e violeta cristal.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial da zeólita A, sintetizada a partir do rejeito de caulim, na remoção de corantes através de processos de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção da Zeólita A na remoção dos corantes azul de metileno e Violeta Cristal
- ✓ Estudar a cinética de adsorção dos corantes pelas zeólita A
- ✓ Avaliar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na adsorção dos corantes como: A variação de energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS)
- ✓ Estudar a regeneração da zeólita por processo térmico, após a adsorção dos corantes Azul de metileno e Violeta Cristal.
- ✓ Verificar a dessorção dos corantes na zeólita A através de solventes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAULIM

O caulim é formado a partir de alterações promovidas pelo intemperismo químico de rochas principalmente feldspáticas. A presença de alguns minerais ricos em ferro pode dar uma coloração rosa aos depósitos de caulim. Esta rocha, na região amazônica, é constituída principalmente por minerais do grupo caulinita (diquita, nacrita e haloisita) apresentando outros componentes como quartzo, mica, feldspato, óxido de ferro, alumínio e titânio (Luz & Damasceno 1994, Carneiro 2003, Murray & Keller 1993).

A estequiometria do caulim se aproxima de Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O. O seu principal constituinte é a caulinita, cuja célula unitária apresenta a formulação de Al₂Si₂O₅(OH)₄, mostrando uma composição química teórica de 39,8 % de Al₂O₃, 46,3 % de SiO₂ e 13,9 % de H₂O (Grin 1968). Algumas propriedades físicas e químicas do caulim dependem da origem e do método de beneficiamento do minério, essas características irão determinar, em certos casos, a sua utilização para diversos ramos industriais, como: cerâmica, papel, tintas, catálise, plásticos e outros (Murray & Keller 1993).

É necessário esclarecer que o termo caulim é comumente utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento.

De acordo com Maia (2011) as principais aplicações do caulim atualmente são: a) agentes de enchimento (*filler*), no preparo de papel; b) agente de cobertura (*coating*) para papel e c) na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, adsorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (Silva 2001).

Os caulins e seus rejeitos vêm sendo utilizados em sínteses de materiais, em especial nos processos de síntese de zeólitas, como zeólita X (Akolekar, 1997), mordenita (Rodrigues, 1984), zeólita A (Maia, 2007), Zeólita A e sodalita (Maia, 2011), zeólita A (Santos, 2011), sodalita (Silva, 3013) e Faujasita (Rocha Júnior, 2015).

3.1.1 Estrutura

A caulinita é um argilomineral formado pelo empilhamento regular de camadas tipo 1:1 (T-O). A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada por uma camada (folhas) de sílica tetraédrica (T) de óxido de silício (SiO₄) e uma camada de alumina octaédrica (O) de hidróxido de alumínio Al(OH)₃ (MONTE *et al.*, 2003). Essas folhas são ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, compartilhando as duas folhas por força de Van der Waals (Souza Santos, 1989) Figura 1.

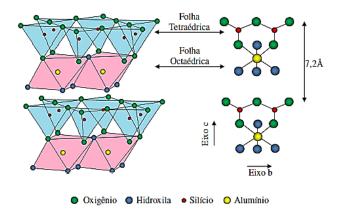


Figura 1- Representação da estrutura da caulinita (Rocha Junior, 2015)

De acordo com Santos (1992) e Gomes (1986) nas ligações da folha octaédrica os íons alumínio ocupam 2/3 das posições octaédricas, para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. A cela unitária é composta por seis centros octaédricos e quatro centros tetraédricos Figura 2. Na folha octaédrica, somente quatro dos seis centros são ocupados, por isso a caulinita é dita dioctaédrica (Bergaya et al. 2006).

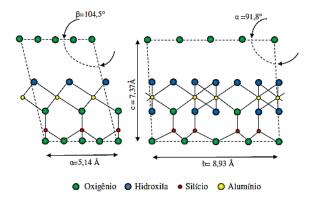


Figura 2 – Representação da estrutura da cela unitária da caulinita (Rocha Junior, 2015)

A distância entre duas camadas 1:1 é entre 7-7,15Å de acordo com a difração de raio-X indicada pelo plano basal (001) (Bergaya et al. 2006, Gomes 1986 e Souza Santos 1989). Em média um cristal de caulinita pode ser encontrado entre 40 e 50 camadas estruturais (Gomes 1986, Souza Santos 1989). A ligação entre as camadas adjacentes é feita por ligações de hidrogênio entre átomos O⁻² e grupos de OH⁻ de planos atômicos justapostos. A energia de ligação entre estas camadas é variável dentro do grupo do caulim, porém para todas as espécies, entre 500 °C e 700 °C todos os OH são eliminados (Gomes 1986) ocorrendo o colapso da estrutura da caulinita.

A fraca ligação entre as camadas proporciona ao mineral um caráter placoso de fácil clivagem que é paralela aos planos basais e contínua, na direção "a" e "b", sendo empilhadas uma sobre as outra na direção "c" (Grim 1953). Dessa forma é gerada sua forma morfológica lamelar, característica da maioria dos argilominerais (Santos, 1992).

No microscópio eletrônico de varredura é possível observar que as caulinitas ocorrem em uma variedade de formas, variando a partir de pequenas placas pseudo-hexagonais desorientadas, passando por pequenas pilhas de placas, para largas pilhas de espiral de placas, sendo elas individuais e tendo um contorno irregular (Bristow 1987).

De acordo com Mestdagh (1980), Fysh et al. (1983), Brindley (1986), Murray (1986), Petit & Decarreau (1990), Meunier (2001) e Carneiro (2003) a caulinita pode apresentar uma elevada, média e alta ordem estrutural ao longo do eixo "b" da estrutura triclínica (ou monoclínica). Pode ocorrer uma substituição no sítio do alumínio, normalmente pelo Fe^{+3,+2}, sendo baixo o teor de substituintes isomórficos. A caulinita é considerada eletricamente neutra, sua ordem estrutural e os teores de Fe^{+3,+2} dependem diretamente do processo de formação desse mineral (Santos, 2011 e Silva, 2013). Quando a caulinita apresenta elevado grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição são chamadas indevidamente de "bem cristalizadas" ou "mal-cristalizadas", respectivamente.

Conforme Toledo *et al.*, (2003), Santos (2011) e Silva (2013) quando a caulinita apresenta um elevado grau de ordem no eixo "**b**" ela mostra no difratograma reflexões agudas e nítidas da caulinita "bem cristalizada": 020 (4,45Å), 110 (4,35Å), 111 (4,17Å), 111 (4,12Å) e 021 (3,837Å) são menos intensas do que as reflexões basais 001 (7,15Å) e 002 (3,566Å). Essas reflexões menos intensas se "fundem" na banda difusa de formato triangular 020, 110 (4,45Å-4,422Å) que ocorre no intervalo $20^{\circ} < 2\theta < 30^{\circ}$ na caulinita "mal-cristalizada". Estas diferenças também podem ser analisadas pela boa resolução dos dois "triplets" ("trincas de picos"): (2,553Å; 2,521Å; 2,486Å) e (2,374Å; 2,331Å; 2,284Å) nas caulinitas "bem

cristalizadas", enquanto que na "mal-cristalizada" têm-se apenas dois "dublets" (pares de picos): (2,55Å; 2,50Å) e (2,375Å; 2,325Å) (Toledo *et al.*, 2003).

3.1.2 Rejeitos do beneficiamento do caulim

O caulim é considerado um dos minerais industriais mais importantes, com aplicações em diversos setores industriais, um deles considerado um dos mais importantes é o beneficiamento para cobertura de papel, o qual é responsável por gerar um grande volume de rejeito.

No beneficiamento do caulim para produção e enchimento de papel de acordo com Maia (2011), Santos (2011) e Silva (2013) são gerados dois rejeitos principais: o primeiro é gerado na etapa de "desareamento", constituído basicamente por partículas de quartzo, sendo reposto no mesmo local da lavra; o segundo, mais volumoso, correspondendo em torno de 26% da produção é proveniente das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita, o qual é armazenado em grandes lagoas de sedimentação em forma de solução aquosa. Rocha Junior (2015), por sua vez, diz que são três os rejeitos, sendo os dois já citados e um terceiro rico em ferro denominado de caulim *Flint* ou duro que é parcialmente aproveitado, cerca de 15%, misturando-o com o material mais puro, chamado de caulim *soft*.

Essa grande quantidade de rejeito gera um passivo ambiental, pois necessita de grandes áreas para construção de bacias de sedimentação onde são depositados, ocasionando desmatamento de grandes áreas, além do que essas bacias chegam a apresentar dimensões maiores do que a própria indústria de beneficiamento.

Esses rejeitos não possuem as características químicas, físicas e mineralogias apropriadas para o processo industrial.

3.1.3 Metacaulim

Metacaulim ou metacaulinita é um dos produtos das transformações que a caulinita sofre quando é submetida a elevadas temperaturas. Esta transformação ocorre, teoricamente, à cerca de 550°C através de uma reação endotérmica em que ocorre a perda de hidroxilas na forma de vapor, processo conhecido como desidroxilação (Maia, 2007) como representado na equação (1) que segue:

$$\begin{array}{c} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 & \underline{\Delta} & \text{Al}_2\text{O}_32\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O vapor} \\ \textbf{Caulim} & \textbf{metacaulim} \end{array} \tag{1}$$

Quando se aquece até 200°C a caulinita, ocorre a eliminação da água fisicamente adsorvida ou fisiosorvida da superfície. No intervalo de 450-600°C as hidroxilas são liberadas na forma de vapor ocorrendo um colapso da estrutura original, transformando-se numa estrutura não cristalina conhecida como metacaulim (Carneiro 2003, Maia 2007 e Silva 2013). Dessa forma são necessárias outras técnicas para a sua caracterização como: espectroscopia vibracional na região do infravermelho (EIV), flourescência de raios-X (FRX), função de distribuição radial (FDR), espectroscopia de RMN.

De acordo com Helle-Kallai (2006) e Silva (2013) na análise de espectroscopia de RMN de estado sólido o metacaulim durante o aquecimento sofre mudanças, pois quando a temperatura aumenta, o número de coordenação do alumínio reduz de 6 para 5 e 4. Em altas temperaturas quando novas fases começam a cristalizar o Al^{VI} reaparece e alguns Al^{IV} permanecem. A reatividade do metacaulim diminui com o aumento do alumínio hexacoordenado, dessa forma a reatividade do metacaulim torna-se máxima quando a quantidade de Al^{VI} é mínimo.

Como a estrutura das zeólitas é formada por tetraedros de Si e Al, amostras com alto teor de Al^(IV) se tornam altamente reativas na síntese de materiais microporosos como as zeólitas (Maia, 2011).

3.2 ZEÓLITAS

O termo Zeólita vem do grego, *zeo* = ferver e *lithos* = pedra, "pedra que ferve". Foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, pelo mineralogista sueco Baron Axel Fredrik Cronstedt. Essa classe de minerais recebeu essa denominação, pois quando aquecidas observou-se a eliminação de vapor de água adsorvida nos microporos do mineral que hoje é conhecido como estilbita (Chaves, 2010).

Way em 1985 descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia e Breck (1974) constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (Luz, 1995). Antes disso, as zeólitas foram essencialmente utilizadas pela beleza de seus cristais no ramo da joalheria (Maia, 2007).

Em 1925, Weilgel e Steinhof constataram uma das principais características das zeólitas, a seletividade, observando que a chabazita adsorvia as moléculas menores e rejeitava

as maiores. A partir de então as pesquisas e estudos sobre as propriedades e aplicações desse material intensificaram, principalmente nas décadas de 40 e 50 sendo utilizadas em processos industriais.

As zeólitas podem ser encontradas naturalmente ou podem ser sintetizadas em laboratório. Quando sintetizadas se dividem em dois grupos: a) um grupo que tenta imitar as condições naturais de formação, sintetizadas equivalentes minerais e b) outro grupo que produz zeólitas que não são encontradas naturalmente, porém como possuem estrutura interna ordenada são consideradas substâncias cristalinas (Maia, 2007).

As zeólitas naturais são encontradas preenchendo amígdalas e cavidades em rochas vulcânicas básicas, como minerais acessórios em rochas ígneas e ocorrem como alteração de aluminossilicatos, tais como feldspatos e feldspatóides. Em rochas sedimentares as zeólitas ocorrem como minerais autigênicos (Resende & Monte, 2005).

Rezende & Angélica (1997) estudaram as principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil com destaque para zeólitas da Formação Corda - Bacia do Parnaíba (MA/TO), Analcima na Formação Adamantina-Bacia do Paraná (SP) e Heulandita na Formação Botucatu-Bacia do Paraná (MS). Até o momento no Brasil não se tem conhecimento de depósitos ou minas de zeólitas, existindo apenas ocorrências sem volume de lavra.

3.2.1 Definição e estrutura

Zeólitas são aluminiossilicatos hidratados de forma tridimensionais de tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co e etc.), que são as unidades básicas de construção (Figura 3), ligados por átomos de oxigênio nos vértices, Luz (1995).

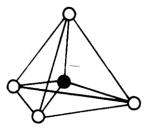


Figura 3 - Tetraedro com átomo de Si no centro e átomos de oxigênio nos vértices (Luz, 1995)

Nessa configuração ocorre um desequilíbrio de cargas negativas dos tetraedros de AlO₄ e SiO₄ que são compensadas por cátions intersticiais (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Ba²⁺) formando

poliedros e estruturas abertas, com canais de variados tamanhos por onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento (Figura 4), permitindo a troca iônica e hidratação reversível (Dana, 1981). Podem entrar ou sair do espaço intracristalino moléculas com dimensões inferiores ao diâmetro da zeólita que está sendo utilizada (Luz, 1995).

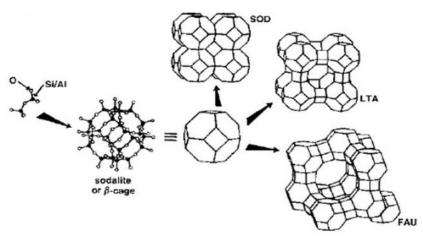


Figura 4- Formação de várias zeólita (SOD = Sodalita; LTA= Laumontita e FAU = Faujasita.) Com canais de tamanhos diferentes (Miranda, 2011).

Toda estrutura cristalina apresenta uma estrutura básica formadora denominada de cela unitária, a fórmula geral das zeólita é definida por Luz (1995), como: $M_{x/n}$ [(AlO₂)_x (SiO₂)_y].mH₂O, onde M é o cátion de valência n, m é número de moléculas de águas e (x+y) número de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura da zeólita a razão x/y pode variar entre 1 e 5, x+y é o número de tetraedros por cela unitária, já os valores entre colchete apresenta a composição estrutural da cela unitária (Santos, 2015).

Breck (1974) classificou a estrutura das zeólitas em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (*SBU*'s). As *SBU*'s correspondem as estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais, são classificadas em 7 grupos, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Grupos Estruturais das zeólitas

Grupo	Unidade de construção secundária (SBU's)	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, philipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 – 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, Stibita

Fonte: Breck 1974, Luz 1995.

Quando as USC se agrupam para formar poliedros, cavidades, a estrutura zeolítica também possui sua classificação, tal como: α- cavidade, β- cavidade ou cavidade sodalita, γ-cavidade ou cavidade gmelina e a ε- cavidade ou cavidade cancrinita (Figura 5). As denominações sodalita, gmelina e cancrita referem-se às primeiras zeólitas conhecidas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades (Maia, 2007).

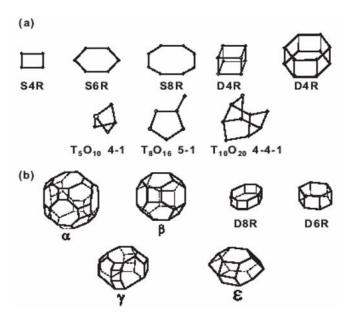


Figura 5 - Unidades de Construção: (a) Unidades Secundários de Construção (b) Grupos Poliedros (Maia, 2007 e Breck, 1974)

As estruturas das zeólitas podem apresentar porosidade regular de dimensões, com aberturas dos poros variando de 3 a 10 Å (Luz, 1995), dependendo do tipo de cátion de compensação. De acordo com o tamanho de suas cavidades as zeólitas podem ser

classificadas como: cavidade extragrande (θ >9Å), cavidade grande (6Å< θ <9Å), de cavidade média (5Å< θ <6Å) e de cavidade pequena (3Å< θ <5Å) (Antunes, 2012), dependendo do acesso ao interior dos mesmos que ocorre por anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, denominando-as como material microporoso, pois fazem parte da família das peneiras moleculares. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: pequenos (< 4 Å), médios (4 - 6 Å), grandes (6 - 8 Å), ou supergrandes (> 8 Å), conforme exemplificado na Tabela 2 (Luna & Schuchardt, 2001).

Tabela 2 - Características dos poros de algumas zeólitas

Tamanho do	Diâmetro	Nome	Símbolo	Dimensionalidade
microporo	do poro (Å)	Comum	estrutural	
			(IUPAC)	
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3
	~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1
	12,1	VPI-5	VFI	1
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	3
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1

Fonte: Adaptado de Luna e Schuchardt, 2001.

3.2.2 Processo de síntese

A síntese de zeólita é um processo hidrotérmico onde todas as variáveis envolvidas desempenham um papel de maior ou menor grau para a produção de fases zeolíticas puras, síntese de alta eficiência. As zeólitas são sintetizadas, a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura de 25 a 300°C e pressão prédeterminadas.

Desta forma, com a variação da composição da solução e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (Luz, 1995). As variáveis que afetam a síntese dos materiais zeolíticos são: fontes de Si e Al,

concentração de OH, meio reacional (água), natureza e fonte dos cátions de compensação, pressão, temperatura, pH e tempo.

Segundo Cundy & Cox (2005), Chaves (2010) e Maia (2011) uma síntese característica de zeólita, ocorre em cinco etapas: (1) A mistura de um reagente amorfo, contendo íons formadores de estrutura (como Si, Al, P, Ga, Zn, etc.), em meio básico resultando 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 (Figura 6). Existe evidencia 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).

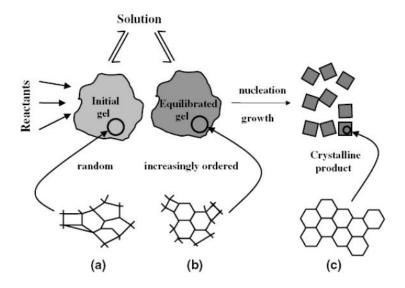


Figura 6- Evolução da ordem da mistura reacional, primeira fase amorfa (a), segunda fase amorfa mais organizada (b) produtos cristalinos (c) (Cundy e Cox, 2005).

Grande parte das zeólitas são formadas a partir da série sodalita (tais como A, X, Y, etc.). Dessa forma, o método mais apropriado para a síntese é através da transformação hidrotermal da caulinita em solução concentrada de NaOH. Nesse processo de síntese a caulinita passa por duas etapas: primeiro a caulinita é tratada, ou por meio térmico ou por meio mecânico, para resultar na metacaulinita. Na segunda etapa, a metacaulinita é reagida com a 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 (Breck 1974, Kim *et al.* 2000, Alkan *et al.* 2005, Saldanha 2006, Maia *et al.* 2007, Mignoni *et al.* 2008, Muzzi *et al.* 2008).

As zeólitas sintéticas apresentam estruturas metaestáveis que podem, em determinadas condições, ser transformadas em outro tipo de zeólita, termodinamicamente mais estável. A zeólita A é uma fase metaestável que com o tempo tende a se transformar em hidroxisodalita que, segundo Strohmaier (2010), depende da concentração de hidróxido na transformação da fase metaestável para a mais densa. Em muitos casos, a fase metaestável é o alvo da síntese e a mesma cristaliza primeiro. Dessa forma, é importante determinar o nível correto do íon hidróxido para que a fase que se deseja possa ser recuperada, antes que a outra, mais estável inicie sua formação (Maia, 2011).

3.3 ZEÓLITA A

A zeólita A é uma estrutura cristalina que não possui equivalente mineral na natureza sendo sintetizada pela primeira vez por Milton e Breck em 1956. Foi sintetizada na forma sódica com relação mínima de Si/Al, ou seja, igual a um e fórmula química de Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.27H₂O (Santos, 2015). Foi classificada segundo a IUPAC por LTA (Linde Type A) e por ser sintetizada na forma sódica é conhecida também por zeólita NaA.

A zeólita apresenta estrutura formada pela união de octaedros truncados de 24 tetraedros (cavidade β ou sodalita), por arranjos cúbicos simples de oito tetraedros (Figura 7). Esta organização estrutural de acordo com Gianetto *et al.*, (2000) e Bieseki (2012) origina uma supercavidade α com diâmetro interno de 11,4 Å cortada por canais tridimensionais que podem conectar-se através de poros delimitados por 8 oxigênios de abertura livre de 4,2 Å ou aberturas de diâmetro 2,2 Å formados por seis átomos de oxigênio originados de conexões alternadas de cavidade β (sodalita) e cavidade α. O diâmetro desses canais é fator determinante para a entrada moléculas, podendo variar a partir do cátion de compensação adsorvido.

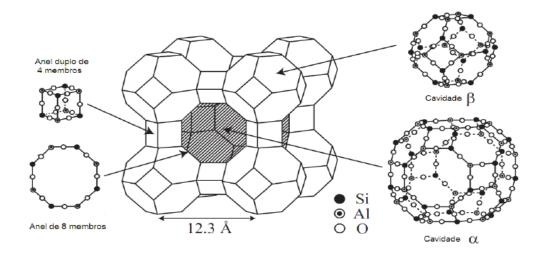


Figura 7- Representação da estrutura da Zeólita A (Bieseki, 2012)

Na Figura 8 é possível observar em destaque a unidade formadora, o canal e o poro na estrutura final da zeólita A.

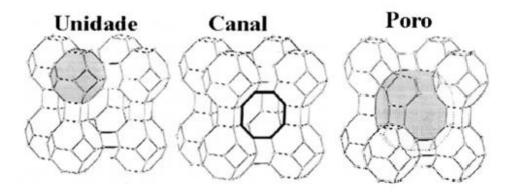


Figura 8- unidade, canal e poro da zeólita A (Santos, 2015)

A posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica pode variar o diâmetro efetivo do poro dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K⁺), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na⁺), a abertura é de aproximadamente 4Å e tem-se a zeólita 4A e se for compensada pelo cálcio (Ca⁺²) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos e adsorventes (Melo, 2009).

Por apresentar poros de tamanho efetivo a zeólita A, tornou-se de grande importância para os mais diversos ramos da indústria tais como catalisador nas indústrias de petróleo e química, trocador iônico e peneira molecular, como um eficiente agente de amolecimento de água, na formulação de detergente e na remoção de água na secagem de gás refrigerante

(MAIA, 2007), adsorção de íons amônio, gás carbônico, H₂O e na agricultura na adsorção de nitrato de amônia ou na lixiviação de cátions trocáveis (Santos, 2015).

Várias pesquisas utilizam o caulim in natura ou calcinado ou o metacaulim como material de partida para síntese da zeólita A, por ser um material de baixo custo e apresentar ótima fonte de silício e alumínio que são essenciais para a formação da mesma. Porém, existem pesquisas que realizam essa síntese com hidrogel de acordo com os manuais da IZA (The International zeolite Association).

O que varia no processo de síntese da zeolita A é o material de partida que influenciará na massa a ser utilizada, no tempo e temperatura como pode ser observado nos trabalhos de:

- Breck (1974) utilizou caulim calcinado e solução de 10% em peso de NaOH a 100°C.
- Rocha *et al.* (1991) sintetizaram zeólita A partindo-se de caulim, pela calcinação desse caulim nas temperaturas 550, 600, 700, 800 e 900 °C por 1 h. Essas amostras foram reagidas com uma solução de NaOH (5M) e aquecidas em autoclave a 90 °C em vários tempos: 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos. Através de DRX e RMN, verificou-se que zeólita A inicia sua cristalização a partir do tempo de 120 min.
- Gualtiere *et al.* (1997) realizaram a síntese da zeólita A de Na a partir de um caulim, constituído por caulinita de alto grau de ordem estrutural, que foi aquecido nas temperaturas de 600 e 800 °C.
- Maia (2007) produziu zeólita A a partir de metacaulim, na síntese apresentou composição molar de 1,26Na₂O:Al₂O₃:2SiO₂:nH₂O à temperatura de 100°C durante 24 horas. Resultando na zeólita A juntamente com a hidroxisodalita em pouca quantidade (2g).
- Rigo & Pergher (2009) fizeram uso de hidrogel e caulim com o objetivo de comparar a síntese a partir dessas fontes por métodos estatísticos e dinâmico, concluíram que ocorre a síntese da zeólita A com alto grau de pureza a partir do caulim no tempo mínimo de 2,5 h e no sistema por agitação obtém-se um material mais cristalino.
- Santos et al., (2015) utilizaram caulim amazônico da região do Rio Capim, realizando a síntese da zeólita A por processo dinâmico com tempo de 30 min, 1h, 2h e 24h tendo como resultado zeólita A com baixa concentração de sodalita e alto grau estrutural. Os resultados demonstraram que a síntese de 30 min pode ser

utilizada sem prejuízo de aplicação uma vez que apresentou diferença de menos de 3% na eficiência de adsorção se comparada com a zeólita sintetizada no tempo de 24 h.

3.4 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).

Os corantes não devem ser confundidos com pigmentos, pois os pigmentos ao contrário dos corantes se caracterizam por ser insolúveis e podem ter sua origem a partir de reações de precipitação de corantes com a adição de algum sal metálico.

Até o século XIX, todos os corantes eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais, insetos e moluscos. Muitos dos corantes naturais utilizados ao longo da história ainda são utilizados até hoje, como por exemplo, o índigo descoberto pelos egípcios e que era extraído das plantas *Isatistinctoria*e a *Indigoferatinctoria*. Já o uso de corantes artificiais iniciou-se a partir de 1856, com a síntese da Mauveína, pelo químico inglês William Henry Perkin, considerada então, como o primeiro corante sintético produzido. A partir daí, deu-se abertura para a produção de corantes sintéticos em grande escala (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 (Guaratini *et al.*, 2000; Index Color, 2002; Costa, 2007).

Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7x10⁵ toneladas no mundo (Pearce *et al.*, 2003) e 2,65x10⁴ toneladas somente no Brasil (Guaratini & Zanoni, 2000).

De acordo com Demirbas (2009), cerca de 40.000 tipos de corantes e pigmentos listados consistem em mais de 7.000 estruturas químicas diferentes e durante seu processo de síntese ocorrem diversas reações intermediarias. A maioria deles são completamente resistentes a processos de biodegradação. São considerados por muitos como compostos orgânicos perigosos para o ambiente (Aleni; Koumanova, 2005).

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).

3.4.1 Azul de metileno

O corante azul de metileno (AM) que apresenta nomenclatura IUPAC 3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5 ium chloride, é um composto químico aromático heterocíclico, que se apresenta na forma sólida com coloração verde-escuro, mas em solução se torna azul e inodoro (Figura 9). É classificado como corante catiônico ou básico de número de classificação, color index, CI 52015. Sua fórmula química é C₁₆H₁₈N₃SCl de massa molar 319,8 g mol⁻¹, e fórmula hidratada é C₁₆H₁₈N₃SCl.3H₂O de massa molar 373,9 gmol⁻¹. Sendo solúvel em água e em álcool

Foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, e inicialmente ganhou importância como corante bacteriológico e como indicador nos campos da biologia e da química.

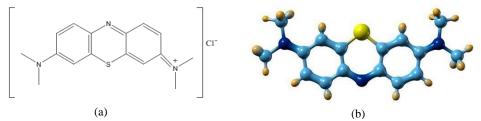


Figura 9- Azul de Metileno, (a) forma estrutura (Li et al, 2015) (b) forma espacial (Oliveira, 2012)

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).

3.4.2 Violeta cristal

O corante violeta cristal (VC), também conhecido como violeta de metila, violeta de metilo ou cristal violeta, é um corante da classe dos trialrimetanos que podem ser tetrametilados, pentametilados e hexametilados de acordo com a tonalidade que se pretende obter. O corante utilizado nesse trabalho é hexametilado, nomeado pela IUPAC como cloreto de hexametilpararosanilina ou violeta de metila 10B (Figura 10).

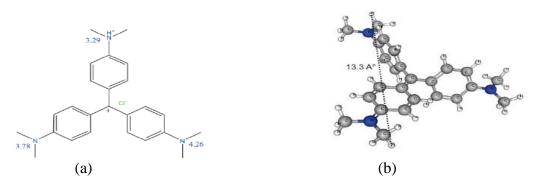


Figura 10- Violeta Crista, (a) forma estrutura (b) forma espacial

Com fórmula molecular C₂₅H₃₀ClN₃, massa molar de 407,99 g mol⁻¹, na forma sólida apresenta-se com cristais brilhantes de coloração verde escuro, em solução possui coloração violeta, sendo também inodoro. Número de classificação, color index, 42.555, 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)

3.4.3 Consequências do descarte de corantes

Os corantes, devido à sua própria natureza, são facilmente detectáveis a olho nu, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração, sendo visíveis em alguns casos mesmo em baixas concentrações.

O efluente de muitas industriais (têxtil, cosméticos, sabão, tintas e recarga de cartuchos) 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 e 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 (Frulan, 2008 e Ferreira, 2011) 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 ás 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, como por inalação pode causar dificuldades de respiração, a ingestão pela boca produz uma sensação de queima e provoca náuseas, vômito, diarreia e gastrite. Ele pode causar queimaduras nos olhos, que podem ser responsáveis por

lesões irreversíveis. A ingestão de altas doses provoca dores do abdome e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante, aumento dos batimentos cardíacos, confusão mental, metahemoglobinemia e entre outros (Ghosh & Bhattacharyya 2002, Senthilkumaar *et al* 2005).

Tendo em vista, os problemas ocasionados pelos corantes no ambiente e para a saúde humana, busca-se através de pesquisas e estudos científicos, materiais e métodos de baixo custo e acessíveis financeiramente para a remoção dos mesmos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. Hoje as técnicas empregadas são biológicas, químicos, oxidativos, eletroquímicos, físico-químicos e adsorção, sendo a adsorção uma técnica promissora principalmente quando se utiliza rejeitos de processos industriais para produzir materiais adsorventes, como por exemplo, as zeólitas.

3.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno no qual, moléculas presentes em um fluído, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluído em contato por um tempo finito (Cavalcante, 1998). Pode-se distinguir duas fases: adsorvente e adsorbato. O adsorvente é o material sólido que em sua superfície ocorre a adsorção e o adsorbato é a substância que será adsorvida pelo adsorvente.

Este fenômeno de transporte está intimamente ligado à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida, da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente. A adsorção é utilizada para a remoção de substâncias em baixas concentrações em que outros processos não são capazes de separar (Santos, 2015).

Antunes (2012) descreve o mecanismo de adsorção em três etapas consecutivas: (1) transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente, em alguns minutos (2) difusão do adsorvato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente, pode levar algumas horas (3) acontece a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa externa e de difusão do adsorvato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. A difusão do adsorvato, constitui o fator principal no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma

complexa estrutura reticular de poros e canais recobrindo inteiramente a partícula (McKAY, 1996).

A adsorção pode acontecer por processos químico ou físico. A adsorção química ou quimissorção ocorre pela formação de ligações covalentes entre as valências livres na superfície do sólido adsorvente e do adsorvato, sendo um processo seletivo e irreversível. A adsorção física ou fisissorção, ocorre através de forças de Van der Waals, sendo um processo reversível.

Os adsorventes classificam-se em não cristalino e cristalino. O adsorvente cristalino mais conhecido são as zeólitas que apresentam uma porosidade regular (3 a 10Å), dependendo o tipo de estrutura. Os adsorventes de estrutura não cristalina mais comuns são os dióxidos de silício, alumina ativada e carvão ativado (Santos, 2015).

Comparada com outros adsorventes as zeólitas são altamente seletivas por apresentar aberturas de mesmo tamanho, forma molecular e também por selecionar pela polaridade. Sendo que os parâmetros mais importantes relacionados à estrutura de um adsorvente são a porosidade (volume, distribuição de tamanho e área superficial) e os sítios ativos, que afetam quase todas as propriedades físicas dos adsorventes tais como a resistência mecânica, a difusividade e a capacidade de adsorção (Neves & Schvartzman, 2005).

A adsorção possui várias vantagens se comparadas a outros métodos de remoção de poluentes, tais como operação simples, não existe a necessidade de adição de produtos químicos, remoção de diversos contaminantes e não gera novos resíduos.

3.5.1 Equilíbrio de adsorção

De acordo com Nascimento *et al.* (2014) o equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre análise de um processo de separação por adsorção. Para se estimar a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, é necessário se ter informações do equilíbrio de adsorção.

Quando uma determinada quantidade de um sólido, comumente chamado de adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (Ce) permaneça constante (Ortiz, 2002). Nesse estágio é dito que o

sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (qe) é determinada através da equação 2:

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{2}$$

Onde: qe: capacidade de adsorção; Co: concentração inicial do adsorvato; Ce: concentração do adsorvato no equilíbrio; V: volume da solução; m: massa do adsorvente.

O gráfico da isoterma dos dados experimentais, através de sua forma, demonstra a viabilidade do experimento classificando as isotermas como favorável, extremamente favorável, linear, não favorável e irreversível conforme se observa na Figura 11.

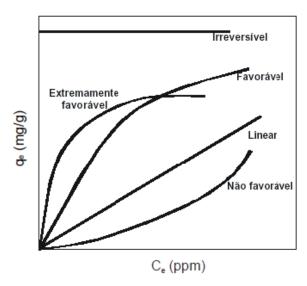


Figura 11- Classificação das isotermas de adsorção de dados experimentais (McCabe et al., 2001).

3.5.2 Isotermas de adsorção

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da fase fluida a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção e é representada através de gráficos. (Mezzari, 2002). A isoterma de adsorção é a principal forma de estudar a capacidade de remoção de poluentes por diferentes sólidos adsorventes (Zambon, 2003).

As isotermas são construídas com a finalidade de melhor compreender o que ocorre no processo de adsorção. É por meio da isoterma de equilíbrio dos dados experimentais que se descreve como o adsorvente interage com o adsorvato, pois a correlação destes com modelos de adsorção pode explicar o mecanismo de adsorção (Barros, 2002 e Arroyo, 2002).

As isotermas são classificadas em seis tipos característicos apresentados na Figura 12 de acordo com a recomendação da IUPAC que mostram variação de grau ou fração de recobrimento (Θ) com a pressão, a uma temperatura constante (equação 3) que configura uma isoterma de adsorção (Atkins & Paula 2008).

$$\theta = \frac{n^{\circ} \ de \ sitios \ de \ adsorção \ ocupados}{n^{\circ} \ de \ sitios \ de \ adsorção \ disponivel} \tag{3}$$

A isoterma do tipo I, é característica da adsorção química, ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos, como é o caso das zeólitas e das argilas. A isoterma do tipo II é característica da adsorção física que ocorre em sólidos não porosos, e a isoterma do tipo III é, quase desde o início, convexa em relação ao eixo das abscissas o que indica uma adsorção menos energética do que a que ocorre na isoterma do tipo II.

As isotermas do tipo IV e V são características de superfícies que têm meso e macroporos, sendo possível a adsorção em multicamadas. A isoterma do tipo VI traduz um caso muito particular da adsorção física, a de superfícies homogêneas não porosas, sendo a altura do passo representa a capacidade da monocamada para adsorver cada camada e, no caso mais simples, permanece quase constante durante duas ou três camadas adsorvidas (Rouquerol *et al* 1999, Aranovich & Donohue 1998).

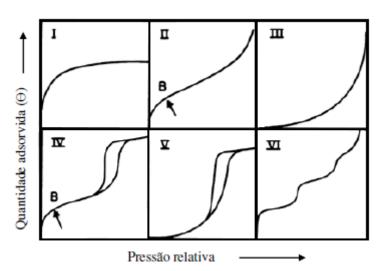


Figura 12- tipos de isotermas de adsorção (Sing et al. 1985 e Rocha Junior, 2015).

As isotermas podem ser aplicadas a modelos matemáticos para se extrair informações sobre o processo de adsorção, alguns modelos como o de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Perterson e Toth são aplicados quando se trabalha com tratamento de efluentes utilizando-se materiais poroso e microporosos como as zeólitas como adsorventes.

3.5.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir, considera que a adsorção ocorre em superfície homogênea, com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, as moléculas não sofrem interação com o meio entre si e todos os sítios são energeticamente equivalentes (Oliveira, 2012). O modelo pode ser calculado através da equação 4

$$qe = \frac{q_{max}.K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

De modo que, qe é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L m g^{-1}) e Ce é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Um fator que indica se a isoterma é favorável ou desfavorável é R_L , que é chamado de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação que corresponde a uma constante adimensional (Bruno, 2008), que pode ser obtido através da equação 5. Quando o $R_L > 1$ é considerada não favorável, se $R_L = 1$ é linear, $R_L = 0$ é irreversível e será considerado favorável quando $0 < R_L < 1$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_O} \tag{5}$$

Onde: C₀ é a concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹) e K_L a constante de Langmuir.

3.5.2.2 Isoterma de Freundlich

A dedução matemática deste modelo admite uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

De acordo com Santana (2010) o modelo de Freundlich considera que as interações adsorvato/adsorvente com base na heterogeneidade da superfície do material adsorvente, que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato, podendo ser calculada pela equação 6

$$q_{\varepsilon} = K_{F} \cdot C_{\varepsilon}^{1/n} \tag{6}$$

Em que, qe é a quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹); Ce é a concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹); 1/n é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{-1/n}).

O valor de n deve ser >1 e no intervalo de 2 a 10, indica que o processo de adsorção é favorável (Helby, 1952).

3.5.2.3 Isoterma de Sips

O modelo de Sips, representada pela equação (7) é a combinação do modelo de Langmuir e Freundlich, em que considera o caso de uma molécula ocupando dois sítios, em concentrações baixas, a adsorção reduz-se a isoterma de Freundlich e em elevadas concentrações de adsorvato prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas característica da isoterma de Langmuir (Alves, 2013).

$$q_{s} = \frac{q_{max}.K_{S,C_{s}}^{1/n_{S}}}{1 + K_{S}C_{s}^{1/n_{S}}}$$
(7)

Onde, K_S é a constante de Sips (L mg^{-1}), Ce é a concentração do adsorvente no equilíbrio (L mg^{-1}), q_{max} corresponde a máxima capacidade de adsorção ($mg~g^{-1}$) e n_S representa o grau de heterogeneidade do sistema. O valor de n_S pode variar de 0 a 1, sendo que $n_S = 1$ o sistema é homogêneo seguindo o modelo de Langmuir. Quando o valor de $n_S < 1$ o sistema é heterogêneo e caso $n_S = 1$ indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente (Papageorgiou *et al.*, 2006 e Alves, 2013)

3.5.2.4 Isoterma de Redlich-Perterson

A equação empírica de Redlich-Peterson, equação 8, pode ser aplicada para processos adsorção em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (Nascimento *et al.*, 2014).

$$q_s = \frac{K_{RP}.C_s}{1 + a_{RP}.C_s^{\beta}} \tag{8}$$

Onde: K_{RP} , a_{RP} e β são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

3.5.2.5 Isoterma de Toth

Toth modificou a equação de Langmuir com o intuito de melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Esta equação fornece melhores resultados quando aplicada a adsorção em multicamadas, podendo ser calculada pela equação 9.

$$q_{\varepsilon} = \frac{q_{max} C_{\varepsilon}}{\left(\frac{1}{K} + C_{\varepsilon}^{n}\right)^{1/n}} \tag{9}$$

3.5.3 Modelos cinéticos

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (Nascimento *et al.*, 2014).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato, do adsorvente e da solução.

O sistema de fixação do adsorvato à superfície do adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas, onde cada uma dessas etapas pode controlar o fenômeno global dentro das condições dadas (Schmidt, 1998).

De acordo com Schimmel (2008) e Nascimento *et al.* (2014) O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.
- Difusão no poro, que é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

• Difusão na superfície, que corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação (Sun & Xiangjing, 1997), portanto, o aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Schimmel, 2008).

A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, a agitação, o tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (Sun & Xiangjing, 1997).

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever o mecanismo de adsorção, dentre eles destacam-se os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

3.5.3.1 Modelo pseudo primeira ordem

A velocidade de adsorção pode ser determinada por uma expressão de velocidade de pseudo primeira ordem dada por Lagergren para a adsorção em sistema líquido/sólido baseada na capacidade do sólido (Lagergren, 1898). Ele assumiu que a velocidade de remoção do adsorbato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido.

A análise da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (Lagergren, 1898), de pseudo primeira ordem é dada pela equação 10

$$\frac{d_{qt}}{d_{\star}} = K_1(qe - qt) \tag{10}$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min⁻¹), qe e qt são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g⁻¹).

Após a integração da equação 10 e aplicando-se condições de contorno: qt = 0, t = 0; quando qt = qt e t = t, obtém-se a equação 11.

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - K_1 t \tag{11}$$

O valor de k₁ pode ser determinado através do gráfico de ln (qe - qt) versus t.

3.5.3.2 Modelo pseudo segunda ordem

Para este modelo a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A Equação 12 representa matematicamente este modelo.

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = K_2(qe - qt)^2 \tag{12}$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g $mg^{-1}\,min^{-1}$).

Linearizando-se a equação 12 tem-se a equação 13

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \tag{13}$$

Os valores de qe e k₂ podem ser obtidos através da intersecção e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/qt) *versus* t. Se o modelo cinético de pseudo segunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/qt) *versus* t deve apresentar uma relação linear próxima a um (Nascimento *et al.*, 2014).

3.5.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico de adsorção consiste na determinação das seguintes grandezas: 1) variação da energia livre de Gibbs (Δ G), que descreve a espontaneidade do processo; 2) a variação da entalpia (Δ H), indicando se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico e 3) a variação da entropia (Δ S), que se refere ao grau de desordem do sistema após a adsorção.

As determinações dos parâmetros termodinâmicos denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia (Baldissarelli, 2006).

$$\Delta G = -RT \ln K \tag{14}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{15}$$

$$lnk = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{16}$$

Em que K é a constante de equilíbrio termodinâmico (obtida a partir da isoterma que melhor se ajustar aos dados experimentais), R é a constante universal dos gases (8,3144621 J K^{-1} mol $^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Os valores de ΔH e ΔS , podem ser obtidos pela equação de Van't Hoff (16), sendo calculados a partir da inclinação e da intercepção da curva lnK versus 1/T. Pode-se obter o valor da energia livre de Gibbs para a temperatura do sistema utilizando-se a equação (14 e 15).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese de zeólitas A, ensaios de adsorção, cinética, termodinâmica, regeneração, dessorção e ponto de caga zero (PCZ) foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Química do IG/UFPA. As análises granulométricas, Análises Termodiferencial e Termogravimétrica (DTA/TG) foram realizadas nos Laboratórios pertencentes ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG/UFPA).

As análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do infravermelho (EIV) foram realizadas nos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF/UFPA).

4.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Como fonte de silício e alumínio para síntese da zeólita A utilizou-se o caulim *Tube Press*, que é um subproduto do processo de beneficiamento do caulim e possui baixo valor comercial. Este caulim é produzido pela empresa Imerys Rio Capim Caulim S/A-IRCC que se localiza no município de Barcarena/Pará, e foi cedido pelo Prof. Roberto de Freitas Neves (ITEC/UFPA) para execução deste trabalho.

O caulim já estava tratado fisicamente, quando foi desagregado em moinho de bolas e peneirado em peneira de 4 Tyler. Posteriormente, o caulim foi seco a 100°C pelo período de 24h e caracterizado por difração de raios X.

Adicionalmente, na síntese utilizou-se o metal alcalino sódio (Na) a partir do reagente hidróxido de sódio PA, produzido pela Vetec Química Fina Ltda. Para os testes de adsorção utilizaram-se dois corantes catiônicos: azul de metileno P.A. (Synth) denominado AM, e violeta cristal P.A. (Dinâmica) denominado VC (ambos apresentam características catiônicas).

4.2 PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEOLITA A

Primeiramente o caulim foi submetido à calcinação em mufla a 700°C, por um período de 2h, tempo suficiente para ocorrer a desidroxilação da caulinita transformando-se em metacaulim, material amorfo ao DRX, seguindo a metodologia desenvolvida por Maia et al. (2007).

A Síntese da Zeólita A foi realizada por processo hidrotermal dinâmico de acordo a metodologia desenvolvida por Santos (2011). Utilizando um reator de vidro de 250 ml, com agitação mecânica e manta com temperatura controlada por termopar (variação ± 2°C) conforme Figura 13.

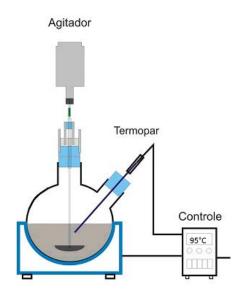


Figura 13- Esquema do sistema utilizado na síntese (Adaptado de Santos, 2011)

A sistema reacional consistiu em adicionar 25 g de metacaulim em 75 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5M e 15 ml de água deionizada, mantendo-se por um período de 2h a 95°C, sob agitação. Finalmente o produto foi lavado, com água destilada para eliminar o hidróxido de sódio em excesso, até obter pH próximo de 7, seco em estufa a 60° por 48 horas e em seguida realizadas análises de caracterização do precipitado.

4.3 ESTUDO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O procedimento para a análise do PCZ seguiu a metodologia denominada "experimento dos 11 pontos" (Guilarduci *et al.* 2006), que consistiu em adicionar 20 mg do adsorvente (Zeólita A) 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), ajustadas com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹. O pH final da solução foi medido após 24 h de equilíbrio, sob agitação em mesa agitadora com velocidade de 100 rpm. As medidas de pH foram realizadas com pH-metro da marca Quimis, modelo Q400BC.

4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Os testes de equilíbrio de adsorção dos corantes azul de metileno e violeta cristal pela zeólita A foram realizados em sistema de batelada (Figura 14), no qual utilizou-se tubos Falcon de 15 ml com tampa. Em cada tubo adicionou-se 10 mg de Zeólita A e 10 ml de solução de AM ou VC, nas concentrações 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 mg L⁻¹. As suspensões permaneceram em temperatura ambiente (± 25°C), sob agitação a 240 rpm em agitador orbital TS-2000A (marca Biomixer), durante 24 horas.



Figura 14- Sistema de batelada utilizado no ensaio.

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

A capacidade de adsorção no equilíbrio (Equação 17) e a eficiência de adsorção, ou remoção, (Equação 18) da zeólita A foi calculada a partir dos dados da concentração inicial, concentração final, massa e volume da solução.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{17}$$

Onde: qe = capacidade de adsorção do corante no equilíbrio (mg g^{-1}); C_0 = concentração inicial do corante (mg L^{-1}); Ce = concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1}); V = volume da solução de corante utilizado (L) e m = massa de zeólita (g).

$$E = \frac{(c_0 - c_g)}{c_0} 100 \tag{18}$$

Onde: E = eficiência de adsorção (%); $C_0 =$ concentração inicial do corante (mg L^{-1}); Ce = concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1}).

4.4.1 Determinação das isotermas

A partir dos dados de equilíbrio foram construídas as isotermas de adsorção de corante nas diferentes concentrações. As isotermas de equilíbrio foram avaliadas através dos seguintes modelos matemáticos: Langmuir (equação 19), Freundlich (equação 20), Sips (equação 21), Redlich-Peterson (equação 22) e Toth (equação 23).

$$qe = (q_{m\acute{a}x} * K_L * Ce)/(1 + K_L * Ce)$$
 (19)

Onde: qe = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); $q_{máx}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L m g^{-1}).

$$qe = K_F * Ce^{1/n}$$
 (20)

Onde: qe = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); 1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e K_F : constante de interação adsorvato/adsorvente (mg g^{-1}).(L mg^{-1}) $^{(1/n)}$

$$qe = (q_{max} * K_S * Ce^{1/n}_s)/(1 + K_S * Ce^{1/n}_s)$$
(21)

Onde: qe = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g-1); Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L-1); n = grau de heterogeneidade do sistema; e K_S = constante de Sips (L mg-1) $^{(1/n)}$

$$qe = (K_{RP}*Ce)/(1 + \alpha RP*Ce\beta)$$
 (22)

Onde: qe = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹); Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹); K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redilch-Peterson, com as respectivas unidades: (L g⁻¹) e (L mg⁻¹) e β é o expoente admissional de Redilch-Peterson.

$$qe = (K_T * qm\acute{a}x * Ce)/(1 + K_T * Ce^{\beta})$$
 (23)

Onde: qe = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹); Ce = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹); $q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹) e K_T : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹) e β parâmetro de heterogeneidade.

Os ajustes e os cálculos das constantes características de cada modelo foram realizados por regressão não-linear, com o auxílio do aplicativo Origin Pro 8.

4.4.2 Influência da massa de adsorvente na adsorção de corante

Para estudar o efeito da massa de adsorvente na adsorção de corantes, variou-se a massa de zeólita A sintetizada entre 2-60 mg. A cada tubo Falcon de 15 ml foi adicionada 10 ml de solução de corante e 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg de zeólita A. Nesta etapa a concentração do corante foi de 10 mg L⁻¹ por apresentar a melhor capacidade de adsorção no equilíbrio (qe) e melhor eficiência de adsorção na relação adsorvato/adsorvente.

As suspensões adsorvato/adsorvente permaneceram em temperatura ambiente (± 25°C), sob agitação a 240 rpm, durante 24 horas. Após este intervalo estas suspensões foram centrifugadas, e em seguida o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível.

Após variar a massa do adsorvente, calculou-se a capacidade de adsorção no equilíbrio (qe) e a eficiência de adsorção de corante através da equação 17 e 18 respectivamente.

4.4.3 Estudo cinético

Depois de selecionada a massa, no estudo anterior, realizou-se o estudo cinético variando o tempo de contato entre adsorvato/adsorvente. Nesta etapa utilizou-se 10 ml de corante (AM ou VC) na concentração de 10 mg L⁻¹ com 30 mg de Zeólita A, mantidos sob agitação de 240 rpm nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240,

270, 300, 330, 360 e 390 minutos. Após os intervalos de tempo definidos as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro UV-Visível.

A fim de investigar o mecanismo de adsorção foram utilizados dois modelos cinéticos para ajustar os dados experimentais: Pseudo 1ª ordem (equação 24) e pseudo 2ª ordem (equação 25).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 *t$$
 (24)

Onde: q_e = quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo 1^a ordem (min⁻¹) e t = tempo de contato (min).

$$(t/q_t) = (1/K_2 * q_e^2) + (t/q_e)$$
(25)

Onde: t= tempo de contato (min); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); q_e : quantidade de azul de metileno ou violeta cristal adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}) e k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo 2^a ordem (min⁻¹).

4.4.4 Estudo termodinâmico

No estudo termodinâmico além da variação da temperatura do sistema, variou-se também a concentração da solução de corante a fim de verificar a relação entre a temperatura e a concentração do adsorvato na capacidade de adsorção de corante.

O experimento foi realizado com 30 mg de zeólita A e 10 ml de solução de corante com concentrações de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 e 26 mg L⁻¹ em frascos de polipropileno. Estes foram mantidos em Banho Maria, com agitação orbital, nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C durante 4 horas (determinado pelo estudo cinético). Ao término do tempo de contato as soluções foram centrifugadas e o sobrenadante analisado por espectrofotômetro UV- Visível

Deve-se ressaltar que todos os testes de adsorção foram realizados em triplicata. Os experimentos termodinâmicos foram realizados também em triplicata para melhor confiabilidade dos dados.

A partir dos valores de K (do melhor modelo que se ajustou aos dados experimentais) em diferentes temperaturas, foi possível calcular a variação de entalpia (ΔH) e a variação de

entropia (ΔS) do processo de adsorção utilizando a regressão linear da equação de Van't Hoff (equação 26) de ln (K) em função de 1/t.

$$Ln (K) = -(\Delta H/RT) + (\Delta S/R)$$
 (26)

Onde: K = Coeficiente de distribuição do adsorvato (L g⁻¹); <math>T = temperatura utilizada (K) e R = constante universal dos gases (8,314x10⁻³ J K⁻¹ mol⁻¹).

A variação de energia de Gibbs foi calculada através da equação (27)

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \tag{27}$$

Onde: ΔG = energia livre de Gibbs (kJ mol⁻¹); ΔH = variação de entalpia (kJ mol⁻¹); T = temperatura (K) e ΔS = variação de entropia (J K⁻¹ ou cal mol⁻¹ K⁻¹).

4.4.5 Regeneração Térmica da zeólita A

A regeneração do material zeolítico foi realizada em tubos falcon de 50 ml a partir dos parâmetros concentração e massa "ótimos", obtidos nos estudos citados.

Para 50 ml de solução de corante azul de metileno com concentração de 10 mg L⁻¹ foram adicionados 150 mg de zeólita A. O tempo de contato foi de 24 horas sob agitação. Após este período a suspenção foi centrifugada a 4.000 rpm por 5 minutos. 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 horas, e então resfriado em dessecador. O material resfriado foi novamente submetido ao processo de adsorção de corantes como adsorvente em uma nova solução de 50 ml corante de concentração 10 mg L⁻¹, sendo feito esse ciclo de regeneração por sete vezes.

4.4.6 Dessorção da zeólita A

A dessorção do corante adsorvido na zeólita A foi realizada em tubos Falcon de 50 ml, utilizando-se uma massa de 150 mg de zeólita adsorvida com azul de metileno, que apresentava concentração em solução de 10 mg L⁻¹. Após o período de 24 horas sob agitação, tempo suficiente para que ocorresse o equilíbrio de adsorção, a suspenção foi centrifugada a

4.000 rpm por 5 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Visível e o sólido foi mantido no tubo.

Restando apenas a o material sólido (zeólita + corante adsorvido), acrescentaram-se dois solventes, água deionizada e metanol P.A., em proporções volumétricas de 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 e 0:1. O material e o solvente foram mantidos sob agitação de 240 rpm por 24 horas. Após esse tempo a suspensão foi centrifugada a 4.000 rpm por 5 min. e o sobrenadante analisado em espectrofotômetro UV-Visível. Este experimento foi realizado em triplicata 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 dos corantes.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.5.1 Análise Granulométrica

Para a análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer* analysette 22 da Fritsch GmbH como o auxílio do software MaScontrol também da Fritsch GmbH para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica. Foi adicionado Pirofosfato de sódio (Na₄H₂P₂O₇) para evitar floculação do material tamanho argila. Posteriormente gerou-se um gráfico com uma curva de distribuição granulométrica.

4.5.2 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

A análise química semiquantitativa da amostra do rejeito do caulim foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubos de raios—X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Aproximadamente 1g da amostra + 8g do fundente (tetraborato de lítio – Li₂B₄O₇) foram utilizados para a preparação da amostra levada ao aparelho. A mistura foi fundida a 1.000°C por 10 min.

A aquisição e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQManager da PANalytical.

4.5.3 Difratometria de raios X (DRX)

Para a identificação de fases minerais as amostras foram pulverizadas em grau de ágata até adquirirem a textura de pó. As análises foram realizadas no difratômetro de Raios-X modelo D8 Advance, da marca Bruker, com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye, com radiação de Cu ($K\alpha_1$ =1,540598 Å) utilizando Filtro $K\beta$ de Ni nas seguintes condições instrumentais: Faixa angular (2θ) = 5-75°, 40 kV, 40 mA, com passo angular de 0,02°, tempo por passo de 0,5s e 0,2s, Fenda divergente = 0,6mm, Fenda Soller = 2,5° Rotação = 15/min.

O tratamento dos dados com o software X`PertHighScore versão 2.1b, da PANalytical, consultando o banco de dados PDF (PowderDiffraction File) do ICDD (International Center for Diffraction Data). Está análise foi realizada pelo método do pó, tanto para o material de partida como para os produtos de síntese.

4.5.4 Análise Termodiferencial e Temogravimétrica (DTA-TGA)

As análises Térmicas Diferenciais e Termogravimétricas (DTA-TGA) foram efetuadas com 10 mg das amostras em equipamento modelo DTG-60AH, da SHIMADZU, utilizando uma faixa de temperatura entre 25 e 1.100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinho de alumina e fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. A aquisição dos dados de registro e o tratamento dos dados foram obtidos com software TA60, versão 2.2, também da SHIMADZU.

4.5.5 Microscopia eletrônica de Varredura

As amostras foram preparadas em um porta-amostra de alumínio (*stab*) de diâmetro 12 mm, através de fita adesiva de carbono, e em seguida levadas a metalização por um tempo de 02 minutos. A metalização foi feita com uma fina camada de ouro na presença de gás argônio, no equipamento QUORUM TECHNOLOGIES, SC7620.

As imagens das amostras foram geradas por detecção de elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução em um microscópio Tescan, VEGA3. Esta análise foi realizada tanto para o material de partida como para os produtos.

4.5.6 Análise Colorimétrica do corante em solução

As soluções com corantes foram analisadas no espectrofotômetro UV-Visível da marca *Varian*, modelo *Cary 50 Probe*, utilizando o comprimento de onda (λ) de 665 nm para analisar as soluções com o azul de metileno e λ = 585 nm para as soluções com o corante violeta cristal.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

5.1.1 Dados da difração de raios – x do caulim e metacaulim

A caracterização da amostra de caulim foi realizada através de difração de raios-X conforme apresentado na Figura 15. No difratograma observa-se a caulinita com picos característicos de alta intensidade em 7,17 Å; 3,57 Å; 1,99 Å indexados pela ficha PDF 083-0971. Observa-se também a presença de dois triplets que estão na faixa angular 34-40° 2Θ. Segundo Santos (2011) essa caulinita pode ser caracterizada como sendo de alto grau estrutural por apresentar três picos na faixa 20-23° (2Θ).

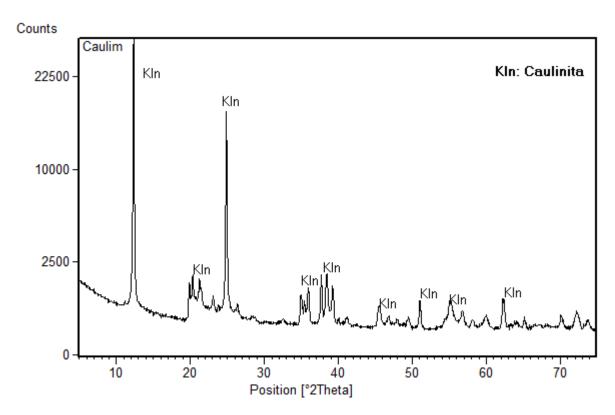


Figura 15- Difratograma do rejeito do beneficiamento do caulim (caulim tube press).

O rejeito do caulim após tratamento térmico em mufla a 700°C por 2 horas, também foi caracterizado por DRX, apresentando-se como material amorfo (não cristalino), conhecido como metacaulim (Figura 16). As análises de DTA/TG indicam que a desidroxilação da caulinita ocorre aproximadamente na temperatura de 550°C.

Também foi observado um pico de baixa intensidade referente ao quartzo, devido sua estrutura cristalina resistir à temperatura e tempo ao qual o material foi exposto.

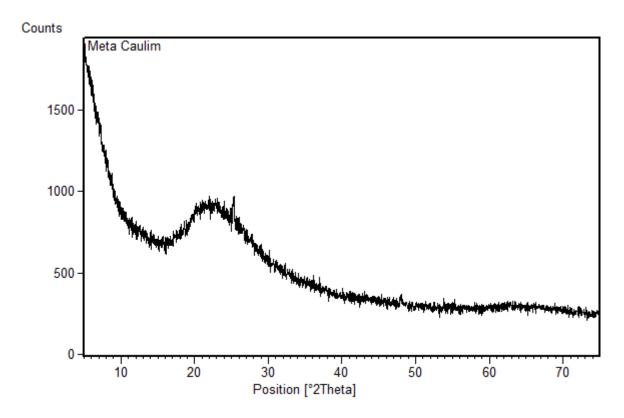


Figura 16- Difração de Raios-X do Caulim calcinado a 700°C/2h (Metacaulim).

5.1.2 Dados da composição química do caulim

A composição química do caulim pode ser observada na Tabela 3, em que se tem como principais constituintes silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃). Eles representam em relação a massa total aproximadamente 83%, com razão molar Si/Al próximo a 1, ideal para a síntese de zeólita do tipo A de acordo com Maia (2007) e Heller –Kallai & Lapides (2007). Devido a essa característica, essa foi a única fonte de silício e alumínio utilizada para a síntese da zeólita A neste trabalho. Os teores de silício são referentes a caulinita e ao quartzo conforme mostrado no DRX.

Os valores de Fe₂O₃ e TiO₂ estão abaixo dos teores normalmente encontrados no caulim *in natura*, devido já ter passado por processos de beneficiamento, indicando que essa caulinita presente no caulim possui elevado grau de pureza (Santos, 2011). Os valores observados estão bem próximos ao da caulinita teórica. Impurezas que contém ferro podem causar desordem no processo de síntese causando precipitação de silicatos insolúveis que afetam o processo de zeolitização (Hildebrando, 2012).

Tabela 3- co	mposição	química e	perda ao	fogo do	rejeito do	caulim (%)

Constituintes	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	P.F	Total
Caulim tube press	37,99	46,71	0,53	0,27	0,22	nd	13,98	99,93
Caulinita teórica	39,9	46,71					13,96	100,6

PF= Perda ao fogo nd = não detectado pela fluorescência de raios-X

5.1.3 Análise granulométrica do caulim e metacaulim

A análise de distribuição granulométrica do material de partida indica que esse material apresenta diâmetro médio (D₅₀) das partículas de 3,0 μm conforme pode ser observado na Figura 17. Essa granulometria justifica o fato desse material ter sido considerado como rejeito do processo de beneficiamento do caulim, pois para ser utilizado como cobertura e enchimento de papel deveria apresentar granulometria abaixo de 2 μm. No entanto, o que se verifica é que mais de 90% dele está abaixo de 10 μm.

Apesar de estar fora das especificações para ser utilizado na indústria de papel, os dados são satisfatórios, pois concordam com a definição de argila, para tamanho de partícula de até 10 µm.

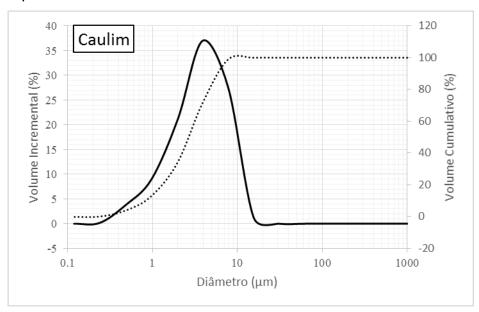


Figura 17- Analise granulométrica do caulim tube press.

O resultado da análise granulométrica do caulim calcinado a 700°C/2h, metacaulim, apresenta diâmetro médio das partículas de 5,1 µm o que significa que após o processo de desidroxilação ocorre uma pequena alteração na estrutura granulométrica do material de 2,1

μm em relação ao caulim in natura, entretanto, mais de 90% do metacaulim ainda possui granulometria inferior a 10 μm conforme Figura 18.

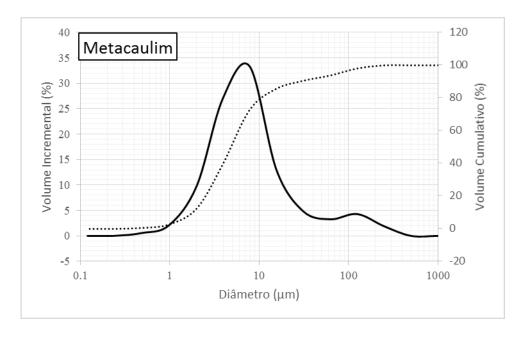


Figura 18- Analise granulométrica do caulim calcinado (metacaulim).

5.1.4 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) do caulim

Com o resultado da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim tube press mostrado na Figura 19 é possível observar um pico endotérmico em 539°C, referente a perda de hidroxila na forma de vapor d'agua, processo em que a caulinita se transforma em metacaulinita (Carneiro *et al.*, 2003; Maia *et al.*, 2011, Santos *et al.*, 2013), que ocorre no intervalo entre 450°C a 700°C. Verifica-se um pico exotérmico iniciando a 950 °C com um final a 1.020 °C e um máximo de 998°C, que corresponde a transformação da metacaulinita em-mulita (Santos, 2011 e Santos, *et al.* 2013). De acordo com Schneider *et al.*, (1994); Maia *et al.*, (2011) e Silva, (2013) a caulinita presente nesse rejeito possui elevado ordenamento estrutural, pois a cristalização da mulita ocorre em temperatura acima de 1.000 °C.

A partir da análise termogravimétrica verificou-se uma perda de massa de 13,90%, referente à desidroxilação, valor próximo ao da caulinita teórica 13,96 °C.

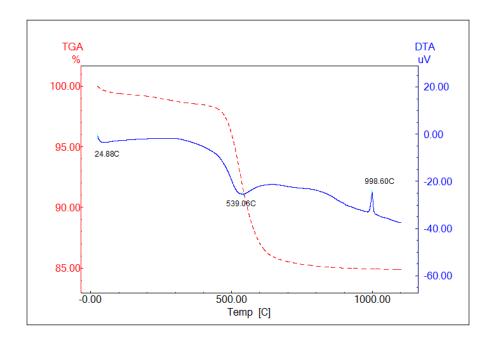


Figura 19- Analise térmica do caulim.

5.1.5 Micromorfologia e aspectos texturais do caulim e do metacaulim

A micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do material de partida é apresentada na Figura 20. Lá, é possível observar que o caulim se apresenta principalmente na forma de aglomerados de cristais em placas de morfologia pseudo-hexagonal, que segundo Murray (1986), são característicos da caulinita de elevado ordenamento estrutural. Os cristais maiores apresentam formação de "booklets", atributo dado ao empilhamento dos cristais da caulinita (Silva, 2013).

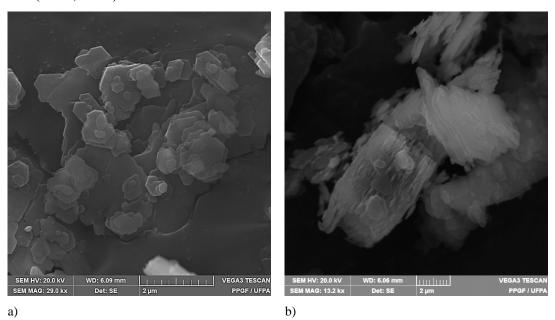


Figura 20- Morfologia do caulim a) cristais de caulinita b) aglomerados de cristais na forma de "booklets".

O metacaulim (Figura 21) manteve a forma original e também apresenta estrutura aglomerada, com a permanência da morfologia pseudo-hexagonal.

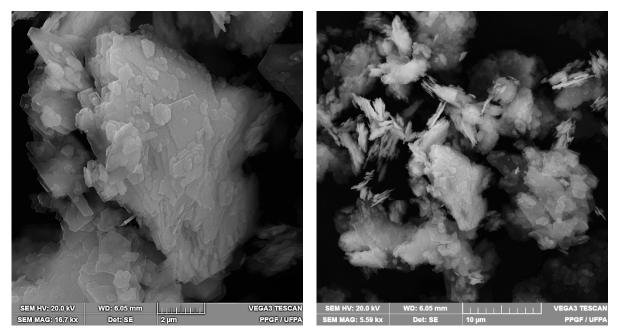


Figura 21- Morfologia apresentada pelo Metacaulim é similar a apresentada pelos cristais de caulinita.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A

5.2.1 Análise de difração de Raios - X da zeólita A

O material zeolítico sintetizado em sistema dinâmico no tempo de duas horas apresentou como composição principal e predominante a Zeólita do tipo A, confirmado pelos picos a 12,27 Å, 8,68 Å e 7,09 Å, assim como, sodalita com o pico principal em 6,35 Å mostrados na Figura 22 e confirmados pelas fichas PDFs 0.89-8015 e 0,89-8956.

A presença de sodalita está relacionado com a calcinação da caulinita a 700°C de acordo com resultados obtidos por Breck (1974), Barrer (1982), Murat *et al.*, (1992) e Santos (2011).

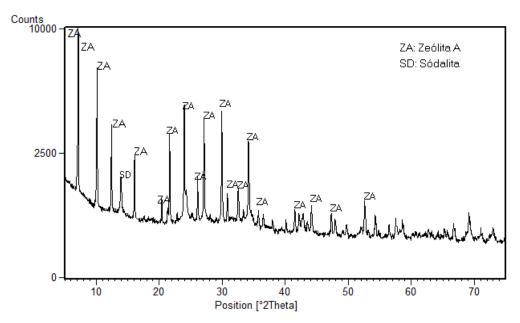


Figura 22- Zeólita sintetizada em sistema dinâmico por 2hs. Notar os principais picos da zeólita A (ZA) e um pico da sodalita (SD).

A zeólita sintetizada neste trabalho é considerada como de alto grau estrutural, pois conforme a figura 22 apresenta picos de alta intensidade, estreitos e bem definidos. Santos (2011) atribuiu essas características a diminuição da quantidade de material que não reagiu durante a síntese, fato este também confirmado pela análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2.2. Análise química da zeólita A

A composição química da zeólita sintetizada neste trabalho está apresentada na Tabela 4 Nela pode-se observar a pequena quantidade de impurezas (TiO₂ e Fe₂O₃) na composição deste material zeolítico, assim como a proporção de Al₂O₃ e SiO₂ com a proporção próximo a um (característico deste tipo de material). Cerca de 89,26 e 86,90% do óxido de alumínio e do óxido de silício presente no caulim de partida reagiram para formar a zeólita A.

Nota-se o aumento de 0,22% para 18,64% de Na₂O em relação ao material de partida, resultado esperado, pois a zeólita necessita de sódio no seu processo de formação. Essa quantidade caracteriza essa zeólita como sódica, uma vez que a percentagem de K₂O e CaO são baixas em relação ao Na₂O. A perda ao fogo de 19,89% é compatível com zeólitas do tipo A sintetizadas por Melo (2009) e Santos (2011).

Tabela 4 - Composição química (%-Peso) da zeólita sintetizada a partir do rejeito de caulim em sistema dinâmico

Amostra	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Outros	P.F.
Zeólita sintetizada	27,25	33,61	0,21	0,36	18,64	0,04	-	0,01	19,89

5.2.3 Análise granulométrica da zeólita A

A análise granulométrica da amostra sintetizada com tempo de reação de 2 horas está representada na Figura 23. Verificou-se uma distribuição bimodal com o seu $D_{50} = 12 \mu m$ e apresenta mais de 90% da granulometria abaixo de 30 μm , $D_{90} = 28,7 \mu m$. Esses diâmetros referem-se às fases cristalinas de zeólita A e hidroxisodalita e a moda de menor amplitude ou 10% com o diâmetro de 2,8 μm referem-se a pequenos aglomerados dessas fases.

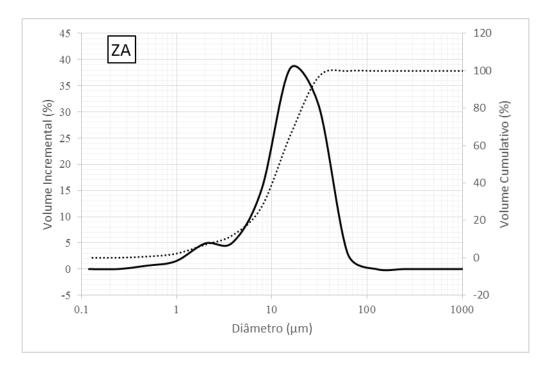


Figura 23- Analise granulometria da zeólita sintetizada

5.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG) da Zeólita A

A Figura 24 apresenta o resultado da análise térmica da zeólita A quando submetida a aquecimento até 1.100°C. Observa-se a presença de três picos endotérmicos, sendo os dois primeiros referentes a água de absorção de umidade em 76°C e 141°C. O terceiro pico, a 485°C, é interpretado como sendo de desidratação da estrutura cristalina (Santos, 2011).

Observa-se também a presença de três picos exotérmicos em 888°C, 901°C e 932°C associados a formação de outras fases minerais conforme descrito por Rabo (1974) e Maia (2007). O primeiro seria devido ao rompimento da estrutura cristalina da zeólita para uma fase amorfa, enquanto que o segundo e o terceiro correspondem a recristalização de uma outra fase. A perda de massa do material após análise corresponde a 16,52%, sendo 13,52% referente a perda de massa mais expressiva que corresponde a água de umidade e 3% de agua de hidratação.

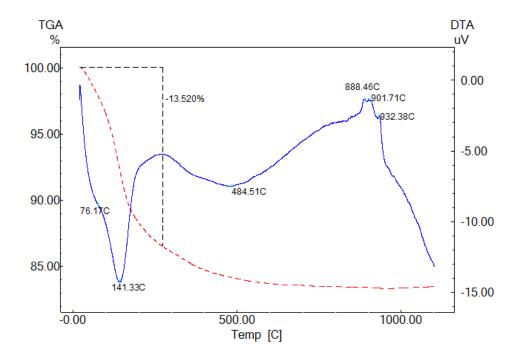


Figura 24- Análise termogravimétrica e Termodiferencial da zeólita sintetizada.

5.2.5 Micromorfologia e aspectos texturais da zeólita A

A análise de microscopia eletrônica de varredura da zeólita A é apresentada na Figura 25. Observa-se cristais bem formados, com as faces lisas e cristais intercrescidos com a morfologia cúbica dos cristais de zeólita A. Verifica-se também a presença de pequena quantidade de sodalita apresentando uma morfologia esférica entre os aglomerados cúbicos da zeólita. Os resultados são semelhantes aos encontrados por Santos (2011) que trabalhou com a síntese de material zeolítico em sistema dinâmico similar ao realizado neste trabalho, porém em escala de síntese maior.

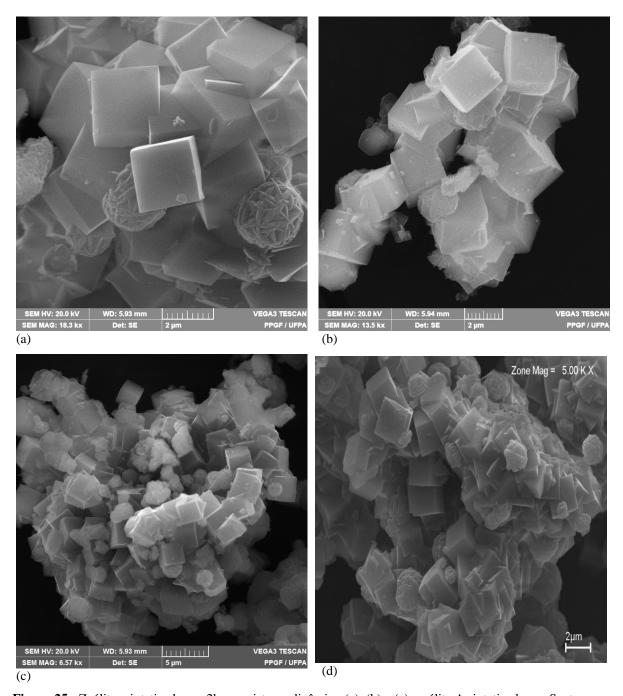


Figura 25- Zeólitas sintetizada por 2hs em sistema dinâmico (a), (b) e (c); zeólita A sintetizada por Santos (2011) nas mesmas condições (d).

5.2.6 Ponto de Carga Zero (PCZ) da Zeólita A

A análise do ponto de carga zero (PCZ) da zeólita foi realizada através do experimento dos 11 pontos, calculando a partir da média do pH final das soluções após o ajuste com as soluções de NaOH e HCl, conforme descrito na secção 4.1. O cálculo do pHpcz foi 9,03 para a zeólita A conforme apresentado na Figura 26. Neste valor a superfície do material apresenta carga nula.

De acordo com Silva *et al.* (2010), Cardoso (2010), Nascimento *et al.* (2014) e C. Li *et al.* (2015) para pH superior ao PCZ a superfície do material torna-se carregada negativamente e tende a adsorver substâncias de caráter catiônico enquanto que abaixo do ponto de carga zero ocorre o inverso, esse comportamento é explicado através da atração eletrostática de cargas opostas dos materiais.

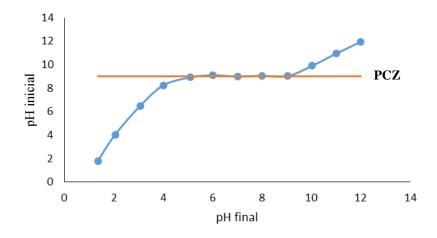


Figura 26- Ponto de Carga Zero da Zeólita A.

O estudo de adsorção dos corantes pela zeólita foi realizado em pH = 7,0, ou seja, abaixo do PCZ, pois em valores de pH acima desse ponto tornam a solução de corante incolor ficando inviável a análise de adsorção por espectrofotômetro UV- Visível.

O PCZ de adsorventes depende de vários fatores como: natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons H⁺ e OH⁻, etc. Portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente (Fungaro e Borrely, 2012).

5.3 ADSORÇÃO

Para o estudo de adsorção dos corantes foi primeiramente verificado os valores do comprimento de onda dos mesmos, obtidos por varredura em um Espectrofotômetro de UV-Vis conforme os valores mostrados na Tabela 5. Os comprimentos de onda de maior absorbância foram utilizados para análise de adsorção dos respectivos corantes.

Tabela 5-Valores do comprimento de onda para os corantes estudados.

Corantes	Comprimento de onda (nm)
Azul de Metileno (AM)	665
Violeta Cristal (VC)	585

5.3.1 Equilíbrio de adsorção do azul de metileno

O equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno e a percentagem de adsorção mostrados na Figura 27, apresenta soluções iniciais de concentração que variam de 2 a 16 mg L⁻¹ mantidas em contato por 24hs, na temperatura ambiente do laboratório (± 25°C) em pH 7. Observa-se que a percentagem de adsorção diminui com o aumento da concentração, pois mais moléculas do corante são incorporadas ao adsorvente, diminuindo a área e os sítios ativos disponíveis. Nas concentrações iniciais percebe-se a maior percentagem de adsorção, pois nestas concentrações a quantidade de corante não são suficientes para saturar o adsorvente (C. Li *et al.*, 2015).

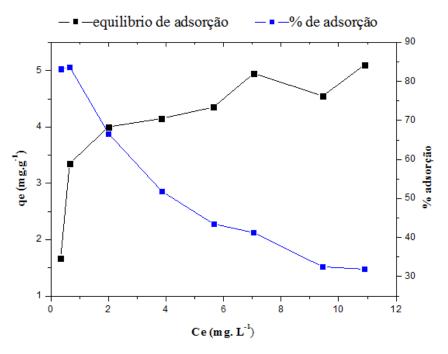


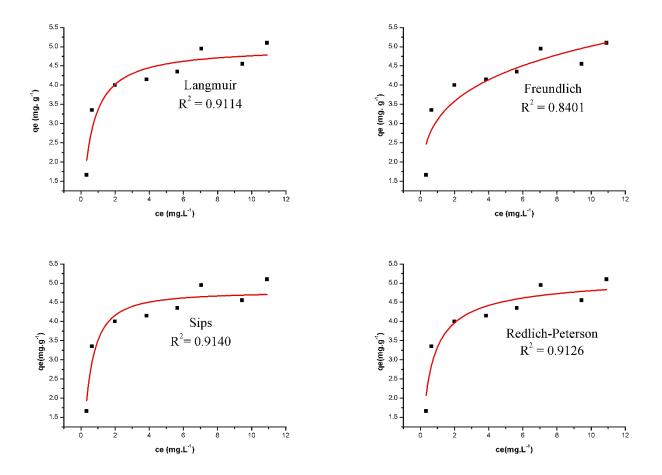
Figura 27- Equilíbrio de adsorção e percentagem de adsorção do AM (com massa de ZA = 10 mg, concentrações de AM = $2-16 \text{ mg L}^{-1}$, pH=7 e T± 25).

A capacidade máxima de adsorção do corante AM no equilíbrio foi de 3,35 mg g⁻¹ com eficiência de remoção de 83,75%.

5.3.1.1 Isoterma de adsorção do azul de metileno

A Figura 28 mostra a aplicação das isotermas dos modelos de Langmuir, Freudlich, Sips, Redlich-Peterson e Toth aos dados experimentais assim como o coeficiente de correlação (R²). Embora as isotermas e os coeficientes de correlação estejam próximos aos modelos aplicados, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção do AM é o de Sips .

Sips é a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com Papageorgiou *et al.* (2006) e Alves (2013) em baixas concentrações do adsorvato uma molécula de corante ocupa dois sítios e a adsorção reduz-se a isoterma de Freundlich e em elevadas concentrações a adsorção ocorre em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir.



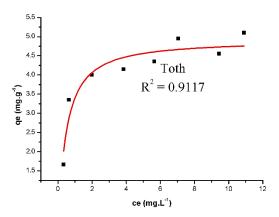


Figura 28- Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do AM.

A partir dos dados da Tabela 6 referente aos parâmetros das isotermas aplicadas no equilíbrio de adsorção do azul de metileno, observa-se que o valor do grau de heterogeneidade (n) do modelo da isoterma de Sips, indica que o sistema é heterogêneo, pois possui valor de 0,78163 (n = 1 refere-se a um sistema homogêneo, n < 1 heterogêneo e n > 1 indica a formação de mais de uma camada de adsorvato sobre o adsorvente) (Papageorgiou *et al.*, 2006).

A capacidade máxima de adsorção do AM no equilíbrio (Qmáx) para os modelos matemáticos aplicados apresentam valores próximos, sendo o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o de Sips com R^2 =0,91404 e Qmáx = 4,78382 como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros dos modelos de isotermas aplicados ao equilíbrio de adsorção do AM

Modelos	R ²	Qmáx	K	n	a	b
Langmuir	0,91141	4,99599	2,05547			
Freundlich	0,84018		3,09727	4,77485		
Sips	0,91404	4,78382	2,74099	0,78163		
Redlich-Peterson	0,91264		11,23877		2,37672	0,97434
Toth	0,91177	4,59115	1,98865			1,10766

5.3.1. 2 Microscopia eletrônica de varredura da adsorção do Azul de Metileno

Após a adsorção do corante azul de metileno verifica-se que a superfície da zeólita A anteriormente lisa tornou-se rugosa, devido a incorporação do corante conforme observado na Figura 29.

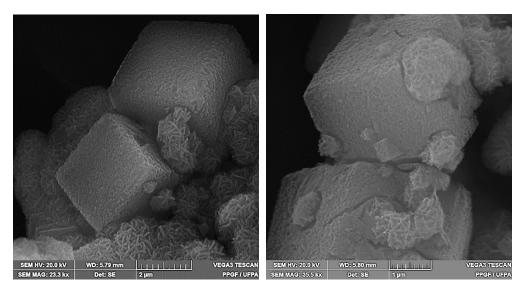


Figura 29- Zeólita A após a adsorção do corante azul de metileno apresenta superfície rugosa, diferente da observada antes da adsorção.

5.3.1. 3 Influência da massa para a adsorção do corante Azul de Metileno

A influência da massa no processo de adsorção do corante AM foi analisada fixandose a concentração de 10 mg L⁻¹ do corante e variando-se a massa de 0,002 g a 0,06 g (Tabela 7). Observa-se que a melhor massa de zeólita A para ser utilizada como adsorvente é a massa de 0,03 g, pois apresenta adsorção de 84,33% e a quantidade adsorvida no equilíbrio é de 2,811 g g⁻¹.

Tabela 7- Influência	da massa de zeólita A	na adsorção do corante AM.

ci (mg L-1)	ce (mg L ⁻¹)	ci-ce (mg L ⁻¹)	massa (g)	V(L)	qe (mg g ⁻¹)	% adsorção
10	7.20	2.80	0.002	0.01	14.000	28.00
10	7.13	2.87	0.005	0.01	5.733	28.67
10	5.40	4.60	0.01	0.01	4.600	46.00
10	2.90	7.10	0.02	0.01	3.550	71.00
10	1.57	8.43	0.03	0.01	2.811	84.33
10	0.73	9.27	0.04	0.01	2.317	92.67
10	0.70	9.30	0.05	0.01	1.860	93.00
10	0.30	9.70	0.06	0.01	1.617	97.00

Embora a percentagem adsorvida seja maior para as massas de 0,04 a 0,06 g do adsorvente a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (qe) diminui, como pode ser observado na Figura 30. Por essa razão, a massa de 0,03 g de zeólita A é a melhor massa para realizar a adsorção do corante AM na concentração de 10 mg L⁻¹.

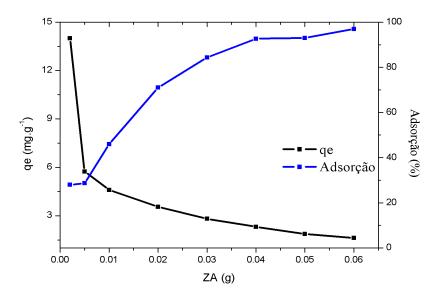


Figura 30- Influência da massa na adsorção do AM.

5.3.1.4 Cinética de adsorção do corante Azul de Metileno

Os dados cinéticos de adsorção do corante AM pela zeólita ajustam-se melhor ao modelo de pseudo segunda ordem, pois este modelo matemático apresenta o melhor coeficiente de correção ($R^2=1$), maior velocidade de reação (K) e q_e experimental igual ao q_e calculado quando comparado com o modelo de pseudo primeira ordem conforme a Tabela 8.

Tabela 8- Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A.

Experimental	Pseudo	Pseudo primeira Ordem			eudo Segun	da Ordem
qe exp (mg g ⁻¹)	\mathbb{R}^2	K (min ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	\mathbb{R}^2	K (min ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)
2,90	0,2926	0,002303	0,6091	1	0,3448	2,9002

Graficamente observa-se a melhor correlação de dados quando aplicado o modelo cinético de pseudo segunda ordem (Figura 31). De acordo com C. Li *et al.* 2015 quando esse

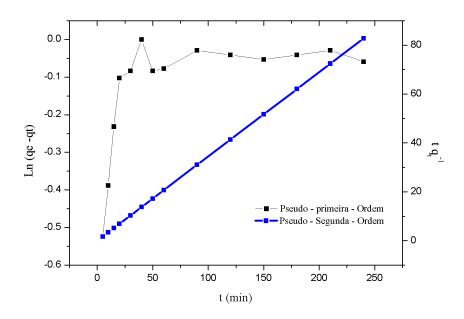


Figura 31- Modelos cinéticos aplicados na adsorção do AM pela zeólita A.

modelo melhor se ajusta aos dados indica que o processo de adsorção ocorre por quimissorção.

5.3.1. 5 Termodinâmica de adsorção do corante Azul de Metileno

Os parâmetros termodinâmicos na Tabela 9 foram determinados a partir da equação da energia livre de Gibbs, ΔH e ΔS da regressão linear da equação de Van't Hoff (equação 26), utilizando a constante K (L g⁻¹) do modelo de Langmuir.

O valor negativo de ΔH nas concentrações iniciais de 4 a 14 mg L⁻¹ caracteriza o processo de adsorção do corante AM como exotérmico. Em concentrações mais elevadas (16 a 26 mg L⁻¹) e nas concentrações testadas (4 a 26 mg L⁻¹), os valores de entalpia são positivos indicando que o processo de adsorção do AM ocorre com absorção de energia, ou seja, endotérmico.

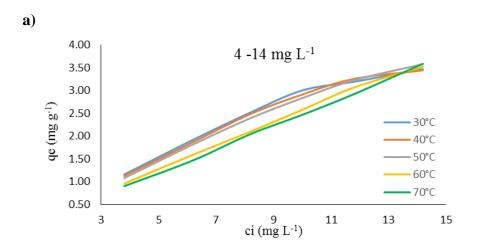
Wang S. & Zhu ZH (2006), Sapawe, (2013), Li *et al.*, (2015), também obtiveram ΔH positivo com concentração acima de 50 mg L⁻¹ de AM. Dessa forma a adsorção do AM em zeólitas do tipo A a partir de fontes distintas, quando submetidos a variação de temperatura tendem a absorver energia.

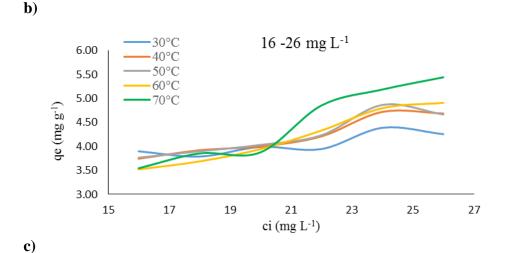
O Valor positivo da entropia (+ 0,4409 e + 0,4523) de acordo com Breck (1974), Zheng *et al.* (2008), Li *et al.*, (2015) e Rocha, Junior (2015) corresponde ao aumento da randomicidade da interfase sólido-solução. Neste estudo ocorreu uma menor aleatoriedade na relação sólido-soluto em concentrações mais baixas e o inverso nas concentrações mais elevadas.

Na Tabela 9 observam-se os valores negativos de ΔG, indicando a viabilidade e espontaneidade da adsorção de AM através da zeólita A. Em concentrações mais baixas verifica-se um aumento dos valores de ΔG apontando a diminuição da adsorção com o aumento da temperatura e o inverso pode ser observado nas concentrações mais elevadas e ao logo da faixa de concentração estudada conforme a Figura 32.

Tabela 9- Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante azul de metileno

Concentração		Δ	ΔΗ	ΔS			
$(mg L^{-1})$	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	(KJ mol ⁻¹)	$(J \ mol^{\text{-}1} \ K^{\text{-}1})$
4-14	-34,6352	-33,1044	-30,7704	-29,2155	-16,1591	-77,224	-0,1432
16-26	-22,7780	-35,3735	-36,8613	-36,4272	-36,4208	+107,409	+0,4409
4-26	- 20,2809	-20,5027	-33,8243	-32,1195	-36,9230	+ 117,46	+ 0,4523





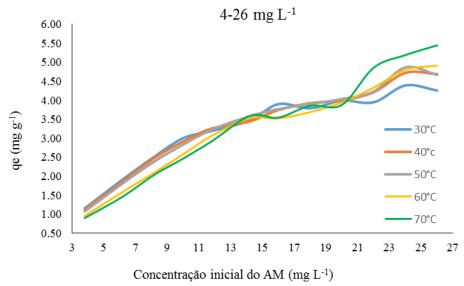


Figura 32- Influência da temperatura na adsorção do corante AM a) concentração de 4 a 14 mg L-1; b) concentração de 16 a 26 mg L-1 e c) concentração de 4 a 26 mg L-1.

5.3.1.6 Efeito do pH na adsorção do Azul de Metileno

Muitos estudos sugerem que o pH da solução do corante desempenha um papel importante no processo de adsorção e particularmente na capacidade de adsorção. A variação da adsorção da ZA foi investigada a valores de pH entre 3,0 e 7,0 como mostrado na Figura 33. O valor de pH mais favorável para adsorção do corante AM pela ZA é o 6,0, pois é nesse valor que se tem a maior quantidade de corante adsorvida, 6,2 mg g⁻¹.

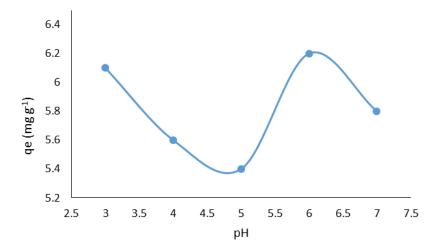


Figura 33- Efeito do pH na adsorção do AM (conc. Inicial = 10 mg L⁻¹; Adsorvente = 0,01 g/10 ml; tempo de contato = 200 min)

Li *et al.*, 2015 investigou a influência do pH na adsorção de AM por zeólita A sintetizada a partir de resíduo de manganês eletrolítico encontrou resultados semelhantes ao deste trabalho em que o melhor pH foi 6,0. Em valores de pH abaixo de 4,0 os cristais de zeólita colapsam. Em valores de pH alcalino o AM tornasse incolor, tornando inviável a quantificação da adsorção desse corante em valores de pH elevados.

5.3.2 Equilíbrio de adsorção do violeta cristal

O equilíbrio de adsorção do corante violeta cristal (VC) e a percentagem de adsorção mostrados na Figura 34, apresenta soluções inicias de concentração que variam de 2 a 16 mg L⁻¹ mantidas em contato por 24 hs, na temperatura ambiente do laboratório (± 25°C) em pH 7. Observa-se que com o aumento da concentração a quantidade de corante adsorvida aumenta, assim como a percentagem de adsorção, sendo a capacidade adsorvida no equilíbrio de 14,09 mg g⁻¹ com eficiência de remoção de 88, 06%.

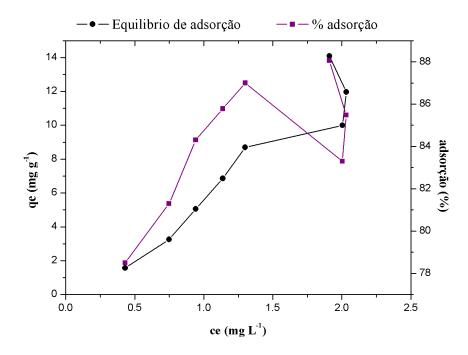


Figura 34- Equilíbrio de adsorção e percentagem de adsorção do AM (com massa de ZA=10mg, concentrações de AM= 2-16 mg L⁻¹, pH=7 e T± 25).

5.3.2.1 Isoterma de adsorção do violeta cristal

A Figura 35 apresenta os modelos matemáticos aplicados na adsorção do corante VC, observa-se a partir do coeficiente de correlação o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo da isoterma de Redlich-Peterson com R² = 0,9028, entretanto, outros parâmetros devem ser considerados, entre eles o valor de B que para o modelo de Redlich-Peterson deve estar entre zero e um (Ho *et al.*, 2002) para que este modelo possa explicar a adsorção.

A Tabela 10 mostra que para adsorção do VC pela zeólita A o modelo de Redlich-Peterson não se aplica. A isoterma que melhor explica a adsorção é o modelo de Freundlich, pois apresenta os parâmetros favoráveis para essa adsorção e justifica o aumento da adsorção quando se aumenta a concentração do corante, posto que esse modelo apresenta como característica a adsorção em multicamadas.

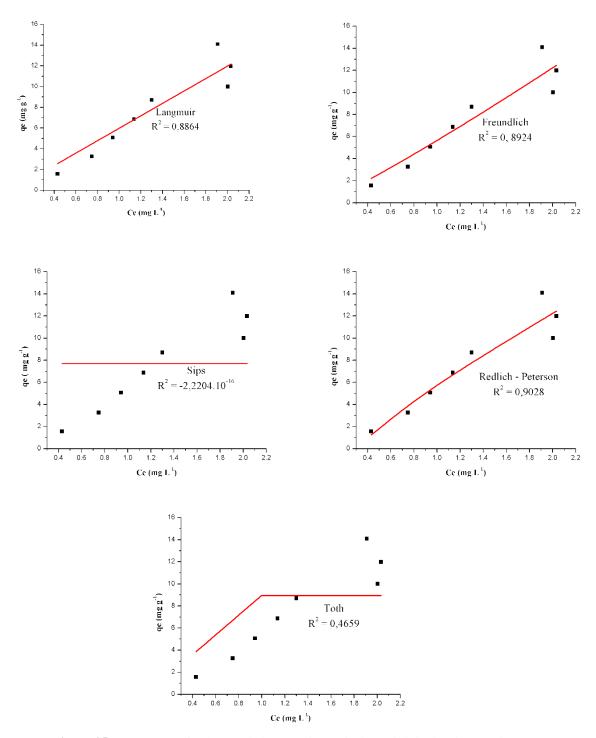


Figura 35- Isotermas aplicadas aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do VC

Modelos	\mathbb{R}^2	Qmáx	K	n	a	В
Langmuir	0,8864	72161,1752	8.2974.10 ⁻⁵			
Freundlich	0,8924		5,6476	0,8977		
Sips	-2,2204.10 ⁻¹⁶	9,6728	3,8705	-2,4970.10 ²²		
Redlich-Peterson	0,9028		6,1675		0,0770	-3,1680
Toth	0,4659	3,0050	2,9846			992,4012

Tabela 10- Parâmetros dos modelos de isotermas aplicados ao equilíbrio de adsorção do VC

5.3.2. 2 Microscopia eletrônica de varredura da adsorção do Violeta cristal

Após 24h de contato do adsorvente com o corante violeta cristal verifica-se que a superfície da zeólita A anteriormente lisa tornasse levemente rugosa, devido a incorporação do corante através do processo de adsorção conforme observado na Figura 36.

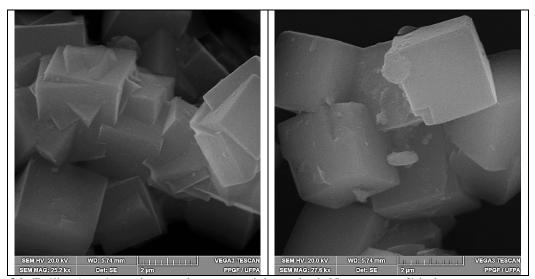


Figura 36- Zeólita A após a adsorção do corante violeta cristal. Notar a superfície levemente rugosa após a adsorção.

5.3.2. 3 Influência da massa para a adsorção do corante Violeta Cristal

A influência da massa no processo de adsorção do corante VC foi analisada fixando-se a concentração de 10 mg L⁻¹ do corante e variando-se a massa de 0,002g a 0,06g (Tabela 11). A melhor massa de zeólita A para ser utilizada como adsorvente é a massa de 0,02 g, pois apresenta adsorção de 94% e a quantidade adsorvida no equilíbrio é de 4,7g g⁻¹.

ci (mg L-1)	ce (mg L-1)	ci-ce	massa (g)	v(L)	qe	%
10	4.267	5.733	0.002	0.01	28.667	4

Tabela 11- Influência da massa de zeólita A na adsorção do corante VC

ci (mg L ⁻¹)	ce (mg L-1)	ci-ce	massa (g)	v(L)	qe	% adsorção
10	4.267	5.733	0.002	0.01	28.667	57.333
10	2.500	7.500	0.005	0.01	15.000	75.000
10	1.100	8.900	0.01	0.01	8.900	89.000
10	0.600	9.400	0.02	0.01	4.700	94.000
10	0.533	9.467	0.03	0.01	3.156	94.667
10	0.433	9.567	0.04	0.01	2.392	95.667
10	0.633	9.367	0.05	0.01	1.873	93.667
10	0.567	9.433	0.06	0.01	1.572	94.333

Observa-se de acordo com a Figura 37, que o aumento da massa de zeólita a partir de 0,03 g diminui progressivamente a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (qe), enquanto que a percentagem de adsorção sofre pequenas variações de 93% a 95%. Dessa forma, conclui-se que a melhor quantidade de zeólita A para a adsorção do corante VC na concentração de 10mg L⁻¹ é 0,02 g.

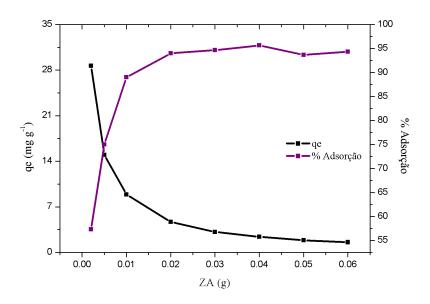


Figura 37- Influência da massa na adsorção do VC.

Ao comparar a quantidade de massa de zeólita A na adsorção dos corantes AM e VC verifica-se que na adsorção do VC utiliza-se uma menor quantidade de massa de adsorvente e se obtém valores de qe e percentagem de adsorção mais elevada.

5.3.2. 4 Cinética de adsorção do corante Violeta Cristal

Os dados da cinética de adsorção do corante VC na zeólita A se ajustam ao modelo de pseudo segunda ordem, pois o valor da velocidade de reação é maior que o de pseudo primeira ordem, o valor experimental da quantidade de corante adsorvida no equilíbrio é igual ao valor de pseudo segunda ordem, assim como o melhor coeficiente de correlação (Tabela 12).

Tabela 12- Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela zeólita A

	Experimental	Pseudo – primeira- Ordem			Pseudo – Segunda- Ordem		
	qe exp (mg g ⁻¹)	\mathbb{R}^2	K (min ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)	\mathbb{R}^2	K (min ⁻¹)	qe (mg g ⁻¹)
VC	2,60	0,7289	0,003224	1,9248	1	0,3846	2,6001

A melhor correlação dos dados quando aplicado o modelo cinético de pseudo segunda ordem é vista na Figura 38. De acordo com Li *et al.* (2015) quando esse modelo se ajusta melhor aos dados experimentais indica que o processo de adsorção ocorre por quimissorção.

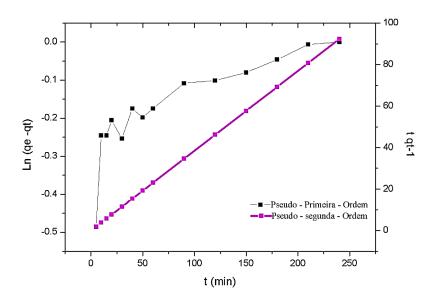


Figura 38- Modelos cinéticos aplicados na adsorção do VC pela zeólita A.

5.3.2. 5 Termodinâmica de adsorção do corante Violeta Cristal

O estudo termodinâmico da adsorção do corante VC, verificados a partir dos cálculos da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) mostrados na Tabela 13, verifica-se que o processo de adsorção do VC pela Zeólita A apresenta-se favorável e espontâneo, pois os valores de ΔG para todas as temperaturas estudadas apresentou valor negativo.

A adsorção pode ser classificada como exotérmica, caracterizada pelo valor negativo de ΔH. O processo que rege a adsorção do VC com a ZA é físico ou fisissorção, uma vez que a magnitude da entalpia é usada para classificar interações adsorvato-adsorvente e de acordo com alguns autores (Jaycock & Parfitt, 1981; Sun & Wang, 2010; Silva, 2014 e Bazzo, 2015), valores de ΔH abaixo dos 20 KJ mol⁻¹ indicam que o processo de adsorção é físico.

De acordo com Kyzas & Bikiaris (2013) e Travlou et al. (2013) valores positivos de entropia sugerem um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido, dessa forma as moléculas de água coordenadas são deslocadas pelas moléculas do corante proporcionando um aumento na entropia transacional maior do que a perdida pelas moléculas de corante durante a adsorção, ocasionando um incremento na aleatoriedade adsorvente-adsorvato (Bozzo, 2015).

Tabela 13- Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante Violeta Cristal

Concentração		ΔG (KJ mol ⁻¹)					ΔS
(mg L^{-1})	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	(KJ mol ⁻¹)	$(J \text{ mol}^{\text{-}1} \text{ K}^{\text{-}1})$
4-26	-16,0385	-16,9361	-15,0118	-16,9357	-16,9059	- 11,1490	0,01614

A partir da Figura 39 observa-se que o aumento da temperatura na adsorção do corante VC não apresenta mudança significativa na capacidade máxima de adsorção, ou seja, na faixa de concentração estudada não ocorre variações apreciáveis na capacidade das moléculas do corante de transpassar a estrutura porosa do adsorvente.

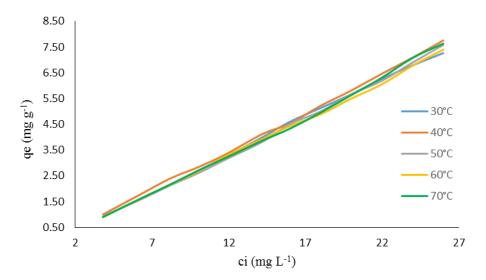


Figura 39-Influencia da temperatura na adsorção do corante Violeta Cristal.

5.3.2.6 Efeito do pH na adsorção do Violeta Cristal

O efeito do pH na adsorção do corante VC pela ZA foi investigada variando-se o pH na faixa de 3,5 a 7,0 utilizando-se uma concentração de 10 mg L⁻¹ de VC e 0,01 g do adsorvente em cada pH testado, com ensaios em triplicata com 24 horas de contato.

Ao analisar a Figura 40, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção (qe) variou entre 3,9 e 8,7 mg g⁻¹, apresentando um percentual de remoção, calculado pela equação 18, entre 39 e 87%.

Em valores de pH ácido abaixo de 4,0 os cristais da zeólita A colapsam, não sendo possível trabalhar nessa faixa de pH para adsorção. De acordo com Adans & Rosensteim (1994) e Silva (2014) em meio alcalino com pH maior que 8,0 o corante VC torna-se gradativamente incolor, pois começa a acontecer um ataque nucleofílico das hidroxilas no carbono central, dando origem ao trifenilmetanol, que se apresenta incolor. Portanto, para a adsorção na faixa estudada o melhor pH é 7,0.

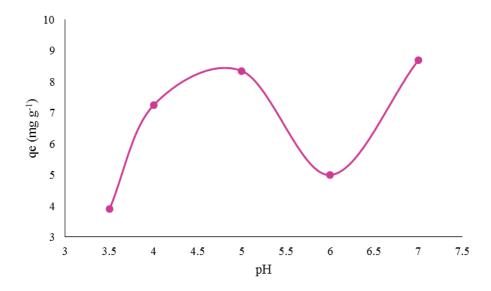


Figura 40- Efeito do pH na adsorção do VC (conc. Inicial = 10 mg L⁻¹; Adsorvente = 0,01 g/10 ml))

5.4 DESSORÇÃO

O estudo de dessorção dos corantes AM e VC foram realizados com dois solventes em cinco proporções. Essa técnica foi utilizada a fim de verificar qual o melhor solvente ou a melhor proporção da mistura destes para remover o adsorvato da superfície do adsorvente.

Como observado na Tabela 14 a dessorção dos corantes AM e VC sobre a ZA, foi mais efetiva com a mistura água:metanol (50:50). Verifica-se que à medida que a concentração do metanol na mistura aumenta, a eficiência de dessorção do corante também aumenta. Com a água e o metanol puros não se obteve bons resultados de dessorção. Segundo Ferreira (2011) a interação intermolecular água-etanol por meio de ponte de hidrogênio é importante no mecanismo de dessorção. Na mistura água:metanol, a força de interação intermolecular resultante é maior e há um aumento de entropia quando comparado com as substâncias puras e há liberação de energia (processo exotérmico).

A dessorção do corante VC em relação ao AM foi menor uma vez que a percentagem de dessorção foi 25%, ou seja, 75% do VC permaneceu adsorvido na estrutura do adsorvente. Há a necessidade de investigar outros solventes para uma melhor dessorção do corante Violeta Cristal.

Tabela 14	-Dessorção	dos corantes	AM e VC.

Corante	Reagente	C. Adsorvida (mg L ⁻¹)	C. Dessorvida (mg L ⁻¹)	Dessorção (%)
	Água	7,9	1,43	18,10
	Metanol	7,8	6,80	87,18
Azul de	25% água+ 75% metanol	7,27	4,96	68,22
metileno (AM)	50% água+ 50% metanol	7,9	7,6	96,20
	75% água + 25% metanol	7,9	3,3	41,77
	Água	9	0,76	8,44
	Metanol	9	1,80	20
Violeta Cristal	25% água+ 75% metanol	9,4	1,80	19,15
(VC)	50% água+ 50% metanol	9,03	2,30	25,47
	75% água + 25% metanol	8,85	1,86	21,01

5. 5 REGENERAÇÃO TÉRMICA DA ZEÓLITA A

Os testes de regeneração térmica, foram realizados com o intuito de reaproveitar o adsorvente após a adsorção dos corantes AM e VC. A zeólita foi submetida a tratamento térmico por um determinado tempo e posteriormente utilizado para novo processo de adsorção. As temperaturas testadas foram: 450°C, 550°C e 650°C por 2h.

Como pode ser observado na Figura 41, dentre as temperaturas testadas a que mais reduz a percentagem de massa (± 85%) para o corante AM é a temperatura de 650°C e a massa se estabiliza em ± 50 min. Em 450°C para o tempo estudado a perda de massa não fica estável e apresenta-se em torno de 75% perdendo apenas 25%. Em 550°C a perda de massa é crescente, porém não se estabiliza necessitando de mais tempo nesta faixa de temperatura.

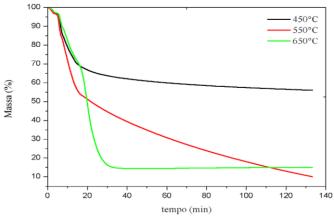


Figura 41- Analise térmica do corante AM em diferentes temperaturas

Na Figura 42 compara-se a análise térmica dos corantes na temperatura de 650° C por 2 horas e observa-se que a perda de massa do corante VC (98,88%) é maior do que a do corante AM (85%), sendo que o tempo para a perda de massa do AM se estabilizar é \pm 50 min e para o corante VC é de \pm 120 min.

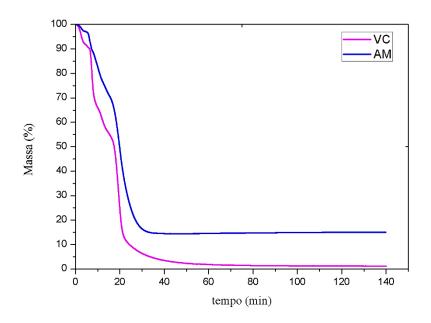


Figura 42- Analise térmica corante AM e VC em 650°C por 2h.

Na figura 43 observa-se a eficiência de adsorção da zeólita A com a adsorção do AM após os ciclos de regeneração térmica, mostra que a percentagem de adsorção sem a regeneração é de 91% com capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (qe) de 3,04 mg g $^{-1}$ de AM, após o quinto ciclo de regeneração a eficiência de adsorção diminui \pm 7%, passando a adsorver 84% com capacidade máxima de adsorção de 2,80 mg g $^{-1}$.

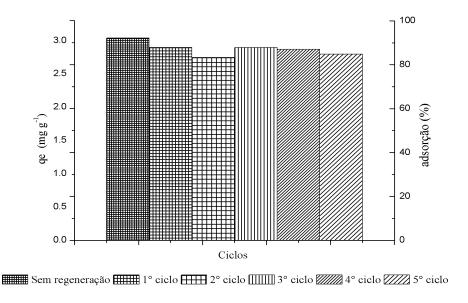


Figura 43- ciclos de regeneração térmica do AM.

Na Figura 44 mostra os ciclos de regeneração da ZA com o corante violeta cristal, onde se observa que ocorre pouca variação da percentagem de adsorção, do adsorvente não regenerado (94%) para o último ciclo de regeneração (91%), ou seja, apenas 3%. A capacidade máxima de adsorção diminui de 0,10 mg g⁻¹, passando de 3,13 mg g⁻¹ para 3,04 mg g⁻¹.

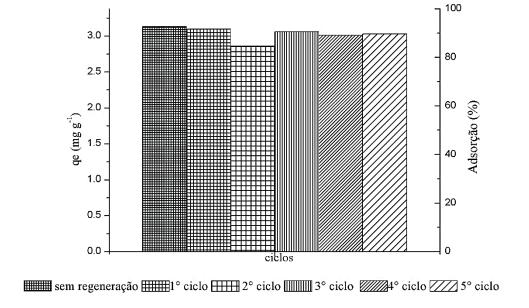


Figura 44 - ciclos de regeneração térmica do VC.

Ao comparar a Tabela 15, que traz referências de regeneração térmica de diferentes zeólitas com os obtidos nesse trabalho, verifica-se que o aumento da temperatura para 650°C o tempo para regenerar o adsorvato com o corante AM é 50 min, menor do que os referenciados na tabela 15, assim como a perda de eficiência.

Tabela 15- Referências de regeneração térmica.

Referência	Adsorvente	Adsorvato	Condições	Perda da Eficiência (%)
S. Wang, Z.H. Zhu 2006	Zeólita Natural da Australia		550°C/5h	± 40
S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad 2010	Mordenita e nanocristais de Mordenita	AM	550°C/5h	25
N. Sapawe <i>et a</i> l. 2013	Zeólita NaAmw		550°C/3h	7,1
L. Lin et al 2016	Zeólita P (1) Zeólita P (2)		450°C/2h	15,7 6,4

6. CONCLUSÕES

A zeólita A, mostrou nos testes de adsorção a capacidade de ser utilizada como adsorvente para remover corantes orgânicos catiônicos como o Azul de metileno e violeta cristal de efluentes.

A adsorção do AM em baixas concentrações ocorre em multicamadas e em monocamadas quando se eleva a concentração do corante, sendo o modelo matemático que melhor se ajusta aos dados experimentais do AM é o Sips, que é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. A adsorção do VC, ocorre em multicamadas e se ajusta melhor ao modelo matemático de Freundlich.

Avaliando a capacidade de adsorção da zeólita A nas mesmas condições para os corantes estudados, verificou-se que a percentagem de adsorção é 10% maior para o corante VC em relação ao corante AM.

A cinética de adsorção do AM e do VC, se adequa ao modelo de pseudo segunda ordem indicando que a adsorção ocorre por quimissorção.

O estudo termodinâmico do AM mostrou que em baixas concentrações o aumento da temperatura não favorece o processo de adsorção, porém em concentrações mais elevadas ela proporciona o aumento. Para o corante violeta cristal o aumento da temperatura não apresenta significativa influência dentro da faixa de concentração estudada.

De acordo com os valores da energia livre de Gibbs tanto a adsorção do AM quanto a do VC, apresenta-se favorável e espontânea. Em concentrações baixas o valor de entalpia para o AM indica uma reação exotérmica, com liberação de energia. Para as concentrações mais altas a entalpia indica reação endotérmica com absorção de energia. Já para o VC ao logo da faixa de concentração estudada, a entalpia indica reação sempre exotérmica.

A dessorção dos corantes, mostrou que a melhor proporção dos solventes é 50% de água com 50% de metanol, sendo que para o AM a dessorção foi acima de 96%, sendo bastante significativa. Para o VC essa também foi a melhor proporção dos solventes, entretanto, a percentagem dissolvida foi de somente ± 25%, indicando a necessidade de estudos de outros solventes para a dessorção deste corante.

A regeneração térmica a 650°C da zeólita A com os corantes mostrou-se eficaz, de forma que ocorre uma diminuição do tempo de regeneração comparado com valores encontrados na literatura, sendo que a perda de eficiência de regeneração térmica após cinco ciclos de adsorção é de 7% e 3% respectivamente para o Azul de metileno e violeta cristal.

Demostrando a possibilidade de reutilizar o adsorvente após tratamento térmico tendo perda de eficiência de menos de 10%.

REFERÊNCIAS

Adans E.Q. & Rosenstein L. 1994. J. Amer. Chem. Soc., 7: 1452-1473.

Akolekar, D., Chaffee, A., Howe, R. F. 1997. *The transformation of kaolin to low-silica X zeolite*. *Zeolites*, **19**, p. 359-365.

Aleni, S.; Koumanova, B. 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. v. 40, p.175–192.

Alkan M., Hopa C., Yilmz 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: 176-184.

Alves F.C. 2013. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. MS Dissertation, Programa de pós-graduação em agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras.

Angélica R.S. 2006. Possible uses of kaolin residues and transformed materials from the Amazon region (northern Brazil) for environmental applications. In: ______. 7th International Symposium on Environmental Geochemistry, Beijing, China. Supplementary Issue of the Chinese Journal of Geochemistry, 25, p. 25.

Antunes, L. 2012. Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólita do tipo 4A. MS Dissertation, Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do extremo Sul Catarinense.

Aranovich G. & Donohue M. 1998. Analysis of adsorption isotherms: Lattice theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. Journal of Colloid and Interface Science., **200**: 273-290.

Atkins P.W. & Paula J. 2008. *Físico-química*. 8. ed. Rio de Janeiro, LTC, v. 2, p 427.

Baldissarelli, V. Z. 2006. Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos. MS Dissertation. Universidade Regional de Blumenau.

Barata M.S. 2007. Aproveitamento dos resíduos cauliníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para a fabricação de um material de construção (pozolanas). PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 396 p.

Barata M.S.; Dal Molin D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulinítico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. Ambiente Construído, **2:** 69-78.

Barrer, R.M. 1982. *Hydrothermal chemistry of zeolites*. London: Academic Press, p. 260.

Barros M.A.S.D. & Arroyo P.A. 2002. Métodos de remoção de cromo de águas residuárias. In: ______. *Métodos de adsorção*. Maringá, Universidade Estadual de Maringá, p.76-99.

Bazzo, A. 2015. Aplicação e caracterização do caroço de abacate (Persea amaricana mil) como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. MS Dissertation, Programa de pós graduação em ciência dos materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier Ltda, 1224p.

Bieseki, L. 2012. Síntese de zeólitas e argilas ácidas pilarizadas a partir de matérias primas naturais. MS Dissertation,. Programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Breck, D. W. 1974. Zeolite Molecular Sieves. New York, John Wiley and Sons, 771 pp.

Brindley 1986. Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. Clays and Clay Minerals, 34: 239- 249

Bristow C. M. 1987. World kaolins. *Genesis, Exhpoitation, and Application*. Industrial Minerals, 238: 45-59.

Byrappa,; YOSHIMURA, M.; "Handbook of hydrothermal technology" William Andrew Publishing, LLC – Norwich, New York. U.S.A.; 2001. In: ______. FERNANDES, Alberto de Andrade. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

Cardoso, A. M. 2012. Síntese integrada em condições brandas de zeólitas 4ª e NaP, a partir de cinzas de carvão, para uso em detergente e descontaminação ambiental. MS Dissertation, em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Carneiro, B.S. 2003. O Caulim Duro da Região do Rio Capim, Pará: Mineralogia, Geoquímica e Avaliação das Propriedades Cerâmicas. 2003. MS Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará.

Carneiro B.S., Angélica R. S., Scheller T., Castro E. A. S., Neves R. F. 2003. *Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará*. Cerâmica, **49:** 237–244.

Cavalcante JR, C. L. 1998. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. PhD Thesis, Universidade Federal do Ceará, 188p.

Chaves, T. F. 2010. Síntese e propriedades da zeólita Fau com cristais manométricos. MS Dissertation em Engenharia Química, Universidade de São Carlos.

Chiou, M.-S.; Ho, P.-Y.; Li, H.-Y. 2004. *Adsorption of anionic dyes in acid solutions using. chemically cross-linked chitosan beads*. Dyes and Pigments, 2004. v. 60, p. 69–84.

Cundy, C. S. & Cox, P. A. 2005. *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism* Microporous Mesoporous Mater., 82: 1-78.

Dana, J. D. 1981. Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut). São Paulo, LTC, 642 p.

Demirbas, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials v. 167, p. 1–9,

Diniz, G. A. 2014. Estudo da adsorção de corantes presentes em efluente da lavagem de cartuchos de impressão empregando carvão ativado. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Dyer, A. 2005. Ion-exchange properties of zeolites. United Kingdom: ELSEVIER, 24 p.

Englert, A. H.; Rubio, J. 2005. *Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite*. Int. J. Miner. Process, v. 75, p. 21-29.

Ferreira, P. C. 2011 Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão. MS Dissertation, em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

Flores S.M.P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. PhD Thesis, Universidade Federal do Pará.

Flores, S.M.P. e Neves, R. F. 1997. *Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento do caulim*. Cerâmica 43: 283-284.

Furlan F.R. 2008. Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis. MS Dissertation, Universidae Federal de Santa Catarina, Santa Catarina

Fysh S. A., Cashion J. D., Clark P. E. 1983. Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I-structural iron. Clays and Clay Minerals, 31 (4): 285-292.

Ghosh D. & Bhattacharyya K. G. 2002. *Adsorption of methylene blue on kaolinite*. Applied Clay Science, 20: 295-300.

Gianetto et al. Zeolitas 2000. *Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas,

Gomes C. F. 1986. Argilas: *O que são e para que servem?* Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

Grim, R. E. 1953. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill.384p.

Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2^a ed. New York: McGraw Hill.

Gualtiere, A.; Norby, P.; Artioli, G.; Hanson, J. 1997. *Kinetcs of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites*. Physical Chemical Minerals. v. 24, p. 191-197.

Guaratini, C.C.I.; Zanoni, M.V. 2000. *Corantes têxteis*. São Paulo, Quím. Nova. v. 23, p. 71-78.

Gupta, V.; Suhas. 2009. *Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review*. Journal of Environmental Management. v. 90, p. 2313–2342,

Helby, W.A. 1952. Adsorption isotherm studies. Chemical Engineer., v. 59.

Heller-Kallai L. 2006. *Thermally Modified Clay Minerals*. Handbook of Clay Science. Vol. 1 Elsevier Ltd.

Hildebrando, E. A. 2012. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente. PhD Thesis, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo. 142p.

Index Colour. 2002. (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists).

Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwoord, onichester.

Kim W., Zhang Q. & Saito F. 2000. *Syntheses of Zeolite-A and X from kaolinite activated by mechanochemical treatment*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 33, 217–222.

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 Mater., 110: 177–185.

Kyzas, G. Z.; Lazaridis, N. K.; Bikiaris, D. N. 2013. Carbohyd. Polym. 91, , 198-208.

Lagergren, S.Zur theorie dersogenannten adsorption geloster stoffe. Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl., v. 24, p. 1-39, 1898.

Lima F. S. S. 2006. *Utilização da lama vermelha e do resíduo caulinitico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland*. MS Dissertation, Instituto tecnológico, Universidade Federal do Pará.

Lima, J.M. 2004. Estudo do aproveitamento do resíduo do beneficiamento de caulim como matéria prima na produção de pozolanas para cimentos compostos e pozolânicos. MS Dissertation, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará.

Lin, Lidan; Yan; Lin, Chunjie; Li, Wu, Deyi; Hainan Kong. 2016. Synthesis of zeolite/hydrous metal oxide composites from coal fly ash as efficient adsorbents for removal of methylene blue from water. International Journal of Mineral Processing. 148. () 32–40

Luna, F. J.; Schuchardt, U. 2001. *Modificação de Zeólitas para o uso em catálise*. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892.

Luz, A. B. 1995. Zeólitas: propriedades e usos industriais, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.

Maia, A. A. B. 2007. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente, MS Dissertation, em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará.

Maia, A. A. B. 2011. Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de Caulim da Amazônia com aplicações em adsorção. PhD Thesis, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará.

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), 127–136.

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

Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A.; Neves, R. F. 2008. *Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia*. Cerâmica, v. 54, p. 345-350.

Martelli M. C. 2006. transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do rio capim e do rio jarí- brasil, PhD Thesis, Universidade Federal do Pará.

McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. 2001. *Unit Operations of Chemical Enginnering*. McGraw Hill International Ed., 6th ed.

Mckay, G. 1996*Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewater*. Florida: CRC Press, 186 p.

Melo, C. R. 2009. Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis. 78p

Menezes R.A. 2011. Cinética de obtenção de zeólita 5A a partir de zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Trabalho de conclusão de curso, Centro de Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 63p.

Mestdagh M. M., Vievoye L., Ilerbillon A. J. 1980. *Iron in kaolinite: II The relationship between kaolinite crystallinity and iron content*. Clay Minerals 15: 1-13. Meunier A. (ed.) 2001. *Clays*. Springer Germany, 470 pp

Mezzari, A. I. *Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas*. 2002. MS Dissertation, Universidade Federal de santa Catarina, Florianópolis,

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.

Miranda, E. S. 2011. Avaliação da capacidade dessecante de adsorventes e sua reutilização pós-regeneração. Trabalho de Conclusão de Curso da Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Pará.

Monte M. B. M., Paiva P. R. P., Trigueiro F. E. 2003. *Técnicas alternativas para a modificação do caulim*. Cetem, Rio de Janeiro, 48p.

Moraes, C. G. 2010. Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio. 2010. 107p. MS Dissertation, em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará.

Moraes, M. C. 2008. Adsorção de Cromato em Materiais Sintetizados a Partir de Rejeito de Caulim do Rio Capim. MS Dissertation, em Geoquímica e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.

Moura, R. A. 2016. O estudo de adsorção dos corantes azul royal tiafix e preto tiassolan utilizando o carvão de osso como adsorvente. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química. Universidade Federal de Goiás

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

Murray H. H. 1986. *Clay*. In: _____. W. Gerhartz (ed.) *Ullmann's Encyplopedia of Industrial Chemistry*. VCH, Barcelona, p.: 109-136.

Murray, H. H., Keller, W. D. 1993. *Kaolins, kaolins and kaolins*. In: ______.Murray, H. H., et al. (Eds.), Chapter in kaolin genesis and utilization, Special Publ. No. 1. The Clay Minerals Society, p. 1-24.

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. 529- 536.

Netto, D. 2011. *Utilização de zeólita como adsorvente no tratamento terciário de efluentes líquidos provenientes da indústria de processamento de leite*. Trabalho de Conclusão de Curso em química Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Neves, C. F. C; Schvartzman, M. M. A. M. 2005. *Separação de CO₂ por meio da tecnologia* PSA. Química Nova, V. 28. n. 4, p. 622-628.

Oliveira, S. P. de 2012. Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás - GO. MS Dissertation, Pós-Graduação em Geociências ,Instituto de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Mato Grosso

Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R. 2013. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluçãoes aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. Cerâmica, Cuiabá, v. 59, p 338-344.

Ortiz, N. 2002. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb+2, Ni+2 e Cd+2, em solução. 2000. PhD Thesis, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo.

Papageorgiou, K et al. 2006. *Hevy metal sorption by calcium arginate beals from laminaria digitata*. Journal of Hazardous materials, Amsterdam, V. 13, n. 3, p. 1765-1772.

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.

Petit S., Decarreau A. 1990. Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of ironrich kaolinites. Clay Minerals, 25 (2): 181-196.

Rabo, J.A. 1974. Zeolite Chemistry and Catalysis, Washington: American Chemical Society.

Resende, N. G. A. M. e Monte, M. B. M. 2005. *Zeólitas Naturai*. In: ______. Luz, A. B. e Lins, A. F. Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, p. 699-720.

Rezende, N.G.A.M. & Angélica, R.S. 1997. *Geologia das zeólitas sedimentares no Brasil*. In: ______. Schobbenhaus, C.; Queiroz, E. T.; Coelho, C.E.S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, v.4-B, p.193-212.

Rigo. R. T. & Pergher, s. B. C. 2009. *Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais*. Química Nova, 32 (21-25).

Rocha J., Klinowski J., Adams J. M. 1991. *Synthesis of Zeolite Na-A from Metakaolinite* Revisited. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 87: 3091-3097.

Rocha Junior, C. A. F.da, 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. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Geologia e geoquímica. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.

Rodrigues, S. 1894. Estudo da Síntese da Zeólita Mordenita, em Escala de Laboratório a partir de Matérias Primas Nacionais, Visando seu Emprego na Concentração de Oxigênio do Ar Atmosférico. PhD Thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo.

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

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. S. W. 1999. *Adsorption by Powder & Porous Solid*. Academic Press, London, 467p.

Sá, F. P. de. 2013 Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias. PhD Thesis, Instituto de química. Universidade Federal de Goiás.

Saldanha E. 2006. Síntese e Caracterização de Analcina Obtida a partir de Rejeito de Caulim com Aplicação em Adsorção. MS Dissertation, Universidade Federal do Pará.

Santana, D. L de 2010. *Utilização da zeólita a sintetizada a partir de rejeitos de beneficiamento de caulim do estado do pará como material adsorvedor do metal cu*²⁺ *em solução*. MS Dissertation, Programa de pós-graduação em engenharia química instituto de tecnologia. Universidade Federal do Pará

Santos, P. S. 1992. *Ciência e Tecnologia das Argilas*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, vol. 01,

Santos, S. C. A. 2011. Sintese de Zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos estático e dinâmico. MS Dissertation, Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará.

Santos, S. C. A. 2015. Efeito do tempo de síntese de zeólita A a partir de caulim amazônico, conformação por extrusão e verificação desta na eficiência de adsorção de NH₄⁺. PhD Thesis, Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará.

Santos S.C.A., Silva L.N., Angélica R.S., Neves R.F. 2015. Efeito de síntese de zeólita 4A a partir de caulim amazônico com aplicação em adsorção do íon amônio. Revista Cerâmica. (submetido).

Sapawe N.; A.A. Jalil; S. Triwahyono; M.I.A. Shah; R. Jusoh; N.F.M. Salleh; B.H. Hameed; A.H. Karim. 2013. *Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue*. Chemical Engineering Journal **229:**388–398.

Schimmel, D. 2008 Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Senthilkumaar S., Varadarajan P. R., Porkodi K., Subbhuraam C. V. 2005. *Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies*. Journal of Colloid and Interface Science., 284: 78-82.

Silva, L.N. 2013. *Desenvolvimento do processo de síntese de sodalita a partir de rejeito de caulins da região Amazônica*. MS Dissertation, Programa de pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de geociências. Universidade Federal do Pará.

Silva, R. P. da. 2014. Emprego de Zeólita na remoção dos corantes têxteis violeta cristal e azul de metileno em solução aquosa MS Dissertation, Programa de pós-graduação em química, Centro de ciências exatas e tecnologia. Universidade federal do Maranhão.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. 1985. *International Union Of Pure And Applied Chemistry*. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and Applied Chemistry, **57**: 603-619.

Sohrabnezhad S. & Pourahmad A. 2010. *Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite*. Desalination **256**(1/3): 84–89.

Souza Santos, P. 1989. Ciência e tecnologia de argilas.. São Paulo: Edgard Blucher. Vol.1

Srinivasan, A.; Viraraghavan, T. 2010. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. Journal of Environmental Management, v. 91, p. 1915–1929.

Strohmaier K. G. 2010. *Synthesis Approaches*. In: ______. J. Cejka, A. Corma, S. Zones (eds.) Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p.: 57-86.

Sun, C. L.; Wang, C. S. 2010. Estimation on the intramolecular hidrogen-bonding energies inproteins and peptides by the analytic potential energy function. J.Mol. Struct. 956, , 38-43.

Sun, G.; Xiangjing, X. U. 1997. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. Ind. Eng. Res., v. 36, p. 808-812

Toledo, S. P; Santos, H. S.; Santos, P. S. 2003. Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns Caulins e "Ball Clays" de Santa Catarina. Cerâmica Industrial. V. 8, n. 4.

Travlou, N. A.; Kyzas, G. Z.; Lazaridis, N. K.; Deliyanni, E. A.; 2013. J. Chem. Eng. 217, 256-265.

Vadivelan V., Kumar K. V. 2005. *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk.* Journal of Colloid and Interface Science., **286**: 90-100.

Venkataraman K. 1978. The chemistry of synthetic dyes. Academic Press, New York, 372p.

Vieira, A.P.; Santana, S.A.A.; Bezerra, C.W.B.; Silva, H.A.S.; Chaves, J.A.P.; Melo, J.C.P.; Silva Filho, E.C.; Airoldi, C. 2011. *Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (Orbignya speciosa)*. Chemical Engineering Journal **173**: 334–340.

Wang, S.; Z.H. Zhu. 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials B136 946–952

Zambon, G.A. 2003. Remoção de cumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilolita. MS Dissertation, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. 2001. *O descarte dos corantes têxteis*. Ciência Hoje,v. 29, p.61-64, Araraquara.