



Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Recursos Naturais da Amazônia

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ZEÓLITA A  
UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{+2}$**

**Cristiane Gomes Moraes**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo  
José Antônio da Silva Souza

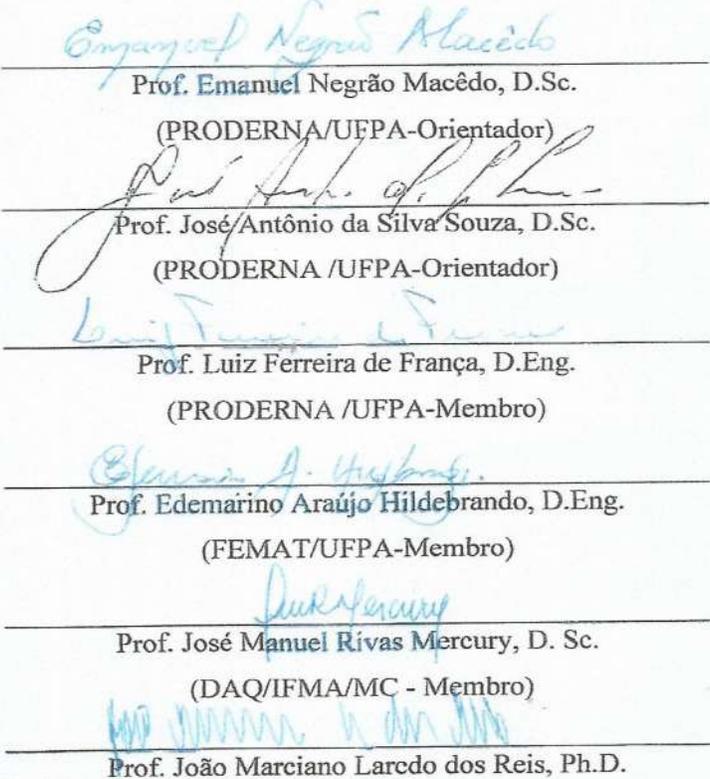
Belém  
Agosto de 2014

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA  
A UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{+2}$**

Cristiane Gomes Moraes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:



Prof. Emanuel Negrão Macêdo, D.Sc.  
(PRODERNA/UFPA-Orientador)

Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Sc.  
(PRODERNA /UFPA-Orientador)

Prof. Luiz Ferreira de França, D.Eng.  
(PRODERNA /UFPA-Membro)

Prof. Edemarino Araújo Hildebrando, D.Eng.  
(FEMAT/UFPA-Membro)

Prof. José Manuel Rivas Mercury, D. Sc.  
(DAQ/IFMA/MC - Membro)

Prof. João Marciano Larcdo dos Reis, Ph.D.  
(UFF - Membro)

BELÉM, PA – BRASIL.

AGOSTO DE 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Moraes, Cristiane Gomes, 1976-  
Desenvolvimento de processo de síntese de zeólita a  
utilizando o caulim da amazônia e aplicação na adsorção  
de cu +2 / Cristiane Gomes Moraes. - 2014.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo .  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do  
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais  
da Amazônia, Belém, 2014.

1. Zeólitos- síntese. 2. Caulim- Amazônia.  
3. Adsorção. 4. Resíduos industriais. I. Título.  
CDD 22. ed. 660.299

---

## RECOMEÇAR

Não importa onde você parou  
em que momento da vida você cansou  
o que importa é que sempre é possível e  
necessário "recomeçar".

Recomeçar é dar uma nova chance a si mesmo  
é renovar as esperanças na vida e o mais importante  
acreditar em você de novo.

Sofreu muito nesse período?  
foi aprendizado...

Chorou muito?  
foi limpeza da alma...

Ficou com raiva das pessoas?  
foi para perdoá-las um dia...

Sentiu-se só por diversas vezes?  
é porque fechaste a porta até para os anjos...

Acreditou que tudo estava perdido?  
era o início da tua melhora...

Pois é... Agora é hora de reiniciar, de pensar na luz  
de encontrar prazer nas coisas simples de novo.

Que tal  
Um corte de cabelo arrojado... Diferente?  
Um novo curso... Ou aquele velho desejo de aprender a  
pintar... Desenhar... Dominar o computador  
ou qualquer outra coisa...

Olha quanto desafio  
quanta coisa nova nesse mundão de meu Deus te  
esperando.

Tá se sentindo sozinho?  
besteira... Tem tanta gente que você afastou com o  
seu "período de isolamento"  
tem tanta gente esperando apenas um sorriso teu  
para "chegar" perto de você.

Quando nos trancamos na tristeza  
nem nós mesmos nos suportamos  
ficamos horríveis  
o mau humor vai comendo nosso fígado  
até a boca fica amarga.

Recomeçar...  
Hoje é um bom dia para começar novos  
desafios.

Aonde você quer chegar?  
ir alto... Sonhe alto... Queira o  
melhor do melhor... Queira coisas boas para a vida  
pensando assim trazemos para nós aquilo que desejamos  
se pensamos pequeno  
coisas pequenas teremos.

Já se desejarmos fortemente o melhor e principalmente  
lutarmos pelo melhor  
o melhor vai se instalar na nossa vida.

E é hoje o dia da faxina mental  
joga fora tudo que te prende ao passado... Ao mundinho  
de coisas tristes...

Fotos... Peças de roupa, papel de bala... Ingressos de  
cinema, bilhetes de viagens  
e toda aquela tranqueira que guardamos  
quando nos julgamos apaixonados  
jogue tudo fora... Mas principalmente  
esvazie seu coração... Fique pronto para a vida  
para um novo amor...

Lembre-se somos apaixonáveis  
somos sempre capazes de amar muitas e muitas vezes  
afinal de contas  
Nós somos o "amor".

" Porque sou do tamanho daquilo que vejo, e não do  
tamanho da minha altura."

*Carlos Drummond de Andrade*

*Dedico está Tese aos meus amados pais: M<sup>a</sup> Antônia Gomes Moraes e Jurandir Machado Moraes aos meus irmãos Marco Antônio Gomes Moraes, Paulo Roberto Gomes Moraes, José Augusto Gomes Moraes e Reinaldo Gomes Moraes e aos meus sobrinhos Amanda Gomes Ferreira, Samantha Thaysys S. Moraes, Marcos Vinícius Gomes, Sophia de Nazaré Gomes e Pedro Gomes, João Antônio a minha avó Nemorina Gomes Assunção por todo amor e carinho que nos une.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelos dons e força nos momentos mais difíceis, pelo ensejo de experimentar esta chance única e maravilhosa que se chama viver.

Aos meus pais, Jurandir e Maria Antônia, por acreditarem em mim, torcerem e vibrarem com minhas conquistas, se dedicarem em todos os momentos, me escutarem todas as horas que falei e me amarem acima de tudo. A todos os meus irmãos pelo incentivo e carinho durante toda a minha jornada.

Aos meus irmãos Marco Antônio, Paulo Roberto, José Augusto e Reinaldo que amo tanto, por tudo que tem me oferecido nessa vida, principalmente ao meu irmão Marco, que sempre é um anjo que nos momentos difíceis me deu muita força para continuar na luta. Os meus anjinhos que amo muito, meus sobrinhos Amanda Gomes, Samatha Thaysys, Marcos Vinícius, Sophia de Nazaré e o Pedrinho, o mais novo integrante dos anjos João Antônio. A minha Vó (Nemorina) que é minha segunda mãe, que sempre nos ajudou em nossa vida.

Agradeço ao meu grande amor (F. David) pelo incentivo, pelas palavras de carinhos que você sempre me disse, apesar de você está distante de mim devido vários motivos, saiba que lhe amo muito.

Ao meu Professor e Orientador José Antônio da Silva Souza pela ajuda incondicional e por todos os conhecimentos transmitidos a mim, os quais me possibilitaram um maior entendimento do referido trabalho, que com certeza sem eles não seria possível.

Ao Professor Roberto de Freitas Neves pela ajuda nos experimentos e discussão técnica e por sempre ter me dado atenção nas horas difíceis.

Ao amigo Professor João Nazareno Nonato Quaresma pela orientação, incentivo e por ter me dado à chance de iniciar este trabalho.

Ao Professor Afonso da Silva Mendes um grande amigo que sempre me ajudou incentivou em momentos difíceis, é um grande amigo.

Ao meus amigos do Laboratório Química e Ensino Márcia Cristina e Raimundinho, que sempre me deixaram usar o laboratório, para a realização dos experimentos, pelas palavras de incentivos e carinhos, por tudo mesmo, muito obrigada.

Agradeço a Professora Alessandra do campus da UFPa de Marabá, que me recebe muito bem em sua casa para que pudesse realizar a análise do MEV (Zeólita A) no campus de Marabá, meu muito obrigada pela amizade.

Ao grande amigo e irmão, que Deus me enviou nesse anos de Pós-Graduação, Carlos Augusto (Junior) agradeço pela ajuda nos momentos difíceis, pelas viagens de congressos, pelas conversas e conselhos o meu muito obrigada, mesmo meu amigo.

Aos meus amigos e irmãos Ronaldo Magno e Carlos Eduardo Silva que mesmo distante acreditam na minha vitória.

Ao meu amigo Edilson Magalhães que sempre teve ao meu lado, é um amigo que Deus colocou para somar ainda mais o caminho da Pós-Graduação.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química que sempre me ajudaram Lianne Maria Magalhães Dias (pelos conselhos e palavras de carinhos), Sr Mário, Sr Wilson e Sr Ribamar.

Aos colegas do PRODERNA, Carlos Célio, Kléber Bittencourt, Clauderino Batista, Nelson Amorim e Sil Quaresma, pelo incentivo e colaboração e por toda ajuda.

Aos meus grandes amigos (as) que tenho no coração Danielle Lira, Danielly Quaresma, Diego Hildebrando, Alberto Koji, Cydemar Paixão, Manoel e Heliton.

As amigas que conquistei com muita amizade, respeito e carinho obrigada pelos conselhos, palavras de carinhos, risos, Ana Aúrea e Maria Vitória Roma.

Ao aluno Bolsista de Iniciação Científica Bruno Maués Farias pela sua dedicação e contribuição com informações e dados para a elaboração deste trabalho.

A amigo Rafael Senna pelos risos, companheirismo de laboratório, pela sua amizade e ajuda em todos os momentos deste trabalho, tenho você como um irmão.

A amiga de risos, conselhos e muito carinho, que tenho como se fosse uma irmã Deniela Moura e sua família, que tenho eles todos como se fosse também a minha própria família.

Agradeço também ao meu amigo e irmão, que é o novo doutorando do PRODERNA, Emerson Cardoso Rodrigues, por estar sempre presente durante todos os experimentos, nas viagens, nos momentos de tristeza e alegria. Obrigada meu amigo por toda ajuda e dedicação e saiba que sem você seria muito mais difícil.

Ao meu amigo que tenho no coração, que sempre nos momentos difíceis parecer, perceber que preciso de uma palavra de incentivo, de carinho, o Ten Roselito o meu muito obrigada, adoro você meu amigo, está no coração.

Deixei esse agradecimento para o final, não que seja menos ou mais importante que os outros, mas sim, para expressar meus sinceros agradecimentos a uma pessoa que pode ser considerada como um exemplo em termos de dedicação e que não mede esforços para a realização de trabalhos no meio científico e que através de seus conhecimentos contribui intensamente para a formação não só de excelentes profissionais, mas como pessoas de bem, deixo aqui meus sinceros agradecimentos ao meu Professor e Orientador, Emanuel Negrão Macêdo pela ajuda, incentivo e colaboração fundamental para a elaboração deste trabalho, essas são as palavras do Edilson Magalhães que são as minhas também, muito obrigada.

Agradeço ao Proderna (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia).

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que me ajudaram através de um sorriso ou uma palavra de incentivo, o meu muito obrigada, por tudo mesmo.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D.Eng.)

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA A  
UTILIZANDO O CAULIM DA AMAZÔNIA E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO  
DE CU <sup>+2</sup>**

**Cristiane Gomes Moraes**

Agosto/2014

Orientadores: Emanuel Negrão Macêdo

José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Transformação de Recursos Naturais

Em todo mundo milhões de toneladas de resíduos inorgânicos são produzidos a cada dia em atividades de mineração e beneficiamento mineral. Estes resíduos são armazenados em bacias de sedimentação ou descartados em aterros e, muito comumente são jogados diretamente no meio ambiente, sem qualquer processo de tratamento. Todavia, alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas e, sempre que possível. Este trabalho mostra estudos realizados, visando a reutilização do resíduo de caulim da Amazônia, proveniente de uma empresa de beneficiamento de caulim para cobertura de papel. Para a síntese da zeólita A nos processos hidrotérmicos estático e dinâmico, utilizou-se como o fonte de silício e alumínio o resíduo de caulim, que passou pelo processo de calcinação em mufla a 600°C para obtenção do metacaulim; e como fonte de sódio optou-se por uma solução de hidróxido de sódio 5M. No processo estático utilizou-se autoclaves de aço inoxidável, em estufa a temperatura de 110°C, utilizando 1,75g de metacaulim, variando os tempos de síntese e a massa de hidróxido de sódio e no processo dinâmico utilizou-se 100g de metacaulim, massa de 34,5g de hidróxido de sódio; a temperatura de 95°C em sistema de agitação, variando os tempos de síntese, a fim de determinar as condições ideais na síntese da zeólita A no processo. Os materiais de partidas e os produtos zeolíticos obtidos nas sínteses foram caracterizados através: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura

(MEV), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATG/TG), fluorescência de raios-X (FRX) e análise granulométrica. Há possibilidade do aumento de escala, pois obteve zeólita A, no processo dinâmico no tempo de 30 min. Os dados dos ensaios de adsorção determinados, pela técnica iodométrica de Cobre em ligas metálicas e minerais e ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich sugerem que os materiais zeolíticos estático e dinâmico apresentam boa capacidade adsortiva atingido eficiência de 95% para concentrações na faixa de 50 a 100 mg/L, demonstrando assim, que os referidos materiais são uma alternativa eficiente e de baixo custo quando utilizados para a remoção de metais pesados, no caso do cobre, no tratamento de efluentes industriais.

Palavra- chave: Metacaulim, Zeólita A, Adsorção, Cobre.

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.).

**ZEOLITE PROCESS DEVELOPMENT USED FOR KAOLIN FROM AMAZON  
AND APPLICATION IN ADSORPTION CU <sup>+2</sup>**

**Cristiane Gomes Moraes**

August/2014

Advisors: Emanuel Negrão Macêdo  
José Antônio da Silva Souza

Research Area: Transformation of Natural Resources

Around the world millions of tons of inorganic waste are produced every day in mining and mineral processing. These wastes are stored in sedimentation basins or discarded in landfills, and very often are thrown directly into the environment without any treatment process. However, alternative recycling and/or reuse should be investigated and, where possible. This work shows studies in order to reuse the kaolin waste from Amazon, from a kaolin processing company for paper covering. For the synthesis of the zeolite in static and dynamic hydrothermal processes, was used as the silicon source and the aluminum kaolin waste, which passed through the calcination procedure in a muffle at 600°C to obtain metakaolin; and as sodium source chose to 5M sodium hydroxide solution. In the static method was used stainless steel autoclaves, in an oven at 110°C, using 1,75g of metakaolin, varying the time of synthesis and the mass of sodium hydroxide and the dynamic process, we used 100g of metakaolin, mass 34,5g sodium hydroxide; at 95°C under stirring system, varying the time of synthesis, in order to determine the optimal conditions in the synthesis of the zeolite in the process. Matches materials and zeolitic products obtained in the syntheses were characterized by: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential thermal analysis and thermogravimetric (DTA/TG), X-ray fluorescence (XRF) and particle size analysis. There is the possibility of scale-up, since the zeolite obtained, the dynamic process in time of 30 min. Data from adsorption experiments determined by iodometric technique

copper alloys and metal and minerals, adjusted by Langmuir and Freundlich suggest that the static and dynamic zeolitic materials have good adsorptive capacity reached 95% efficiency for concentrations in the range of 50 to 100mg/L, thereby demonstrating that these materials are efficient and cost effective alternative when used for the removal of heavy metals, in the case of copper, the treatment of industrial effluents.

Password: metakaolin, zeolite A, adsorption, Copper.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	9
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	9
1.2 OBJETIVO GERAL .....	12
1.3 CONTRIBUIÇÃO DA TESE.....	13
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	13
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DO CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA</b> .....	14
<b>2.1. O CAULIM</b> .....	14
2.1.1. PRODUÇÃO E O BENEFICIAMENTO DE CAULIM .....	16
2.1.2. Grupo Barreiras .....	18
2.1.3. Resíduos de Caulim .....	19
2.2. Metacaulim.....	21
<b>3. ZEÓLITAS</b> .....	23
3.1. Principais Aplicações das Zeólitas .....	26
3.2. Síntese de Zeólita em Processos Hidrotérmicos.....	30
3.3. Principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas .....	32
3.3.1. Composição do meio reacional.....	32
3.3.2. Fonte de Alumínio e Silício.....	33
3.3.3. Razão Si/Al.....	34
3.3.4. Alcalinidade.....	35
3.3.5. Água.....	35
3.3.6. Temperatura e o Tempo de Cristalização.....	36
3.3.7. Envelhecimento .....	36
3.3.8. Agitação .....	37
3.3.9. Sementes.....	37
<b>4. ZEÓLITA A</b> .....	38
<b>5. ADSORÇÃO</b> .....	43
5.1. Adsorventes .....	47
5.2. Tipos de Adsorventes.....	48

5.2.1. Carvão Ativado.....	48
5.2.2. Sílica-gel.....	49
5.2.3. Alumina Ativada.....	49
5.2.4. Peneiras Moleculares .....	50
5.2.5. Terra-fuller .....	50
<b>5.3. CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....</b>	<b>51</b>
5.3.1. Modelos de Isotermas de Adsorção .....	52
5.3.1.1. Isoterma de Langmuir.....	52
5.3.1.2. Isoterma de Freundlich .....	53
5.3.1.3. Teoria das Multicamadas BET.....	54
<b>5.4. METAIS PESADOS .....</b>	<b>56</b>
5.4.1. COBRE .....	57
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
<b>3.1. MATERIAIS .....</b>	<b>59</b>
3.1.1. O Caulim de Enchimento .....	59
3.1.2. Solução Hidróxido de Sódio (NaOH).....	59
<b>3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>59</b>
3.2.1. Síntese da Zeólita A em Sistema Estático.....	60
3.2.2. Síntese da Zeólita A em Sistema Dinâmico .....	63
3.2.3. Ensaio de Adsorção de Cu <sup>+2</sup> da Zeólita A .....	66
<b>3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>71</b>
3.3.1. Composição Química.....	71
3.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	71
3.3.3. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG) .....	72
3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
3.3.5. Análise Granulométrica .....	73
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>74</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....</b>	<b>74</b>
4.1.1 Composição Química do Resíduo de Caulim de Enchimento .....	74
4.1.2 Dados de Difração de Raios-X do Resíduo de Caulim e do Caulim Calcinado .....	75

4.1.3	Análise Granulométrica do Resíduo de Caulim de Enchimento .....	77
4.1.4	Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Resíduo de Caulim de Enchimento.....	78
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caulim Enchimento e do Metacaulim..	79
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A .....</b>	<b>81</b>
4.2.1	Caracterização da zeólita A Obtida em Sistema Estático .....	81
4.2.2	Análise Química .....	81
4.2.3	Difração de Raios-X da Zeólita A em Sistema Estático .....	82
4.2.4	Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A.....	89
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	90
4.3	Caracterização da Zeólita A Obtida em Sistema Dinâmico.....	94
4.3.1	Composição Química.....	94
4.3.2	Difração de Raios-X da zeólita A.....	95
4.3.3	Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A.....	106
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita A .....	109
4.4	Ensaio de Adsorção de Cu <sup>+2</sup> na Zeólita A .....	117
4.4.1	Ajuste dos Dados Experimentais das Isotermas de Langmuir e Freundlich.....	120
<b>CAPÍTULO 5</b>	.....	<b>125</b>
<b>5.1</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>125</b>
<b>5.2</b>	<b>SUGESTÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	<b>128</b>
<b>APÊNDICE I</b>	.....	<b>144</b>
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ZEÓLITA A (PROCESSO ESTÁTICO).....		144
<b>APÊNDICE II</b>	.....	<b>155</b>
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ZEÓLITA A (PROCESSO DINÂMICO).....		155

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura da Caulinita (silicato do tipo 1:1), visão lateral (a), visão superior (b) e visão inferior (c) (WYPYCH, 2004).....	15
<b>Figura 2:</b> Fluxograma do Processo Simplificado de Beneficiamento da Indústria de Caulim.....	18
<b>Figura 3:</b> (a) e (b) Formação dos taludes de uma lagoa de caulim.....	21
<b>Figura 4:</b> Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al.....	25
<b>Figura 5:</b> Estrutura das cavidades das Zeólita A (a e c) e da Zeólita Faujasita (b). ....	26
<b>Figura 6:</b> Estrutura das cavidades da Zeólita A.....	39
<b>Figura 7:</b> Esquema de uma unidade adsorvedora: (1) e (2) Adsorvedores; (3) Entrada do gás a ser purificado; (4) Entrada do gás regenerador; (5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; (6) Saída do gás purificado.....	46
<b>Figura 8:</b> Tipos de Isotermas de Adsorção segundo a Classificação da IUPAC.....	52
<b>Figura 9:</b> Autoclave utilizada no processo zeolítico.....	61
<b>Figura 10:</b> Fluxograma do processo da síntese da zeólita A.....	63
<b>Figura 11:</b> Reator da síntese. (1) Condensador, (2) Agitador Mecânico; (3) Regulador de Temperatura; (4) Balão de Vidro; (5) Manta Aquecedora; (6) Fonte de Energia.....	64
<b>Figura 12:</b> Fluxograma do Processo de Síntese.....	65
<b>Figura 13:</b> Ensaios de adsorção do íon de cobre na zeólita A em diferentes concentrações.....	66
<b>Figura 14:</b> Soluções filtradas após o aquecimento de 24 horas.....	67
<b>Figura 15:</b> Processos de Titulação que foi submetido a solução filtrada.....	67
<b>Figura 16:</b> Difratoograma de raios-X do Resíduo de Caulim Enchimento.....	76
<b>Figura 17:</b> Difratoograma de raios-X do Metacaulim produzido a 600°C/2h.....	77
<b>Figura 18:</b> Análise Granulométrica do Resíduo de Caulim de Enchimento.....	78
<b>Figura 19:</b> Análise Granulométrica do Metacaulim a 600°C/2h.....	78
<b>Figura 20:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Resíduo de Caulim de Enchimento.....	79
<b>Figura 21:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caulim de Enchimento (a) e (b)..	80
<b>Figura 22:</b> Microscopia Eletrônica de Varredura do Metacaulim (a) e (b).....	80
<b>Figura 23:</b> Difratoogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 10 horas.....	83
<b>Figura 24:</b> Difratoogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 12 horas.....	84
<b>Figura 25:</b> Difratoogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 14 horas.....	85

<b>Figura 26:</b> Difratomogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 16 horas.....	86
<b>Figura 27:</b> Difrátograma de raios-X dos produtos sintetizados em 18 horas. ....	87
<b>Figura 28:</b> Difrátograma de raios-X dos produtos sintetizados em 20 horas. ....	88
<b>Figura 29:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da amostra ZA-1,65-10. ....	89
<b>Figura 30:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático em 10 horas. ....	91
<b>Figura 31:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático em 20 horas. ....	93
<b>Figura 32:</b> Difratomogramas de raios-X dos produtos ZA-1,66-5, ZA-1,66-10 e ZA-1,66-15. ....	96
<b>Figura 33:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-30.....	97
<b>Figura 34:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-45.....	97
<b>Figura 35:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-60.....	98
<b>Figura 36:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-120.....	99
<b>Figura 37:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-180.....	99
<b>Figura 38:</b> Difrátograma de Raios-X do produto ZA-1,66-240. ....	100
<b>Figura 39:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-300.....	101
<b>Figura 40:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-360.....	101
<b>Figura 41:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-420.....	102
<b>Figura 42:</b> Difrátograma de raios-X do produto ZA-1,66-480.....	102
<b>Figura 43:</b> Difrátograma de raios-X dos produtos ZA-1,66-5 a ZA-1,66-60.....	104
<b>Figura 44:</b> Difrátograma de raios-X dos produtos ZA-1,66-60 a ZA-1,66-480.....	105
<b>Figura 45:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-60. .....	106
<b>Figura 46:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-120. .....	107
<b>Figura 47:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-180. .....	108
<b>Figura 48:</b> Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-240. .....	108
<b>Figura 49:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-5.....	110
<b>Figura 50:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-10.....	111
<b>Figura 51:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-15.....	112
<b>Figura 52:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-30.....	113
<b>Figura 53:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-45.....	114

<b>Figura 54:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-60.....	115
<b>Figura 55:</b> Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-120.....	116
<b>Figura 56:</b> Gráfico da eficiência de remoção metal pesado ( $\text{Cu}^{+2}$ ) em zeólita A sintetizada em Processo Estático. ....	118
<b>Figura 57:</b> Gráfico da eficiência de remoção dos metal pesado ( $\text{Cu}^{+2}$ ) em zeólita A sintetizada em Processo Dinâmico.....	119
<b>Figura 58:</b> Curva de equilíbrio do $\text{Cu}^{2+}$ após o processo de adsorção em zeólita A (Processo Estático). ....	121
<b>Figura 59:</b> Curva de equilíbrio do $\text{Cu}^{2+}$ após o processo de adsorção em zeólita A (Processo Dinâmico).....	122
<b>Figura 60:</b> Os gráficos dos Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o $\text{Cu}^{2+}$ (Processo Estático).....	123
<b>Figura 61:</b> Os gráficos dos Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o $\text{Cu}^{2+}$ (Processo Dinâmico).....	124

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Características e usos comerciais das zeólitas naturais e sintéticas.....	28
<b>Tabela 2:</b> Composição da mistura reacional das zeólitas.....	33
<b>Tabela 3:</b> Características da adsorção física e da adsorção química.....	45
<b>Tabela 4:</b> Relação dos Materiais utilizados na Síntese Estática. ....	62
<b>Tabela 5:</b> Relação dos Materiais utilizados na Síntese Dinâmica.....	65
<b>Tabela 6:</b> Análise química e Perda ao fogo do Resíduo de Caulim de Enchimento.....	74
<b>Tabela 7:</b> Resultado da Análise Química da zeólita A (Estático).....	81
<b>Tabela 8:</b> Resultado da Análise Química da zeólita A (Dinâmico).....	94
<b>Tabela 9:</b> Análises do ATD/TG do Sistema Dinâmico da Zeólita A.....	109
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros Matemáticos dos Modelos de Langmuir e Freundlich .....	120

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS.

IRCC	Imerys Rio Capim Caulim S/A
CADAM	Caulim da Amazônia S/A
PPSA	Pará Pigmentos S/A
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry.
FRX	Fluorescência de Raios-X
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
TG	Termogravimétrica
q	Ângulo de difração [Grau]
t	tempo
min	minutos
h	horas
g	gramas
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
ZA	Zeólita A
HS	Zeólita Hidroxisodalita
BET	Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O Brasil é o sexto maior produtor de caulim, com aproximadamente 2,4 milhões de toneladas em 2010, cerca de 7,8% da produção mundial, que é de 31 milhões de toneladas. Os Estados Unidos são os maiores produtores globais com 17% do total. No Estado do Pará estão localizadas as maiores empresas produtoras de caulim que são: Imerys Rio Capim Caulim S/A (52%), Caulim da Amazônia S/A (CADAM/Vale) (24%) e Pará Pigmentos S/A (PPSA/Imerys) (19%). Ressaltando que as reservas no Brasil destacam-se pela quantidade e qualidade do caulim, onde este é utilizado principalmente como carga e cobertura na indústria de papel (IBRAM, 2011).

O caulim é um tipo de argila, formada essencialmente de caulinita, com granulometria fina, baixo teor de ferro e cor branca. É um material formado por silicatos de alumínio hidratado, cuja composição química aproxima-se de  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , o que corresponde à cerca de 46,54% de  $SiO_2$ , 39,50% de  $Al_2O_3$ , 13,96% de  $H_2O$  e outros elementos em menor quantidade, como o ferro, titânio, manganês, potássio e sódio (GIESE JR, 1988).

No beneficiamento de caulim, dois tipos de resíduos são gerados, sendo o primeiro basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento (cerca de 10%); e o segundo correspondente a 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem sendo esse tipo armazenado em grandes lagoas de sedimentação. Este resíduo é o próprio caulim constituído basicamente por caulinita, sendo que a sua granulometria é inadequada para a produção de papel, caracterizando dessa maneira em um material com grande potencial para ser empregado como matéria-prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações (MORAES, 2010).

Este resíduo é uma fonte de silício e alumínio pode ser aplicando como matéria-prima na síntese da zeólita A, além disso ter um valor comercial baixo. Com a utilização do resíduo tende a diminuir os problemas ambientais e financeiros, pois pra haver o armazenamento dos resíduos de caulim é necessário desmatar grandes áreas para que seja construídas bacias de sedimentação, que tem um custo caro.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura está baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  e  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  unidos pelos vértices por oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades especiais das zeólitas. A substituição de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  nos tetraedros explica a carga negativa da estrutura, o que gera uma alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais permitem o acesso dos cátions (BRECK, 1974, ROCHA JUNIOR, 2011).

Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como  $\text{M}_{12/m}[(\text{AlO})_{12}(\text{SiO})_{12}]n \text{H}_2\text{O}$ , onde M representa o cátion trocador de íon de carga m e n varia de 20 a 30. A fórmula acima também é abreviada como MA, por isso a zeólita A sintetizada na forma sódica é também conhecida por zeólita NaA (BRECK, 1974, MAIA, 2007).

Algumas das principais propriedades da zeólita A são, entre outras, as capacidades de troca iônica e de retenção de água pelos canais bem como as habilidades na adsorção de íons e moléculas que conferem-lhes grande interesse para uso na agricultura. A zeólita pode atuar na melhoria da eficiência do uso de nutrientes (P e K) por meio do aumento da disponibilidade de fósforo da rocha fosfática e, redução das perdas por lixiviação dos cátions trocáveis (especialmente  $\text{K}^+$ ). Tem sido utilizada também no cultivo zeopônico de plantas em substrato artificial composto por minerais zeolíticos misturados a rochas fosfáticas, o qual funciona como um sistema de liberação controlada e renovável de nutrientes para as plantas (MONTE *et al.* 2004, MONTE *et al.* 2005, BERNARDI *et al.* 2005).

Dessa forma, o desenvolvimento desse tipo de pesquisa pelas Faculdades de Engenharia Química e de Geociências, da Universidade Federal do Pará; além de ser uma iniciativa nas questões ambientais, por estar promovendo a utilização de um material, considerado como resíduo, na produção de outro material, de alto valor agregado (zeólita), ainda avalia todo o seu processo de formação, para que esse novo material possa ser também utilizado para minimizar outros problemas ambientais, no caso da adsorção de metais pesados no tratamento de efluentes industriais. Alguns trabalhos desenvolvidos pelas faculdades utilizando resíduos de caulim:

- ✓ Ana Áurea Barreto Maia, (Síntese da Zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: Aplicação como adsorvente);

- ✓ Daniela Lira (Estudo da transformação da Zeólita A em Sodalita através da síntese utilizando metacaulim como precursor), Simone Patrícia Aranha (Influência dos Ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , e  $\text{NO}_3^-$ , na síntese de Zeólita A e Sodalita, a partir de rejeito de caulim via Processo Hydrotermal);
- ✓ Edinelson Saldanha Corrêa (Síntese e Caracterização de Analcima Obtida a Partir de Rejeito de Caulim com Aplicação e Adsorção),
- ✓ Suzianny Cristina Arimatéa Santos (Síntese de zeólitas A e 5A a Partir de Caulim: Uma Comparação dos Métodos de Síntese Estático e Dinâmico);
- ✓ Emerson Cardoso Rodrigues (Reciclagem de Resíduo da Indústria de Beneficiamento de Caulim para a Produção de Zeólitas utilizadas como Peneiras Moleculares),
- ✓ Cristiane Gomes Moraes (Desenvolvimento de Processo para a Produção de Zeólita Analcima: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio) entre outros.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em avançar na compreensão do método de produção da zeólita A em processo estático e dinâmico, com grau de pureza e ordem estrutural o mais elevado possíveis (partindo-se de um resíduo de caulim de enchimento para a cobertura de papel existente na região norte do país) e sua aplicação como adsorvente.

Os principais objetivos específicos são:

- ✚ Realizar a caracterização química e mineralógica do resíduo caulim de enchimento da região do Capim, assim como também um estudo sobre a ativação térmica da caulinita deste resíduo, a temperatura de 600°C, para obter metacaulinita;
- ✚ Determinar as condições no processo de síntese da zeólita A de sódio, através de estudo das variáveis: temperatura, tempo de reação e disponibilidade no meio reacional em sistema estático;
- ✚ Determinar as condições no processo de síntese da zeólita A de sódio, através de estudo das variáveis: tempo de reação em sistema dinâmico;
- ✚ Estudar o aumento de produção da zeólita A, tanto em processo estático e dinâmico;
- ✚ Estudar a possibilidade de utilização da zeólita A sintetizada em processo estático e dinâmico na adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e ajustar aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

### 1.3 CONTRIBUIÇÃO DA TESE

A presente tese de doutorado tem como principal contribuição, a transformação de um resíduo de mineração de caulim de baixo valor comercial em um material de elevado valor agregado (Zeólita A).

### 1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Essa Tese intitulada “ Desenvolvimento de Processo da Zeólita A utilizando o Caulim da Amazônia e Aplicação na Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  foi dividida em cinco capítulos.

No Capítulo 1 buscou-se enfatizar as motivações e objetivos que levam ao estudo do aproveitamento do resíduo de caulim da Amazônia, como matéria-prima para o desenvolvimento de processos para a produção de Zeólita A, bem como os objetivos pretendidos no presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado de arte acerca das aplicabilidades do caulim de como matéria-prima. Também é apresentada uma abordagem do processo para a produção de papel, tendo o resíduo como principal fonte de silício e alumínio, bem como se faz uma revisão sobre zeólita, principalmente a Zeólita A, abordando os principais fatores que afetam a síntese, em seguida apresentam-se alguns trabalhos de zeólita utilizando o caulim como matéria-prima e uma revisão sobre adsorção e de metal pesado.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e as principais etapas da metodologia experimental para a síntese da zeólita A em processo estático e dinâmico.

A análise dos resultados e sua discussão são apresentadas no Capítulo 4, primeiramente, no que diz respeito à caracterização da matéria-prima utilizada na síntese da zeólita A. Também são apresentados e discutidos os resultados da síntese da zeólita A em sistema estático e dinâmico e os resultados de sua aplicação na adsorção do íon de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e possíveis sugestões para trabalhos futuros.

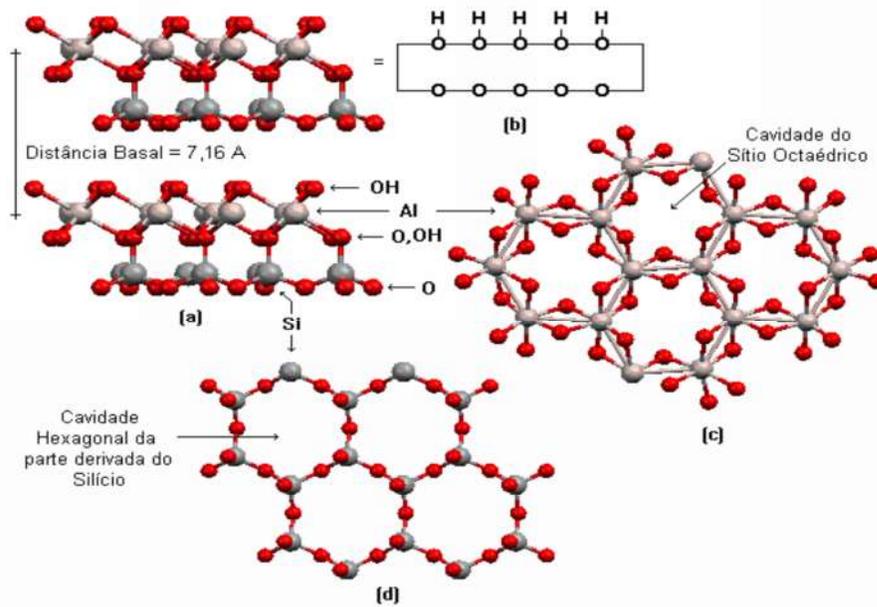
## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE DO USO DO CAULIM COMO MATÉRIA-PRIMA

#### 2.1. O CAULIM

Segundo Murray (2007), o termo caulim é utilizado para definir tanto rocha como o mineral. Em termos de rocha, significa que o caulim é predominantemente constituído pelo argilomineral caulinita e/ou um dos minerais do grupo da caulinita. Em termos de mineral expressa o nome do grupo formado pelos argilominerais: caulinita, dickita, nacrita e halloysita. Estes últimos três minerais são comumente formados por alterações hidrotérmicas, embora haja exemplos de ocorrência de depósitos sedimentares e residual na associação com a caulinita (JOHNSON *et al.* 2000). Todos esses minerais apresentam essencialmente a mesma composição química, com exceção da halloysita, que possui uma quantidade de água ligeiramente maior.

A formulação da caulinita pode ser descrita como resultado da deposição de 2 mols de gibbsita (variedade polimórfica do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sobre 2 mols de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), mantendo-se as estruturas aproximadas dos dois compostos (tipo 1:1) (GARDOLINSKI, 2003). A lamela é então constituída de somente uma folha de átomos de silício ligados tetraedricamente a oxigênios e uma folha de átomos de alumínio coordenados octaedricamente a oxigênios e grupamentos hidroxila. Desta forma, um lado da lamela possui grupamentos hidroxila e o outro lado (lado do silício), um plano de átomos de oxigênio. Lamelas adjacentes são ligadas umas às outras através de ligações de hidrogênio, as quais envolvem os grupamentos aluminol ( $\text{Al-OH}$ ) e grupamentos siloxano ( $\text{Si-O}$ ). Esse tipo de ligação propicia uma grande coesão entre as lamelas, o que dificulta os processos de intercalação e funcionalização (GARDOLINSKI, 2001). A representação esquemática da estrutura da lamela da caulinita é apresentada na Figura 1.

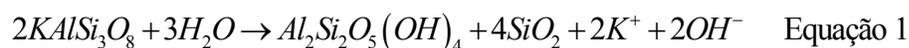


**Figura 1:** Estrutura da Caulinita (silicato do tipo 1:1), visão lateral (a), visão superior (b) e visão inferior (c) (WYPYCH, 2004).

A dimensão do Brasil e a sua diversidade geológica se refletem em vários meios nos quais depósitos de caulinita foram formados. Os meios geológicos dos caulins brasileiros podem ser divididos em dois grupos: caulins sedimentares, caulim oriundos de rochas graníticas, de rochas vulcânicas, e outros (MIKOWSKI, 2008).

O caulim é uma rocha de granulometria fina, geralmente de cor branca e de boa inércia química, devido as suas características é amplamente utilizado na indústria. O mineral caulim mais comum e importante industrialmente é a caulinita, possui em sua composição química teórica de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,54% de  $SiO_2$  e de 13,96% de  $H_2O$  (ARAÚJO *et al.* 2006, MURRAY, 2007).

A formação geológica da caulinita deve-se ao intemperismo gerado pela hidrólise parcial de feldspatos ou outros argilominerais, onde todo potássio, ou outros cátions são eliminados, como exemplificado na hidrólise do feldspato potássico como mostra a Equação 1 (SINGER *et al.* 1971).



O caulim tem uma vasta aplicação, sendo matéria-prima básica da indústria cerâmica, para a fabricação de porcelana, louça sanitária etc., em mistura com outros produtos minerais pode também

ser empregada na preparação de pigmentos à base de anilina, veículo inerte para inseticidas, abrasivos suaves endurecedor na indústria têxtil, carga e revestimento de linóleos e oleados, em sabões e, carga para gesso de parede, constituinte do cimento Portland branco, tintas e outros. Em medicina, como absorvente de toxinas do aparelho digestivo e como base para muitos desinfetantes. Na fabricação de borracha de alta qualidade, empregada na confecção de luvas para fins médicos e de revestimentos de fusíveis. Em cosméticos e certos plásticos a caulinita também pode ser utilizada como carga inorgânica. Substâncias inertes, como barita e talco podem ser substituídas pelo caulim em muitos casos. Porém, a maior aplicação industrial do caulim está relacionada à indústria papelreira como material de enchimento (“*filler*”) no preparo de papel; como agente de cobertura (“*coating*”) para papel *couché* e na composição de pastas cerâmicas. No futuro poderá ser empregado, em escala comercial, como fonte de alumina e na produção de alumínio metálico (MARANGON, 2008).

Devido o resíduo de caulim ter na sua estrutura cristalina, silício e alumínio é utilizado como matéria-prima na síntese de zeólitas como, por exemplo: zeólita X (AKOLEKAR, 1997), Mordenita (RODRIGUES, 1984), zeólita NaP (CASTRO, 2003), Analcima (PETKOWICZ, 2004; SALDANHA, 2006; MORAES, 2010), Hidroxisodalita (ALKAN *et al.* 2005), zeólita A (MAIA, 2007 e 2011, RODRIGUES, 2010).

### **2.1.1. PRODUÇÃO E O BENEFICIAMENTO DE CAULIM**

O mundo dispõe de grandes depósitos de caulim de interesse, os quais tem ampla distribuição no planeta é são geologicamente classificados de acordo com sua gênese em depósitos primários, resultantes das alterações hidrotermais ou intempérica de rochas cristalinas e depósitos secundários, resultantes dos processos de erosão e deposição.

Essas reservas mundiais são abundantes, sendo destaque a quantidade e qualidade do caulim encontrado no Brasil, utilizado principalmente como carga e cobertura na indústria de papel. As reservas brasileiras (medidas e indicadas) somam 7,3 bilhões de toneladas. São grandes reservas de origem sedimentar (97%) localizadas nos seguintes estados da região norte do país: Pará (cujos detentores são a Imerys Rio Capim Caulim S/A–IRCC/Vale, Pará Pigmentos S/A–PPSA e Companhia Brasileira de Equipamento (CBE), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda). A produção mundial de caulim tem se apresentado ao longo dos anos concentrada, 66,5%

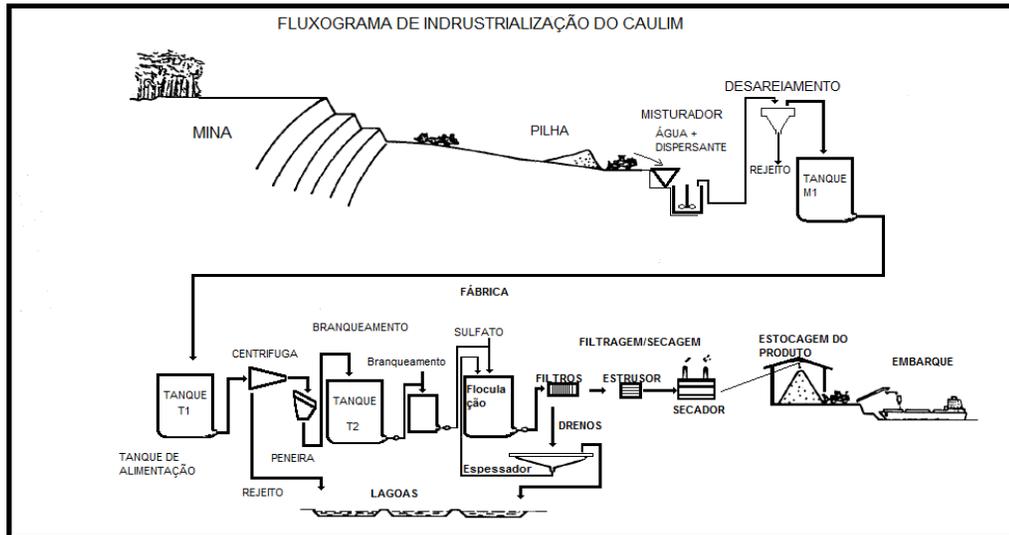
da produção encontra-se em apenas 6 países: EUA, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Brasil e Reino Unido. Vale ressaltar que, apesar do Brasil responder por apenas 6,8% da produção mundial, ele é o único país que disponibiliza aos mercados (interno e externo) grandes quantidades do minério beneficiado, principalmente para o mercado externo (98%) (DNPM, 2010).

Em 2010, a produção brasileira de caulim beneficiado foi de 2,2 milhões de toneladas, quantidade 10,7% superior a de 2009 quando foram produzidos 1,98 milhões de toneladas. Esse crescimento reflete a retomada da demanda por caulim frente ao abalo ocorrido na economia global ao longo de quase todo o ano de 2009. As grandes empresas brasileiras exportadoras de caulim recuperaram-se daquele fato e tiveram suas produções retomadas tendo em vista o aquecimento da demanda mundial por esse produto. A Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC/Vale manteve a liderança da produção nacional respondendo por 54,2%, seguida pela empresa Pará Pigmentos S/A (PPSA) com 26,6%, Caulim da Amazônia S/A (CADAM) com 13,7% e outras (DNPM, 2010).

Os processos de beneficiamento e remoção de impurezas dessas indústrias, em linhas gerais são semelhantes, e consistem da dispersão do caulim em solução alcalina, logo após a extração da mina. A primeira etapa é a separação do resíduo maior que 44 $\mu$ m por meio de sedimentação e peneiras vibratórias. A suspensão peneirada de caulim passa por centrífugas que irão remover as partículas maiores que 2 $\mu$ m. Em seguida, a suspensão de partículas finas ( $\phi < 2\mu$ m.) é submetida ao separador magnético, de modo que impurezas (fração magnética) sejam removidas como óxidos de ferro e titânio, que dão a coloração rósea ao caulim. Após as etapas de centrifugação e separação magnética, a polpa de caulim isenta da fração magnética é submetida a processo de branqueamento químico e aglomerada através de soluções de sulfato de alumínio isento de ferro, com a finalidade de permitir o processo de filtração em filtros prensa ou filtro a vácuo (tipo tambor rotativo), onde se obtém uma torta sólida de caulim com elevado teor de umidade. Uma parte deste material segue para um processo de extrusão, onde são formados extrudados que seguem para uma etapa de secagem em secadores de piso quente que geram o produto final denominado Caulim Lump (BARATA, 1998).

Outra parte da torta sólida obtido no filtro prensa ou nos filtros rotativos, novamente é dispersa através da adição de mais defloculante, de modo a neutralizar o sulfato de alumínio utilizado no processo anterior de filtração, obtendo-se assim, uma nova suspensão de elevada concentração de sólidos, que é enviada por bombeamento para um secador do tipo “spray-dryer” no qual se obtém outro produto final denominado Caulim Pré Disperso, mais caro que o produto anterior, pois apresenta como principal característica a fácil dispersão no processo de sua utilização final (BARATA, 1998).

A etapa final do beneficiamento consiste no armazenamento do caulim seco e pulverizado em silos de concreto ou armazenados em Big Bags de 1 tonelada. A Figura 2 mostra o processo simplificado de beneficiamento da indústria.



**Figura 2:** Fluxograma do Processo Simplificado de Beneficiamento da Indústria de Caulim.  
Fonte: Caulim da Amazônia – CADAM.

O processo de beneficiamento produz dois tipos de resíduos, sendo o primeiro constituído por partículas de quartzo, que é geralmente utilizado para reposição *in situ* (no próprio local de lavra); o segundo tipo de resíduo, é volumoso e composto por uma suspensão de caulinita, proveniente de diversas etapas após o processo de centrifugação, constituído principalmente de caulim e sílica muito fina, normalmente abaixo de 400 $\mu$ m (BARATA, 1998).

### 2.1.2. Grupo Barreiras

Segundo Marco Rego e Santos *et al.* (1984) o termo Barreiras é definido para a caracterizar a semelhança entre os sedimentos terciários, que compõem os baixos platôs amazônicos e os tabuleiros do litoral norte, nordeste e leste brasileiros denominados de Série Barreiras.

Os sedimentos denominados “Barreiras” têm suscitado inúmeras dúvidas e discussões quanto a sua caracterização e posicionamento estratigráfico, Matoso e Robertson (1959), usou a denominação “Formação Cenozóicas Indiferenciadas”, Bigarella e Andrade (1964), adotaram a designação Grupos Barreiras, criticando ao mesmo tempo o uso do nome Série ou Formação.

ACKERMAN (1964; 1969) descarta a possibilidade de haver correlação entre a Série Barreiras do Baixo Amazonas com as da região Bragantina, devido à ausência de horizontes coloridos e a abundância de sedimentos arenosos, sendo o fator importante de reconhecimento, a presença de solos lateritizados e o “Grês do Pará”.

Os sedimentos do grupo Barreiras do nordeste do Pará, segundo Rossetti (1988), depositaram-se através de um sistema de leques aluviais – planícies de areia e planície de lama, com possível influência de marés nas regiões mais distais do sistema. A mesma autora em 1989 definiu como sendo de idade Plio-Pleistocênica ou mesmo Miocênica, sendo constituída por conglomerados com intercalações de sedimentos arenosos e argilosos, de ambiente de maré a flúvio-lacustes.

Com dados palinológicos (esporo de *Crassoretitiletes vanraadshooveni*), Arai *et al.* (1988), consideram que a deposição desta unidade deu-se em parte, no Miceno. A presença de dinoflageladas e restos de microforaminíferos considera a possibilidade de certa contribuição marinha na deposição do Grupo Barreiras em sua porção mais costeira.

MARTINS *et al.* (1991) constatou que em arenitos finos a médios estratificados a presença de icnofósseis Ophimorpha, no município de Castanhal (Nordeste do Estado do Pará). A presença desses icnofósseis nos sedimentos do Grupo Barreiras comprova a influência marinha nesta unidade e esta associadas à presença de lâminas de argila recobrimdo os *sets* e *foresets* de estratificações cruzadas, definiram que trata-se de um ambiente transicional flúvio-marinho associado provavelmente à planície de maré.

### **2.1.3. Resíduos de Caulim**

Observa-se que em todo mundo milhões de toneladas de resíduos inorgânicos são produzidos a cada dia nas atividades de mineração e beneficiamento mineral. Tradicionalmente esses resíduos são descartados em aterros e, muito comumente, são jogados diretamente no meio ambiente, sem

qualquer processo de tratamento ou imobilização. Todavia, alternativas de reciclagem e/ou reutilização devem ser investigadas, sempre que possível, implementadas (MENEZES, 2007 apud RAUPP-PEREIRA, 2006 e TULYAGANOV, 2002).

Segundo Barata (1998), a quantidade do resíduo de caulinita gerada era de 7,8 milhões de toneladas e o quartzo, em torno de 5,9 milhões de toneladas. Esse cálculo foi realizado com base nos dados de produção das empresas IRCC, CADAM e PPSA, desde o início de suas operações até o ano de 2005, e no conhecimento prévio da percentagem de resíduo gerado por tonelada de minério extraído da mina (produção bruta). A diferença entre os caulins do Rio Capim e do Rio Jarí fica evidente quando se comparam os números da geração dos resíduos. Como o caulim do Rio Capim apresenta um percentual de quartzo substancialmente superior ao do Rio Jari, o processo de produção das empresas que exploram essa jazida (IRCC e PPSA) gerou quantidades de resíduos de quartzo superiores ao da CADAM. A Companhia Vale mencionar que essas empresas possuem apenas 12 anos de operação, enquanto que a CADAM entrou em funcionamento em 1976, ou seja, há 34 anos.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é a diferença na eficiência de aproveitamento do ROM pela IRCC, em comparação a PPSA. Ambas entraram em operação no mesmo ano, 1996, mas em 10 anos, a quantidade de caulim beneficiado pela IRCC é praticamente 4 vezes superior ao da PPSA. A explicação para tal discrepância, uma vez que as minas são muito semelhantes, é que a IRCC, já na sua implantação, lançou mão da técnica de delaminação, o que proporcionou um melhor aproveitamento das partículas aglomeradas sob a forma de sanfonas ou “*booklets*” de caulim do Rio Capim, separando-as, fazendo com que houvesse um aumento no percentual de partículas inferiores a 2 µm, melhorando as propriedades de cobertura do caulim (LUZ, 1991; SOUSA, 2000 e BARATA, 1998).

Devido a essa relevante produção de resíduos, consequências do grande volume de produção dessas empresas, periodicamente são construídas grandes lagoas próximas ao local da usina, para onde é bombeada a dispersão, com as partículas mais grossas das caulinitas e os minerais acessórios descartados do processo. À medida que a lagoa vai sendo preenchida com a polpa, as partículas de caulim vão sedimentando, sendo um processo demorado, e a água excedente é removida da lagoa por meio de um tubo extravasor e reaproveitada no processo. As Figuras 3a e 3b mostram a formação dos taludes da lagoa de caulim. Pelo fato do resíduo de caulim ser bastante volumoso, essas lagoas já se tornaram um problema ambiental de grandes proporções, pois necessitam de grandes áreas de desmatamentos para suas construções.



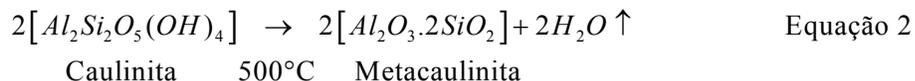
**Figura 3:** (a) e (b) Formação dos taludes de uma lagoa de caulim.

## 2.2. Metacaulim

A caulinita quando aquecida em temperaturas crescentes, apresenta uma sequência de transformações, resultantes das reações químicas e de modificações nas suas estruturas cristalinas. As transformações foram estudadas há muitos anos e tem sido motivo de controvérsias no que se refere à primeira reação exotérmica ocorrida no intervalo de 950-980°C (GOMES, 1988).

No início do aquecimento da caulinita até 200°C, ocorre a eliminação de toda a água adsorvida à superfície das partículas. No intervalo de 450-600°C as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor e ocorre um colapso da sua estrutura original convertendo-se em uma forma não cristalina denominada metacaulinita. A 573°C ocorre a transformação do quartzo- $\alpha$  (baixo), que acompanha a caulinita, para o seu polimorfo quartzo- $\beta$  (alto). Da metacaulinita formada, vai sendo eliminada a sílica, também não cristalina, quando aquecida até cerca de 950°C. Desta temperatura até 980°C tem-se a formação da fase espinélio  $Al_2O_3$ - $\gamma$  ou do espinélio Al-Si de composição próxima a  $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ .

Segundo Santos (1989) a decomposição térmica da caulinita em metacaulinita segue a Equação 2:



Segundo Brindley e Nakahira (1959), Brindley (1963 e 1975) e Comer (1960), baseados em estudos cristalográficos e por microscopia eletrônica, propuseram uma sequência de fases para a transição térmica da caulinita em mullita e cristobalita. Seus resultados até hoje continuam sendo discutidos reinvestigados e sendo objeto de revisões (BRINDLEY, 1987 e PRODANOVIC *et al.* 1997). Além disso, estudos recentes sobre a transformação térmica da caulinita vêm sendo realizados por outros métodos físico-químicos (SANTOS *et al.* 2006).

BRINDLEY e NAKAHIRA (1959) aqueceram metacaulinita (produzida pela desidroxilação da caulinita entre 450°C e 600°C) na faixa de 850°C a 925°C e caracterizaram a transformação desta em um “espinélio Al/Si” e em sílica não-cristalina (amorfa).

Segundo Percival *et al.* (1974) entre 470°C e 850°C a caulinita forma metacaulinita e, em seguida, esta se decompõe em sílica não-cristalina e alumina-gama de “baixa cristalinidade”; a 850°C, a sílica continua não-cristalina e a alumina-gama atinge o máximo de ordem.

COMER (1961) aqueceu as caulinitas com poucos e com muitos defeitos estruturais, a 850°C/20h e usando a difração eletrônica de área selecionada (DEAS) dos monocristais, caracterizou-se as fases metacaulinita, espinélio Al/Si e mullita 3:2 ortorrômbica. Por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde a fase espinélio aparece como cristais arredondados com diâmetros entre 75Å e 125Å enquanto a mullita aparece como agulhas orientadas entre si, fazendo ângulos de 102° (SANTOS *et al.* 2006).

PERCIVAL *et al.* (1974), mostrou por MET que a fase espinélio é a única responsável pelo pico exotérmico a 980°C da análise térmica diferencial (ATD) da caulinita e que a formação do espinélio é precedida por uma separação a 850°C de uma fase na matriz da metacaulinita; essa transformação, inicia-se a 925°C, gerando um pico a 980°C.

McCONNELL e FLEET (1970) examinaram por MET a caulinita a 850°C durante 6 h e observaram nos cristais uma estrutura granular regulamente espaçada, que se repetia na distância de 50Å; ela foi interpretada como a decomposição da metacaulinita em uma fase de óxidos “amorfa e com defeitos”.

SONUPARLAK *et al.* (1987) fizeram uma revisão da literatura sobre as transformações térmicas da caulinita e concluíram que os mecanismos da reação proposta para o pico exotérmico de 980°C do ATD da caulinita podem ser classificados em grupos gerais. No caso, a característica em

comum é a formação de uma fase espinélio, tipo alumina-gama e sua associação com a reação exotérmica. As diferenças descritas para esse grupo estão relacionadas, a composição da fase espinélio (especialmente com seu conteúdo estrutural de Si) e se a fase mullita (através de reação paralela) e também, contribui para o pico exotérmico (SANTOS *et al.* 2006). Em contraste com esses modelos baseados em espinélios, o segundo grupo apresenta a formação da mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), sem a fase espinélio intermediária.

A decomposição térmica da caulinita foi estudada por Sanz *et al.* (1988), utilizando RMN (Ressonância Magnética Nuclear). A desidroxilação térmica a  $750^\circ\text{C}$ , a separação parcial das folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_2$ , ocorre a  $850^\circ\text{C}$ , e a  $980^\circ\text{C}$  há segregação de  $\text{SiO}_2$  (não-cristalina), a cristalização de espinélio com a estrutura de alumina-gama e formação de núcleos de mullita de “baixa cristalinidade”.

### 3. ZEÓLITAS

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithios*” (pedra), ou seja, “pedra que ferve”, devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (COOMBS *et al.* 1997). Somente em 1962 a propriedade de adsorção e o termo “peneira molecular” – referente à inserção de pequenas moléculas e exclusão das maiores moléculas; foram atribuídos a um tipo de zeólita denominada chabazita (BRAGA e MORGAN, 2007).

Historicamente, as zeólitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional, onde os arranjos dos tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  e  $(\text{AlO}_4)^{4-}$  formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos trocáveis (Flaningen, 1981). Essa concepção implicava em que, a fórmula estrutural obedecesse à razão molar  $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$ , e que  $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$ . Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeólitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos que são Si e Al, ocupando posições tetraédricas. Dyer (1995) já se referia à zeólita a partir de um conceito mais amplo, ou seja, a definição *stricto sensu* de zeólitas – compostos cuja

organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica (MONTE e RESENDE, 2005).

Atualmente, a definição de zeólita defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (Coombs *et al.* 1997), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C, sendo quase sempre reversível. O arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes (MONTE e RESENDE, 2005), sendo a passagem, portanto, limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, de forma que só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra (LUZ, 1995).

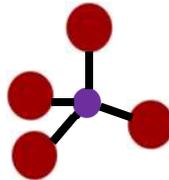
Além do volume dos poros, a distribuição do tamanho dos poros e a área superficial são as características mais importantes na capacidade de troca das zeólitas. A porosidade é definida como a fração de volume aparente da amostra porosa que é ocupada pelos poros ou espaços vazios, sendo os mesmos divididos em: (a) poros interligados: são aqueles que formam uma fase contínua dentro da estrutura porosa, (b) poros isolados: são aqueles que se encontram sem ligação uns com os outros, não contribuindo para o transporte de matéria através de seus espaços vazios, e (c) poros inertes: são interligados apenas de um lado, e embora possam ser penetrados pela matéria, contribuem muito pouco para o transporte (COSTA *et al.* 2002).

A estrutura tridimensional na forma de canais e cavidades interconectadas conferem às zeólitas vantajosas características e propriedades como: (a) alto grau de hidratação, (b) baixa densidade e grande volume de vazios (quando desidratadas), (c) estabilidade da estrutura cristalina, (d) elevada capacidade de troca catiônica, (e) canais uniformes (mesmo desidratada), (f) capacidade de adsorção de gases e vapores e (g) propriedades catalíticas (VAUGHAN, 1978).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com sua grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina que se caracteriza pelas cavidades espaçosas; a superfície interna da mordenita é de 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e da clinoptilolita é de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (LUZ, 1995). Essas propriedades

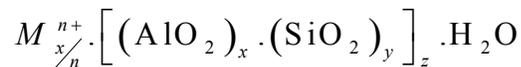
favorecem seu uso como peneiras moleculares, podendo as mesmas, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas e/ou tamanhos (RESENDE e MONTE, 2005).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (O). Na Figura 4 mostra unidade estrutural básica para as zeólitas, também conhecida como unidade primária de construção destes materiais.



**Figura 4:** Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al.

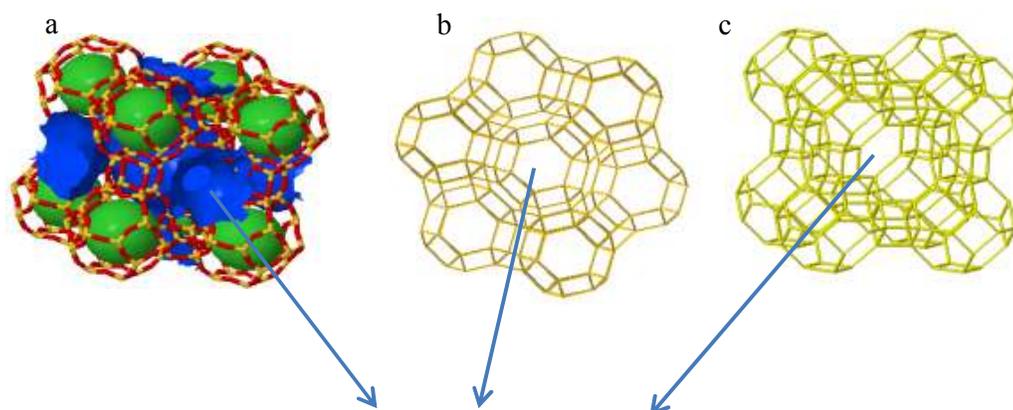
Para uma estrutura completamente silicosa, a combinação das unidades  $TO_4$  ( $T = Si$ ) leva à forma da sílica ( $SiO_2$ ), que é um sólido sem carga. Após a incorporação de alumínio dentro da estrutura da sílica, a carga  $3^+$  do Al deixa a estrutura carregada negativamente, necessitando a presença de cátions de compensação de valência (cátions inorgânicos ou orgânicos) para manter a neutralidade global da mesma (PAPROCKI, 2009). Os cátions de compensação são íons permutáveis, o que atribui a estes materiais uma rica troca iônica. A composição da zeólita pode ser descrita da seguinte maneira:



Onde o M é o cátion de valência n, z é o número de moléculas de água, a razão x/y; dependendo da estrutura da zeólita tem valor que varia de 1 – 5; x+y é o número de tetraedros por células unitárias e a porção entre colchetes representa a composição da armação estrutural (LUZ, 1995; FERNANDES, 2006; MAIA, 2007).

As redes tridimensionais formadas pelas unidades primárias de construção das zeólitas (tetraedros) leva a formação de unidades mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção das zeólitas, que contém até  $16T$  – átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R). A estrutura da zeólita é formada

pelo conjunto destes anéis, fazendo com que estes materiais apresentem diferentes tipos de configuração estrutural, como canais e cavidades intermoleculares de dimensões moleculares variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de águas ou outros adsorbatos e sais. Na Figura 5 observa-se a cavidade e a forma estrutural para três diferentes zeólitas. Segundo Baerlocher *et al.* (2001) são listados aproximadamente 133 formas estruturais para as zeólitas. Este tipo de estrutura microporosa confere a zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa.



**Figura 5:** Estrutura das cavidades das Zeólita A (a e c) e da Zeólita Faujasita (b).

Fonte: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>.

Segundo Querol *et al.* (2002) a estrutura cristalina da zeólita A, permite que ocorra a transferência de matéria entre os espaços intercristalinos, entretanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita. Desta forma, só podem entrar ou sair dos espaços intercristalinos aquelas moléculas cujas as dimensões são inferiores ao valor crítico, que pode variar de uma zeólita para outra.

### 3.1. Principais Aplicações das Zeólitas

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores, enquanto as naturais, no tratamento de efluentes (Aguiar *et al.* 2002). Cabe ressaltar que o baixo custo das zeólitas naturais tem

proporcionado e estimulado o desenvolvimento de sistemas de tratamento mais baratos (DUARTE *et al.* 2002).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às suas propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (HARBEN e KUZVART, 1996). Na Tabela 1 apresenta as principais aplicações.

Devido à capacidade de troca iônica das zeólitas, esses minerais têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais (Dabrowski *et al.* 2004), domésticos (Kalló, 2001), água de abastecimento (Doula, 2006; Dimirkou, 2007), água subterrânea (Abadzic, 2001), drenagem ácida de minerações (Fungaro e Izidoro, 2006; Ríos *et al.* 2008) e solos contaminados (Garau *et al.* 2007). Cabe ressaltar também na importância do uso de zeólitas na recuperação da energia solar (Tchernev, 2001), na indústria de construção civil (Collela *et al.* 2001), como fertilizante na agricultura (Ming e Allen, 2001), na remoção de radionuclídeos liberados acidentalmente no meio ambiente tais como césio (Zamzow *et al.* 1990; Faghihian *et al.* 1999; Dyer *et al.* 2000; Abusafa e Yucel, 2002; Bosch *et al.* 2004) e rádio (Elejalde *et al.* 2007), na recuperação de metais como prata (Barrer *et al.* 1969; Akgül *et al.* 2006) e na retenção de mercúrio (Melamed e Da Luz, 2006) e de arsênio (Elizalde-González *et al.* 2001; Habuda-Stanic *et al.* 2007) (TAFFAREL, 2010).

**Tabela 1:** Características e usos comerciais das Zeólitas Naturais e Sintéticas

Zeólita	Tamanho Poros (Å)	Composição		Principais Usos
		Si/Al	Cátion	
Poros grandes (máx. 7,5 Å)				
X	7,4	1 – 1,5	Na	Craqueamento e redução catalítica seletiva de NO, NO <sub>2</sub> ; remoção de CO <sub>2</sub> ; separação de frutose-glucose; separação de N <sub>2</sub> atmosférico.
Y	7,4	1,5 – 3	Na	
US-Y	7,4	>3	H	
Mordenita	6 - 7	5,5	*N*	Hidroisomerização; desengraxante
Mordenita	6 - 7	5 – 6	Na	Tratamento de efluente nuclear
Mordenita	6 - 7	5 – 10	H	Tratamento de esgoto urbano
Poros médios (máx. 6,3 Å)				
Ferrierita	5,5x4,8	5 – 10	H	Desengraxante.
L type	6	3 – 3,5	K.	Catalisador corretivo.
Silicalita	6	Infinito	H	Remoção de SO <sub>x</sub> ,NO <sub>x</sub> , traços org. da água
ZSM-5	6	10 – 500	H	Desengraxante, craqueamento catalítico.
Poros pequenos (máx. 4,3 Å)				
Cabazita	4	4	*N*	Tratamento de resíduo radioativo
Clinoptilolita	4x5	5	*N*	Tratamento de esgoto, resíduo nuclear.
Erionita	4	4	*N*	Craqueamento catalítico, remoção de metais.
Phillipsita	3	2	*N*	Remoção de metais em solução.
A	3	1	K, Na	Concentração de álcools.
A	4	1	Na	Construtor de detergente; remoção de CO <sub>2</sub> .
A	5	1	Ca, Na	Separação de iso/n-parafina; produção de O <sub>2</sub> .

(Fonte: Modificado de HARBEN e KUZVART, 1996).

\*N\* = zeólita natural com cátions variáveis - comumente representados por Na, K, Ca, Mg.

A elevada superfície interna em relação à externa de uma zeólita é dada pela estrutura microporosa, pois permite que haja transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Essa transferência, por sua vez, é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica (AGUIAR *et al.* 2002). Esse processo seletivo, condicionado pela uniformidade dos microporos das zeólitas, permite que as mesmas sejam utilizadas como “peneiras moleculares” (DANA, 1981). Tal aplicação baseia-se na remoção de água por aquecimento para aumentar o volume de vazios no mineral e promover, por exemplo, a separação de moléculas de hidrocarbonetos menores (como pentano e octano) daqueles ramificados, que são maiores (HARBEN e KUZVART, 1996; SHINZATO, 2009).

Outra aplicação de grande interesse da zeólita é como substituto do tripolifosfato de sódio utilizado na fabricação de detergentes. Devido ao fato de diminuir a concentração de fosfatos presentes em efluentes domésticos, evitando-se assim o processo de eutrofização em corpos d’água, o consumo desse mineral na forma sintética (Zeólita A) vem aumentando em alguns países. Somente na Europa são consumidas aproximadamente 650.000 toneladas/ano; os maiores consumidores, em ordem de grandeza, é a Alemanha, o Reino Unido e a França (EUROPA 2002; SHINZATO, 2009).

Um campo que vem atraindo um grande interesse pela aplicação das zeólitas naturais é na alimentação animal. Desde então, as aplicações das zeólitas naturais neste campo se multiplicaram muito, tanto que esse uso é hoje consolidado em vários lugares. Embora os mecanismos de ação das zeólitas naturais na alimentação animal não estão completamente esclarecidos, quer devido à complexidade da matéria (já que os bons resultados dependem de várias co-causas) ou à fisiologia completamente diferente dos diversos animais tratados, os resultados obtidos mostram-se em geral satisfatórios, como rápido crescimento e uma menor incidência de doenças e mortes nos animais estudados (COLELLA, 2010).

Nesse sentido, algumas ações desempenhadas pelas zeólitas que se acreditam válidas são as seguintes: (a) melhor assimilação dos nutrientes pelos animais e eficiência alimentar, (b) redução da quantidade de amônia na circulação sanguínea, que é adsorvida pela zeólita e, gradualmente, liberada com o resultado de uma melhor conversão de nitrogênio das rações em proteína animal, (c) estimulação da produção de anticorpos, com conseqüente inibição de doenças, (d) retirada de substâncias tóxicas do organismo; (e) retirada das aflatoxinas ingeridas com alimentos contaminados. Pode-se observar, contudo que à exceção de alguns casos em que as zeólitas agem como trocadores de cátions, em geral, a resposta positiva no seu uso na criação animal está ligada as suas propriedades de superfície, ou seja, sua capacidade de interagir com as moléculas polares. Isso causa, em algumas ocasiões, a remoção de substâncias tóxicas. Em outros casos, a modulação de espécies capazes de melhorar as condições de saúde por meio de sua liberação gradual ao organismo. Recentemente, as aplicações na alimentação animal têm sido analisadas criticamente (COLELLA, 2008; TAFFAREL, 2010).

As zeólitas naturais têm sido testadas também na preparação de medicamentos e como coadjuvantes no tratamento de muitas doenças de animais (Papaioannou *et al.* 2005) e humanos (Andronikashvili *et al.* 2009). Essa prática é comum em vários países, onde as zeólitas naturais são reconhecidas como componentes da farmacopéia. A primeira aplicação considerando material enriquecido em clinoptilolita foi testada como antiácidos com base na sua natureza alcalina. Atualmente, misturas de zeólitas naturais associadas a outros coadjuvantes gástricos, tais como o carbonato de sódio ou ácido acetilsalicílico, são vendidas como medicamentos com propriedades neutralizantes. As zeólitas, por outro lado, mostraram-se igualmente úteis na redução de efeitos gástricos do estômago relacionados com a administração de medicamentos específicos (ver, por exemplo, (Fariás *et al.* 2003) e também têm ação anti-diarréica). A seletividade de alguns materiais zeolíticos, pré-trocados na forma  $Fe^{+2}$ , para a glicose, confirmado *in vivo* em animais, revelaram

perspectivas para tratamento de pacientes diabéticos. Esta e outras habilidades afirmadas, possivelmente devido à capacidade das zeólitas de adsorver substâncias responsáveis por várias doenças (por exemplo, enterotoxinas, ácidos biliares e glicose), abriram caminho para a preparação de medicamentos específicos, que estão no mercado, por exemplo, em Cuba (RODRÍGUEZ-FUENTE *et al.* 1997; CONCEPCIÓ-ROSABAL *et al.* 2000).

Uma recente publicação sintetiza as várias aplicações de zeólitas naturais em biomedicina, baseadas nas propriedades antibacterianas, atividade de trocador iônico (remoção de  $\text{NH}_4^+$  do dialisado de pacientes renais durante a hemodiálise) e, potencialmente, como materiais enzimáticos miméticos e biossensores, assim como coadjuvantes no tratamento de tumores malignos (Pavelić *et al.* 2001; Pavelić, 2010). Possibilidade de utilização de zeólitas naturais como antiviral também tem sido considerada (GRCE e PAVELIC, 2005).

É também mencionado na literatura que as zeólitas naturais são amplamente utilizadas na preparação de cosméticos, na qual os efeitos saudáveis para a pele são reivindicados, embora sem qualquer prova cientificamente relevante (COLELLAS, 2010).

### **3.2. Síntese de Zeólita em Processos Hidrotérmicos**

As zeólitas podem ser formadas em condições hidrotermais, ou seja, sua cristalização ocorre a partir de sistemas aquosos, que contém os componentes químicos necessários em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado (Breck, 1974). A temperatura e a pressão envolvidas nesse processo são consideradas elevadas, com valores maiores que  $100^\circ\text{C}$  e 1 bar, respectivamente (YU, 2007).

A síntese de zeólitas ocorre pelo processo hidrotérmico como os reagentes, que são fonte de silício, de alumínio, um agente mineralizador como  $\text{OH}^-$ , e, para zeólitas com alta razão de Si/Al, são moléculas orgânicas que atuam com agente direcionador de estrutura. Os cátions metálicos inorgânicos, como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , tem importante papel, para a neutralização da carga da estrutura (PETKOWICZ, 2009).

O método mais utilizado para a síntese de zeólitas é a cristalização hidrotérmica. Segundo Cundy e Cox (2005), uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser descrita nos seguintes termos:

- i. Reagentes amorfos, contendo sílica e alumina, são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico ( $\text{pH} > 11$ );
- ii. A mistura reacional é aquecida, normalmente (para temperaturas reacionais acima de  $100^{\circ}\text{C}$ ) em uma autoclave selada;
- iii. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos;
- iv. Após o “período de indução”, citado (iii), onde ocorre a nucleação (processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), o produto zeolítico cristalino pode ser detectado;
- v. Geralmente, praticamente, todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).

Devido ao caráter covalente, as ligações Si-O e Al-O presentes nos materiais precursores são quebrados e transformados em ligações do tipo Si-O-Al, por meio de um agente mineralizante. Esses agentes, geralmente um hidróxido de metal alcalino (em alguns casos, são empregados fluoretos) são substâncias que facilitam a cristalização dos materiais amorfos originando a estrutura cristalina da zeólita.

Segundo Breck (1974), um gel é definido como um aluminossilicato hidratado do metal, o qual é preparado a partir de qualquer um dos casos: uma solução aquosa, sistema coloidal, sólidos ou aluminossilicatos reativos, tal como a metacaulinita (caulinita tratada termicamente) e vidro. Outros aluminossilicatos, como a halloysita também são utilizados na síntese de zeólitas, sendo que não é necessário realizar nenhum tratamento na halloysita antes de ser misturada com a base fonte de cátion.

Os géis de síntese são cristalizados em sistema hidrotermal fechado em temperaturas variando, desde o ambiente até  $300^{\circ}\text{C}$ , em alguns casos. O tempo necessário para cristalização varia de poucas horas para alguns dias. O gel tem um grande papel no processo de síntese, pois a cristalização das zeólitas é atribuída pela sua alta reatividade. Assim, fatores como a concentração da base e a alta atividade da superfície, devido ao tamanho pequeno das partículas da fase sólida de interesse, também tem grande influência (BRECK, 1974).

O processo de síntese da maioria das zeólitas partindo-se da estrutura da caulinita passa por duas etapas. Na 1ª, a caulinita é tratada, ou por meio térmico ou por meio mecânico, para resultar na metacaulinita. Já na 2ª, a metacaulinita reage com a fonte do cátion e com outra fonte de SiO<sub>2</sub>, no caso de zeólitas com relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

Outra maneira de sintetizar as zeólitas com alta relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de argilomineral envolve o aumento dessa relação na argila de partida pela lixiviação de alumina, através de tratamento ácido. Um exemplo disso ocorreu na síntese da zeólita Y com relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 4,1 preparada a partir de lixiviação ácida do metacaulim, utilizando uma composição geral de 4,8 Na<sub>2</sub>O. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 9,6 SiO<sub>2</sub>. 192 H<sub>2</sub>O (BRECK, 1974).

### **3.3. Principais fatores que influenciam na síntese de zeólitas**

Embora o procedimento de síntese de zeólitas seja simples, porém à química da síntese de zeólita é bastante complicado por que a maioria das zeólitas é formada como fases metaestáveis, em condições hidrotérmicas. A cristalização das zeólitas representa um dos problemas químico, mais complexo em nucleação e crescimento de cristais, que envolve reações complexas, tais como solução-precipitação, polimerização-despolimerização e de nucleação-cristalização. Uns grandes números de variáveis afetam a formação específica de uma zeólita, tais como a composição reacional, fontes de reagentes, razão Si/Al, alcalinidade, teor de água, cátions inorgânicos, orgânicos, solventes, temperaturas, envelhecimentos, agitação e sementes.

#### **3.3.1. Composição do meio reacional**

A composição do meio reacional desempenha um papel importante, para a determinação de cristas zeolíticos como produto final. Em sua composição global é dada pelas seguintes razões:

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>/SiO<sub>2</sub>, Cátion(s) inorgânicos e Aditivos orgânicos/SiO<sub>2</sub>. A Tabela 2 mostra os efeitos dessas razões no processo de cristalização das zeólitas.

**Tabela 2:** Composição da mistura reacional das zeólitas

Razões Molares	Efeito Principal
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composição da estrutura
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Transporte de espécies, velocidade de cristalização.
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	Transporte de espécies, peso molecular do gel de síntese.
Cátion(s) inorgânico(s)/SiO <sub>2</sub>	Distribuição catiônica, tipo de estrutura.
Aditivos orgânicos/SiO <sub>2</sub>	Distribuição de alumínio na estrutura, tipo de estrutura.

Fonte: Giannetto (1990).

As condições de preparação do meio reacional da mistura influenciam a reatividade das espécies e conseqüentemente o produto final. Dentro dessas condições se inclui o estado físico dos reagentes, a ordem de introdução dos reagentes, a homogeneização da mistura. A falta de controle desses fatores é o que pode explicar dificuldades na síntese em grande escala (GIANNETTO, 1990).

### 3.3.2. Fonte de Alumínio e Silício

O produto químico, bem como a natureza física dos reagentes tem um efeito importante sobre a cristalização das zeólitas (Kühl, 1998). A influência das fontes de reagentes está bem documentada nos primeiros trabalhos de síntese (BRECK, 1974).

As fontes de silício usados na síntese de zeólitas são silicato de sódio, sílica coloidal, sílica coloidal pirogenada, tetrametilortossilicato (TMOS) e tetraetilortossilicato (TEOS). A escolha da fonte de silício tem um efeito significativo sobre a cristalização das zeólitas, como mostra os estudos realizados por Breck (1974). Diferentes fontes de silício diferem na solubilidade e na reatividade. A natureza das espécies de polissilicato e suas distribuições são diferentes de uma fonte de silício para o outro, os quais desempenham papéis importantes na nucleação e cristalização das zeólitas. Verificou-se que diferentes áreas de superfície da fonte de silício podem afetar na taxa de cristalização, no tamanho do cristal e a distribuição do tamanho da partícula, como por exemplo, na síntese da zeólita A (LTA) (Meise e Schwocho, 1973). Silício com elevada área superficial é muito

facilmente dissolvido em meio básico do que com baixa área de superfície. O primeiro leva uma maior sobressaturação e uma nucleação mais rápida em solução de base, o que é favorável para a formação de pequenos cristais, enquanto o que fonte de silício com baixa área superfície e solubilidade, favorece a formação de grandes cristais (CEJKA *et al.* 2007).

Uma vez que as fontes de silício influenciam na morfologia e no tamanho dos cristais das zeólitas, se o trabalho tiver o objetivo de controlar o tamanho dos cristais de zeólitas é melhor escolher uma fonte apropriada de silício para a síntese. Estudos demonstram que fonte de silício menos reativo pode fornecer menos sítios de nucleação e formação de cristais de grandes dimensões, por exemplo, a técnica de “dissolução de material a granel” (BMD) (Shimizu e Hamada, 1999), foi com base na utilização de uma fonte de silício, a granel, em vez do pó convencional ou na forma de solução de silício, para reduzir drasticamente a área de superfície e, assim diminuir a taxa de dissolução para produzir menos sitio de nucleação. Ao utilizar este método podem ser produzidos grandes cristais de zeólitas (CEJKA *et al.* 2007).

Fontes de Al também tem influência sobre a cristalização de zeólitas. As fontes de Al comumente utilizados na síntese de zeólitas são de aluminato de sódio, pseudo boehmita, hidróxido de alumínio e alumínio, isopropóxido de alumínio, nitrato de alumínio, e alumínio metal (em pó ou folha de Al). Alguns pesquisadores investigaram o efeito do alumínio na síntese hidrotérmica de mordenita com alto teor de sílica, na presença de tetraetilamônio e íons fluoreto a 170°C (LU *et al.* 2004). Verificou-se que a zeólita tipo MOR pura, pode ser obtido quando forem usados  $AlCl_3$  e  $Al(NO_3)_3$  como fonte de Al, enquanto que a zeólita Beta (BEA) foi preparado como o produto principal ou de um subproduto com o  $Al_2(SO_4)_3$ .

### **3.3.3. Razão Si/Al**

A razão Si/Al no sistema da reação desempenha um papel importante na determinação da estrutura e composição do produto cristalizado. Em geral, as zeólitas com baixa relação Si/Al ( $Si/Al \leq 5$ ) por exemplo, zeólitas A (LTA), X (FAU), e hidroxisodalita (SOD), são preparados a partir de mistura da reação de baixa razão de Si/Al e forte alcalinidade, enquanto zeólitas com alto teor de sílica ( $Si/Al > 5$ ) como por exemplo, zeólita beta (BEA), ZSM-11(MEL) e ZSM-5(MFI) são preparadas a partir de um, gel com elevada razão de Si/Al e fraca alcalinidade. Existem uma

correlação quantitativa da relação de Si/Al no sistema da reação inicial e no produto final (CEJKA *et al.* 2007).

Em condições mais favoráveis obtém-se a razão de Si/Al no produto, como por exemplo, com auxílio de um agente direcionado específico na estrutura (ADS) ou utilizando o F<sup>-</sup> no meio sintético (CEJKA *et al.* 2007).

#### **3.3.4. Alcalinidade**

A maioria dos sistemas cristalinos das zeólitas tem como base Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Para este sistema específico, a alcalinidade é definida como a razão de OH<sup>-</sup>/Si ou a relação de H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O. Uma maior alcalinidade aumenta a solubilidade das fontes de Si e Al, e diminui o grau de polimerização dos ânions de polissilicato e aluminato. Consequentemente, o aumento da alcalinidade vai encurtar a indução e o período de nucleação e acelerar a cristalização das zeólitas (CEJKA *et al.* 2007).

A mudança da alcalinidade também tem um efeito sobre o tamanho das partículas das zeólitas. O aumento da alcalinidade resulta na diminuição do tamanho das partículas, bem como de uma estreita distribuição de tamanhos das partículas.

A alcalinidade pode também afetar a morfologia das zeólitas. Por exemplo, a maior razão (comprimento/largura) foi observada para a zeólita MFI cristalizado em baixa alcalinidade, o que sugere que a razão encontrada no MFI aumenta para baixa saturação (FEGAN e LOWE, 1986).

#### **3.3.5. Água**

A água é usada como solvente na síntese hidrotérmica das zeólitas. Tipicamente, a quantidade de água deve variar dentro de certos limites para a síntese particular de cada zeólita. No entanto, a concentração dos reagentes será alterada com a variação da quantidade de água, assim afetando a cristalização das zeólitas. Em geral uma diluição da mistura global do sistema provoca uma menor saturação e detrimento de nucleação, assim há um crescimento favorável dos cristais.

Estudos realizados por Cambor *et al.* (1999), mostrou que, em concentrações no qual a H<sub>2</sub>O exerce um papel significativo na formação da zeólita com alta concentração de sílica, frequentemente diferentes fases podem ser preparadas utilizando o ADS mesmo variando a concentração de H<sub>2</sub>O/Si<sub>2</sub>O (CEJKA *et al.* 2007).

### **3.3.6. Temperatura e o Tempo de Cristalização**

A temperatura é um fator importante para a síntese da zeólita. Todo o trabalho de síntese de zeólita sintética, em particular deve ser dado à temperatura de cristalização em função do forte efeito, que está variável exerce na formação das zeólitas. A fase zeolítica desejada pode ser obtida em uma faixa específica de temperatura, além disso, a nucleação e o crescimento dos cristais são fortemente afetados pela temperatura de cristalização. Um aumento na temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação como também, a taxa de crescimento do cristal (CEJKA *et al.* 2007).

O tempo de cristalização é também um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. No entanto, deve-se notar que as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis e desta forma a lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida no processo de síntese das mesmas, ou seja, uma fase menos estável aparece primeira sendo substituída em seguida por outra mais estável. Por exemplo, com o prolongamento do tempo de cristalização, zeólita A (LTA) e X (FAU) se dissolvem para formar zeólita sodalita (SOD) e P (GIS), respectivamente, quando sintetizado em gel de aluminossilicato alcalino. Desta forma, deve-se ter em mente que a formação de zeólitas não pode ser racionalizada apenas com uma base termodinâmica, a cinética também deve ser considerada (CEJKA *et al.* 2007).

### **3.3.7. Envelhecimento**

Estudos extensos revelaram que o envelhecimento tem um efeito importante sobre a química do gel, afetando assim o crescimento de cristais de nucleação e a cinética das zeólitas (LIU *et al.* 2007). Acredita-se que os núcleos são formados durante o período de envelhecimento e ficam estáveis

até que a temperatura da reação fique elevada. Ainda que os processos que ocorrem durante o período do envelhecimento, ainda não é bem compreendido, o envelhecimento tem as seguintes influências:

- i. O aumento da taxa de nucleação;
- ii. Reduzir o período de indução e duração da cristalização;
- iii. Redução dos tamanhos dos cristais e;
- iv. O aumento da população de cristais.

### **3.3.8. Agitação**

No laboratório, as zeólitas são tipicamente sintetizadas em condições estáticas. Vários estudos mostram que a agitação possa efetivamente modificar a cinética de cristalização, em particular o tamanho do cristal. Cristais pequenos são obtidos por meio de agitação uma vez que a saturação pode ser alcançada, devido a acelerada transferência de massa. Além disso, observa-se que agitação modifica a seletividade para a formação de diferentes fases zeolíticas. Por exemplo, a zeólita A (LTA) e X (FAU) são sintetizadas de preferência com sistema de agitação, enquanto a zeólita MFI pode ser sintetizada sem agitação (VILASECA *et al.* 2003).

### **3.3.9. Sementes**

A adição de uma pequena quantidade de semente (cristais da zeólita) no sistema de síntese é realizada quando se quer direcionar a cristalização para um determinado tipo de zeólita. Quando, a partir das condições operacionais e composição do gel, for possível sintetizar duas zeólitas diferentes, por exemplo, as zeólitas Philipsita e Faujasita (zeólita Y) são comuns usar semente para favorecer a cristalização de uma delas (CEJKA *et al.* 2007).

Esse procedimento consiste em adicionar cristais da zeólita desejada (denominada sementes) no sistema reacional. Esta prática permite reduzir e em alguns casos, eliminar o período de indução. A utilização de sementes, além de aumentar a velocidade de cristalização, produz materiais com menor teor de impurezas (GIANNETTO, 1990).

Em um estudo de síntese da zeólita A, Kerr (1966) relatou que o período de indução (tempo necessário para a formação e crescimento dos núcleos a um tamanho detectável) poderia ser eliminado se quantidade suficiente de sementes fosse utilizada na reação.

Os parâmetros importantes que afetam a síntese da zeólitas têm sido discutidos acima. Outros fatores, por exemplo, aditivos, também influenciam na cristalização (RENZO, 1998). A adição de sais ao sistema de síntese diminui a saturação e grandes cristais são obtidos, como mostram muitos exemplos (CEJKA *et al.* 2007).

#### 4. ZEÓLITA A

A síntese da zeólita A ocorreu pela primeira vez em 1969, por Milton e Breck. É uma zeólita normalmente sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica (Breck, 1974). Outras formas catiônicas podem ser produzidas através de troca iônica, deste modo é uma zeólita que possui poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados. Ela pode comportar-se como um cristal de poros de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K (3Å), Na (4Å) e Ca (5Å) e pode ser chamada com um nome que lembre essa variação de comportamento. Assim, tem-se: zeólita 3A ou KA, zeólita 4A ou NaA e zeólita 5A ou CaA (Breck, 1974; Rabo, 1974 e Barrer, 1978) (MAIA, 2011).

Em 1974, Henkel introduziu a zeólita A nos detergentes, para permitir sua utilização com águas duras, em substituição aos fosfatos até então usados e nocivos ao meio ambiente.

Assim como o caulim e o metacaulim, a zeólita A apresenta uma proporção Si/Al de 1:1, sendo sua fórmula óxida representada da seguinte maneira:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  (RODRIGUES, 2010).

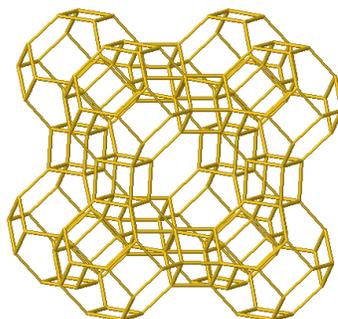
Segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a zeólita A é denominada por LTA (Linde Type A), com fórmula química expressada como  $\text{M}_{12/m} [(\text{AlO})_{12} (\text{SiO})_{12}] n \text{H}_2\text{O}$ , onde M representa o cátion trocador de íon de carga m e n varia de 20 a 30. A fórmula acima também é abreviada como MA, por isso a zeólita A sintetizada na forma sódica é também conhecida por zeólita NaA.

A zeólita A é bastante atrativa para ser aplicada, uma vez que, possui poros de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca de íon. Ela pode comportar-se como um cristal de poros

de cerca de 3, 4 e 5 Å, dependendo respectivamente da forma do íon trocável: K, Na e Ca (RABO, 1974).

A zeólita A possui fórmula estrutural definida e pode ser caracterizada pela presença de pequenos poros, no interior dos seus cristais. São classificadas de acordo com o diâmetro dos mesmos e sua representação empírica é descrita na forma de óxido e representada por:  $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot X SiO_2 \cdot Y H_2O$ . A letra M representa o cátion na estrutura, geralmente do grupo I e II da Tabela Periódica. Para um balanço estrutural da carga, n representa a valência do cátion, X é igual ou maior do que dois porque  $Al^{3+}$  não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto (SZOSTAK, 1999).

Estruturalmente, a zeólita A pertence ao grupo  $C_4 - C_4$ . Sua estrutura cristalina pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros: sendo um cubo simples (4-4) formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, melhor conhecido como cavidade  $\beta$  ou cavidade sodalita. A união das cavidades das sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade  $\alpha$ ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (GIANNETTO *et al.* 2000).



**Figura 6:** Estrutura das cavidades da Zeólita A.

Fonte: <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>.

A combinação destas supercavidades  $\alpha$  entre si e com as cavidades  $\beta$  origina a estrutura final da zeólita (Figura 6), a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um sistema formado pela união de supercavidades  $\alpha$ , que conforme anteriormente mencionado apresenta um diâmetro interno de 11,4 Å, acessível através de aberturas circulares formadas por anéis de 8 átomos de oxigênio, de diâmetro igual a 4,2 Å; e, um sistema de canais formado pela conexão

alternada de cavidades sodalitas e supercavidades  $\alpha$ , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å (GIANNETTO *et al.* 2000).

Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais (formado por anéis de 8 átomos de oxigênio) está limitado a moléculas com diâmetro cinético inferiores a 4,5 Å, tais como alcanos lineares, água, CO<sub>2</sub>, por exemplo. Cabe salientar que é devido a esse segundo sistema de canais que as zeólitas possuem grande aplicação em processos industriais, graças ao grande poder de peneiramento molecular (GIANNETTO *et al.* 2000).

A zeólita A é sintetizada normalmente na forma sódica e apresenta uma relação de Si/Al igual a 1, que pode ser facilmente sintetizada, partindo-se do caulim. A síntese da zeólita A passa por duas etapas sendo : (i) a transformação da caulinita para metacaulinita e a (ii) reação da metacaulinita com a solução de NaOH. Na etapa (i) ocorre a transformação da caulinita para a formação não cristalina metacaulinita, que é mais reativa. Essa ativação pode ser feita através de tratamento térmico (calcinação) ou por tratamento mecânico (moagem) e suas condições experimentais vão depender da origem e características da caulinita. Na etapa (ii), ocorre a zeolitização em condições que também vai depender da caulinita de partida.

Alguns trabalhos de pesquisa da síntese da zeólita A, que utilizou caulim, como fonte de Si e Al serão mencionados abaixo:

BRECK (1974) observou a morfologia da conversão da zeólita A através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo envolve a conversão do caulim calcinado (metacaulim) com uma solução de 10% em peso de hidróxido de sódio a 100°C. Amostras foram fotografadas periodicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O material de partida consiste de lâminas de forma irregular empilhadas, acima de 7 microns. Depois de 1 hora de cristalização a mistura contém cubos de 0,5 a 3 micros, os quais, pela análise de difração de raios-X, era constituída de cerca de 55% de zeólita A. Depois de 4 horas o material consiste de cubos aglomerados exteriormente com muita variação no tamanho da partícula.

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. Os resultados revelaram, pela alta reatividade da caulinita ativada a 600°C, que o histórico da ativação térmica tem grande influência na cinética de formação da zeólita A. Isso pode ser explicado pela diferença estrutural do material precursor ativado para diferentes temperaturas. A 600°C, a estrutura da metacaulinita apresenta principalmente Al em coordenação 4. Já a 800°C ocorre

um colapso da estrutura da metacaulinita e um material pseudo-amorfo (precursor da mullita) é formado com elevado Al hexa-coordenado. Assim, a formação da zeólita A é favorecida a partir da metacaulinita.

MURAT *et al.* (1992) estudaram a síntese de zeólitas a partir de 2 amostras de caulim com diferenças no conteúdo de Fe estrutural e cristalinidade: caulim bem cristalizado (0,6% de ferro total como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e caulim pouco cristalizado (1,3% de ferro total como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Essas amostras foram termicamente ativadas no intervalo de temperatura de 600-1100°C por 3 h. Primeiramente foi obtido um gel, preparado por envelhecimento de uma mistura de metacaulinita, água e NaOH sólido por 12 h. O tratamento hidrotermal desse gel foi realizado a 100°C em intervalo de tempo de 0 a 8 h. Através de DRX, foi verificado que zeólita A cristaliza somente a partir de amostras de caulim bem cristalizado preparado em temperaturas menores que 900°C e de amostras de caulim pouco cristalizado preparado a 850°C.

KIM *et al.* (2000) investigaram o efeito do processo mecânico e químico da caulinita na formação das zeólitas A e X. O caulim foi submetido à moagem nos tempos de 5, 15, 30, 60 e 120 minutos para ocorrer à ativação da caulinita. Logo em seguida, as amostras de caulim tratado com uma solução de NaOH (1,25 M) foram agitadas com agitador magnético, a 60°C por 24 h, em um banho de água. Através de DRX observou-se que zeólita A começa a cristalizar nos produtos de amostras de caulinita moída a partir de 15 minutos e as intensidades dos picos dessa zeólita aumentam com o progresso do tempo de moagem. No entanto, no produto de amostras moídas por 120 minutos, as intensidades dos picos da zeólita A diminuem levemente, devido à formação da zeólita X. Isto implica que a formação das zeólitas A e X é influenciada pelo estado de ativação da caulinita, em que zeólita A com razão molar Si/Al igual a 1 é formada predominantemente na amostra com baixo grau de ativação, dentro de 60 minutos. Ao contrário, quando o grau de ativação (tempo de moagem) é aumentado, o componente AlO é facilmente dissolvido em solução de NaOH. E durante a reação, a formação de zeólita X com razão molar Si/Al de 1/2 é promovida devido ao aumento de SiO livre nas partículas moídas.

JINGXI (2005) produziu a zeólita NaA em dois tipos de equipamento para que o tempo de cristalização fosse observado. Um equipamento operava em modo contínuo e o outro em batelada. O gel de síntese foi preparado para ter uma razão molar de mistura de 2,446  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,187  $\text{SiO}_2$ : 145  $\text{H}_2\text{O}$ , a qual ficou em repouso por um período de tempo de 50, 100 e 150 horas. Por meio de Difração de Raios-X, foi observado que no sistema contínuo os produtos obtidos possuíam melhor cristalinidade, para maiores tempos de cristalização. Usando a mesma solução de síntese para o

sistema em batelada, o tempo de cristalização foi dez vezes maior que para o sistema contínuo sem agitação. Verificou-se também para o sistema em batelada que quando se aumentou o tempo de repouso da mistura de síntese, o tempo de cristalização foi diminuído (MAIA, 2007).

LOIOLA, (2006) sintetizou a zeólita A, baseado em trabalhos de Costa *et al.* (1987, 1988) e Lucas *et al.* (1992), com algumas adaptações. Inicialmente uma amostra de 1g de MC- 900 (caulim calcinado a 900°C por 2 horas) foi colocado em um cadinho de teflon, junto a 13,3 mL de solução de NaOH a 2,75 mol/L. este sistema foi colocado em uma autoclave imerso em banho termostatizado a 70°C e submetido a agitação mecânica por 2 h. Em seguida, o sistema permaneceu em banho termostatizado a 30°C por 18 h, este período é conhecido com envelhecimento. Após este período o sistema foi submetido a um novo aquecimento de 90°C por 5 h, no intuito de conseguir a cristalização da zeólita A, logo em seguida, o sistema foi resfriado e lavado 5 vezes com água destilada seguido de centrifugação. O produto final foi caracterizado por DRX, MEV, ATD/TG e Distribuição Granulométrica.

A síntese da zeólita A também foi estudada utilizando como precursor a caulinita de um rejeito de beneficiamento de caulim para papel do distrito caulinitico da região do Capim, Pará. O tratamento térmico para produzir a metacaulinita foi realizado em mufla a 700°C por 2 h. O processo de síntese ocorreu em autoclaves, em que eram misturadas a metacaulinita, a solução de NaOH (5N) e água, variando-se temperatura, tempo e relação Na/Al. Foi verificado que as condições ideais de síntese da zeólita A são as seguintes: T = 110°C, t = 24 h e Na/Al = 1,26 (MAIA *et al.* 2007).

MUZZI *et al.* (2008) utilizaram na síntese da zeólita A o caulim *flint* também da região do Capim, sendo este material todo descartado no beneficiamento do caulim *soft*, que por sua vez é usado na cobertura de papel. Como em todos os processos de síntese da zeólita A, o caulim primeiramente foi aquecido para produzir metacaulinita (800°C/3h). Posteriormente, a metacaulinita foi reagida com uma solução de NaOH, em temperatura de 80°C e tempos variando de 24 a 144 h. Em 24 h de reação foi possível sintetizar zeólita A e a partir de 96 h, hidroxisodalita também foi produzida.

MELO e RIELLA, (2010) realizaram a síntese da zeólita A, a partir do caulim comercial (Colorminas). O caulim passou pela etapa de metacaulinização, para se transformar em um metacaulim e, em seguida, pela etapa de zeolitização para a obtenção da zeólita NaA. A metacaulinização envolveu a calcinação do caulim comercial a 925°C por 2 h, onde a desidroxilação fornece um produto amorfo na difração de raios-X (DRX), perdendo totalmente a natureza cristalina. Para a obtenção das zeólitas fez-se uma reação hidrotermal, misturou-se o metacaulim com água destilada, adicionou-se hidróxido de sódio e a mistura foi agitada a 400 rpm, em diferentes tempos

(2h, 3h e 3,5h) a  $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Após o término da agitação, a solução foi filtrada, e seca em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  por 24 h. A concentração de NaOH foi 3,87mol/L. A relação metacaulim/NaOH empregada foi 1,85 kg e a de metacaulim/ $\text{H}_2\text{O}$  foi 286 kg/ $\text{m}^3$ , estas relações foram usadas para todas as sínteses realizadas no trabalho.

SANTANA, (2012) sintetizou a zeólita A, promovendo um pré-tratamento da matéria-prima, sendo feita uma ativação térmica submetendo os rejeitos de caulins a uma calcinação em mufla a  $700^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ , para promover a desidroxilação da caulinita com a liberação de água sob a forma de vapor, obtendo-se assim o metacaulim. O método de síntese da zeólita adotado constitui-se em um processo hidrotermal em autoclave estática, onde ocorreu a mistura reacional entre o metacaulim, cerca de 10 g, e uma quantidade de solução de hidróxido de sódio 5 M. As temperaturas utilizadas para que ocorresse a cristalização da zeólita A foram  $85$  e  $110^{\circ}\text{C}$  por 24h, com pressão estimada de 618 kPa. Os metacaulins obtidos foram denominados MCC e MCI, que correspondem ao metacaulim da região do rio Jarí e o metacaulim da região do rio Capim, seguidos dos dígitos 700 que caracterizam a temperatura e do dígito 2, que corresponde ao tempo. Os materiais sintetizados foram denominados ZC para zeólita A do rio Jarí e ZI para zeólita A do rio Capim, seguido dos dígitos 85 e 110, que caracterizam as temperaturas  $85$  e  $110^{\circ}\text{C}$ , mais o dígito 24 que corresponde o tempo de reação em horas. A caracterização dos materiais de partida e a zeólita A foram feitas por Análise Química, Difração de raios -X (DRX), Análise Térmica (ATD/TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 5. ADSORÇÃO

Durante o século XV descobriu-se que alguns materiais possuíam a característica de remover cor de soluções, porém apenas no final do século XVIII, utilizou-se comercialmente o carvão obtido a partir da queima de ossos para descolorir soluções de açúcar. No entanto, só em 1920 as empresas Bayer (Alemanha) e Union Carbide (Estados Unidos), utilizaram esta técnica para a recuperação de vapores orgânicos (ROSSEAU, 1987).

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em

processos de purificação e separação dos produtos. Este desenvolvimento foi realizado baseado na utilização de leitos fixo e fluidizado, colocando o sólido adsorvente em contato com uma alimentação de gás ou líquido. Processos similares são aplicados para a remoção de impurezas como o H<sub>2</sub>S presente no gás natural, poluentes de natureza orgânica de uma corrente de água, secagem de gás e remoção de metais pesados (RUTHEVEN, 1984).

O que estimula o desenvolvimento destes processos é a possibilidade de obtenção de produtos presentes em quantidades mínimas e com um elevado grau de pureza e, conseqüentemente, com um maior valor econômico (HOMEM, 2001).

Segundo Rutheven (1984), Gomide (1988), Rousseau (1987), Cavalcante Jr (1998), Latourette e Pombeiro (1991), entre outros autores, apresentam definições para o fenômeno da adsorção que diferem entre si no texto, porém apresentam o mesmo conteúdo, onde este fenômeno é definido como sendo um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presente em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente).

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a “Adsorção pode ser definida como o enriquecimento (adsorção positiva, ou resumidamente, adsorção) ou empobrecimento (adsorção negativa) de um ou mais componentes numa camada interfacial” (EVERETT e KOOPAL, 1971; AIROLDI e FARIAS, 2000).

A separação por adsorção é ativada por um dos três mecanismos: efeitos estérico, efeito de cinética ou efeito de equilíbrio. O efeito estérico deriva da propriedade de peneiramento molecular das zeólitas e outras peneiras moleculares. Neste caso, moléculas pequenas, de forma adequada podem difundir no adsorvente, ao contrário de outras moléculas que são totalmente excluídas. A separação por cinética ocorre por virtude das diferenças das taxas de difusão das diferentes moléculas. Porém, a grande maioria dos processos opera através da adsorção de equilíbrio de misturas e assim são chamadas processo de separação no equilíbrio (YANG, 2003).

A adsorção pode ser de dois tipos: física e química. Na adsorção física, também chamada de fissorção o processo envolve apenas forças físicas, enquanto na adsorção química, também conhecida por quimissorção, o processo envolve reação química.

Quando as moléculas de adsorvato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que está molécula de adsorvato fica ligado à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula

é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluída. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível. No caso em que a adsorção envolve as forças de Van der Waals o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (DABROWSKI, 2005). Embora a adsorção física e química seja caracterizada por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. Uma grande distribuição da nuvem de elétrons perto do adsorvente e o compartilhamento de elétrons é freqüentemente resultado do mesmo efeito de calor. Em alguns casos tem-se observado que a quantidade de adsorvato quimissorvida na superfície aumenta; com o aumento de temperatura. Considerando a natureza da ligação este efeito pode ser esperado (HINES e MADDOX, 1985).

As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Características da adsorção física e da adsorção química.

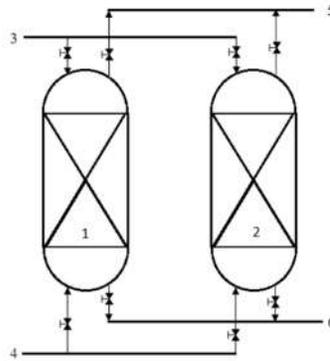
Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada Não há dissociação das espécies adsorvidas Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

Fonte: RUTHEVEN, 1984.

A adsorção pode ser realizada em diferentes configurações, no que se refere a sua operação. Entretanto as mais usadas são o reator de mistura para líquidos ou a coluna com leito fixo para líquidos, gases e vapores.

NOLL *et al.* (1992) comentam que a configuração mais simples de uma unidade adsorvedora é o reator de mistura. Neste tipo de configuração o adsorvente (sólido particulado) é misturado com a corrente líquida contendo o adsorvato até ser alcançado o equilíbrio. Após o equilíbrio ser atingido, as duas fases são separadas para tratamento posterior ou disposição final. Entretanto este tipo de configuração não é muito eficiente e, para melhorar a eficiência, é necessário o uso de mais de uma unidade em série.

De acordo com Geankoplis (1993) e Noll *et al.* (1992) citam que o adsorvedor com configuração do tipo coluna com leito fixo e operação contínua é o mais usado tanto para líquidos, gases ou vapores. Neste tipo de configuração, a unidade consiste de uma coluna com leito fixo adsorvente através da qual a corrente do fluido a ser tratado passa continuamente. O fluido é alimentado até que a concentração do adsorvato na saída da coluna alcance um valor determinado ou o valor da concentração na alimentação, definindo assim a saturação do leito. Em geral opera com duas colunas, de forma a permitir que enquanto uma esteja em operação de adsorção outra esteja em dessorção ou manutenção (RODRIGUES, 2002). A Figura 7 apresenta um desenho esquemático de uma unidade de adsorção com leito fixo.



**Figura 7:** Esquema de uma unidade adsorvedora: (1) e (2) Adsorvedores; (3) Entrada do gás a ser purificado; (4) Entrada do gás regenerador; (5) Saída do gás regenerador com o adsorvato; (6) Saída do gás purificado.

Fonte: RODRIGUES, 2002.

## 5.1. Adsorventes

O papel do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção (que determinará o tamanho e, conseqüentemente, o custo das instalações). Portanto, os adsorventes mais utilizados na indústria são os materiais porosos, o que implica na necessidade da compreensão dos diversos fenômenos difusivos que podem ocorrer no interior de uma rede porosa (CAVALCANTE JR, 1998). Segundo a IUPAC os poros podem ser classificados em 3 categorias:

- i. Microporos:  $< 20\text{Å}$ ;
- ii. Mesoporos:  $20\text{-}500\text{Å}$ ;
- iii. Macroporos:  $> 500\text{Å}$ .

Nos microporos, a molécula nunca escapa do campo de força da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; considera-se assim que todas as moléculas em um microporo encontram-se na fase adsorvida. Nos meso- e macroporos, ao contrário, as moléculas no centro do poro não sofrem os efeitos do campo de força da superfície, portanto, é razoável admitir-se a existência de duas fases no seu interior: a fase adsorvida na superfície, e a fase fluida livre na região central do poro. Os macroporos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro e, portanto, não tem grande contribuição na capacidade de adsorção. Seu papel principal é, na verdade, facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio adsorvivo propriamente dito. Uma analogia pode ser efetuada com largas “auto-estradas” (meso e macroporos) e estradas vicinais específicas para cada região (microporos) (CAVALCANTE JR, 1998).

Os materiais adsorventes desenvolvidos são usados em muitos tipos de separação e, podem ser encontrados comercialmente na forma de pellets, grão ou pó. Estes sólidos podem ser usados uma única vez e descartados, ou como é mais comum, podem ser regenerados e reutilizados por muitos ciclos de adsorção (ROUSSEAU, 1987).

ROUSSEAU (1987) afirma que por ser a adsorção um fenômeno de superfície, é importante que o sólido adsorvente possua uma grande área superficial por unidade de peso ou volume e, cita

como faixa típica de área superficial específica valores entre 100 e 3000 m<sup>2</sup>/g. Entretanto, o autor menciona que comercialmente a faixa de área mais encontrada esta entre 300 e 1200 m<sup>2</sup>/g.

## **5.2. Tipos de Adsorventes**

Os adsorventes mais utilizados nos processos de separação industriais no momento são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (zeólitas e aluminofosfatados). Resinas poliméricas de troca iônica são também utilizadas para a remoção de impurezas de efluentes industriais, especialmente metais pesados, em processos semelhantes à adsorção, porém com mecanismo de atuação significativamente diferente da adsorção tradicional.

### **5.2.1. Carvão Ativado**

Um dos primeiros adsorventes estudados e mais utilizados é o carvão ativado, cujo processo de fabricação (gaseificação) pode determinar uma área superficial de ate 2500 m<sup>2</sup>/g. sua afinidade química com substâncias de caráter orgânico conferiu-lhe a aplicação pela qual é conhecida, a descontaminação da água destinada ao consumo humano. O carvão ativado pode ser produzido de várias maneiras, e suas características vão depender da matéria-prima utilizada e da forma de ativação. Para adsorção em fase líquida, normalmente são utilizados matérias com grande tamanho de poros, enquanto a adsorção em fase gasosa normalmente emprega carvões ativados com poros pequenos (RUTHEVEN, 1984).

Carvão ativado de poros grandes pode ser obtido a partir de diversos materiais de carbonáceas (casca de coco, casca de babaçu, etc) normalmente, por meio de ativação térmica, que é a queima controlada dos poros, utilizando vapor ou CO<sub>2</sub> como gases oxidantes, em temperaturas acima de 800°C (CAMPOS e PEREIRA, 1996).

A obtenção de carvões ativados de poros pequenos é realizada através de fonte densa de carbono (carvão betuminoso), através de ativação térmica. O desenvolvimento de técnicas de ativação de carvão tem levado ao surgimento de um novo material chamado Peneira molecular de carvão

(CMS- “Carbon Molecular Sieves”), que apresenta uma estreita distribuição dos tamanhos dos poros, na faixa observada para as zeólitas (ou peneiras moleculares). O procedimento é feito por meio de um tratamento adicional do carvão ativado com hidrocarbonetos (benzeno ou acetileno) que craqueiem ou polimerizem facilmente na superfície interna dos poros do carvão ativado, feito do modo contrário está deposição provoca uma distribuição de tamanho, de poros bem uniforme e na faixa de tamanho dos microporos (RUTHEVEN, 1984).

### **5.2.2. Sílica-gel**

A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtido através da precipitação da sílica, a partir de soluções de silicato de sódio, com ácidos.

Durante o processo de secagem, as partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micropartículas originais (RUTHEVEN, 1984).

A sílica-gel é bastante utilizada em processos industriais para remover um componente de uma corrente gasosa, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos.

### **5.2.3. Alumina Ativada**

A alumina ativada é também um adsorvente poroso amorfo, constituído de  $Al_2O_3$ , e é comumente obtida a partir da desidratação do Trihidrato  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Sua aplicação industrial mais importante tem sido também na desidratação de correntes gasosas e em aplicações específicas de retirada de contaminantes de correntes líquidas (remoção de água de correntes orgânicas oxigenadas ou clorinadas) (CAVALCANTE JR, 1998).

#### **5.2.4. Peneiras Moleculares**

Os carvões ativados, geralmente, mostram pequena seletividade em processos de adsorção o qual envolvem moléculas com tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984). Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poro bem definido e de ordem de grandeza molecular. Por muito tempo o termo peneira molecular e zeólita foram sinônimos.

De acordo com Cavalcante Jr (2000) as peneiras moleculares aluminofosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos. As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatados, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura.

#### **5.2.5. Terra-fuller**

A terra-fuller é uma argila natural composta por silicato de alumínio e magnésio, semiplástica quando úmida e bastante dura quando seca. Em seu estado natural possui de 40 a 60% de água livre. Para sua utilização como adsorvente, deve ser triturada e seca em fornos rotativos para adquirir uma estrutura porosa, sendo então moída em moinho de cilindros até atingir uma granulometria entre 1mm e 200 mesh Tyler.

Este adsorvente é utilizado em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras. A indústria do petróleo consome quase toda a produção mundial, pois, após o tratamento com terra-fuller, seus produtos tornam-se límpidos e com as qualidades melhoradas (GOMIDE, 1988).

### 5.3. CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração usualmente é expressa em unidade de massa, como em parte por milhão (ppm). A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (MCCABE *et al.* 1993).

De acordo com as recomendações da IUPAC, (1985) a maioria das isotermas de adsorção física de gases pode ser agrupada dentro de cinco tipos, conforme Figura 8.

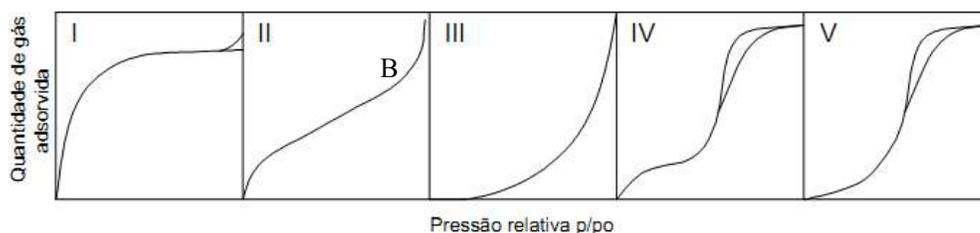
Quando a cobertura superficial é suficientemente pequena a isoterma é reduzida para a forma linear, que equivale à região da Lei de Henry. O Tipo I é côncavo em relação ao eixo da pressão relativa e tende a um valor constante quando a pressão relativa tende a 1. É o tipo mais comumente encontrado. Sólidos microporosos com área superficial relativamente pequena apresentam esse tipo de isoterma (por exemplo: carvão ativado, zeólitas e determinados óxidos porosos).

Sólidos não-porosos ou macroporosos apresentam a isoterma do Tipo II, na qual ocorre adsorção à monocamada e multicamada. O ponto B representa o estágio em que a monocamada está completa e a adsorção multicamada inicia-se.

A isoterma do Tipo III é convexa em relação ao eixo da pressão relativa e não é comum. Trata-se de uma isoterma não-favorável.

Na isoterma do Tipo IV observa-se histerese, que é o fenômeno no qual as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse fenômeno está associado à condensação capilar nos mesoporos, em que há a formação de um menisco côncavo. Muitos adsorventes industriais mesoporosos apresentam esse tipo de isoterma.

A isoterma Tipo V é incomum e está relacionada à isoterma Tipo III, pois as interações entre adsorvato e adsorvente são fracas.



**Figura 8:** Tipos de Isotermas de Adsorção segundo a Classificação da IUPAC.  
 Fonte: (Adaptada) IUPAC, (1985).

### 5.3.1. Modelos de Isotermas de Adsorção

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo BET, que serão discutidos abaixo:

#### 5.3.1.1. Isoterma de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA *et al.* 2007).

A Teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvida (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação (3):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (3)$$

sendo  $C_{eq}$  ( $mg L^{-1}$ ) a concentração da solução no equilíbrio e  $q_{eq}$  ( $mg g^{-1}$ ) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros  $K_L$  ( $L mg^{-1}$ ) e  $q_{max}$  ( $mg g^{-1}$ ) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro  $q_{max}$  (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorvato e adsorvente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme Equação 3.1 (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_m) \quad (3.1)$$

onde  $C_m$  é a maior concentração inicial do analítico em solução e  $K_L$  é a constante relacionada à energia de adsorção (constante de Langmuir).

Observa-se que os valores de  $R_L$  indicam a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998).

Além do fator de separação, outro parâmetro que fornece informações quanto ao processo adsorvativo é a relação entre as constantes de Langmuir de um componente 1 em relação a um componente 2, chamado afinidade de adsorção. Para o cálculo da afinidade de adsorção a maior constante de equilíbrio deve ser dividida pela menor.

Esse parâmetro mede o quanto o adsorvente tem mais afinidade por um dos adsorvatos (MACHIDA *et al.* 2005).

### 5.3.1.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica. É possível observar na equação dessa isoterma (Equação 3.2), que não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende a infinito quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). Para isotermas fortemente favoráveis, a equação de Freundlich geralmente apresenta um bom ajuste, particularmente para a adsorção de líquidos (MCCABE *et al.* 1993).

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (3.2)$$

onde  $K_F$  ((mg.g<sup>-1</sup>) (L.mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e n são constantes empíricas.

A constante  $K_F$  está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e 1/n indica a intensidade de adsorção (ERBIL, 2006). A adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$ . Assim, se o valor de 1/n é menor que 1 o processo de adsorção é favorável (BULUT e AYDIN, 2006).

### 5.3.1.3. Teoria das Multicamadas BET

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982), propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção assumindo o mesmo mecanismo de adsorção da teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses simplificadoras, que admite a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. As hipóteses básicas deste modelo, as quais são alvo de críticas e correções de outros modelos, são:

- ✚ Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície "gerado por impurezas e defeitos".
- ✚ Não consideração das forças horizontais entre uma molécula e suas moléculas vizinhas na mesma camada. Consideram-se apenas as interações verticais entre adsorvente e molécula adsorvida.
- ✚ Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de decaimento do potencial atrativo gerado na superfície.
- ✚ A entalpia (calor) de adsorção é igual à entalpia (calor) de condensação  $q_L$ .

A equação da teoria de BET é expressa pela Equação (3.4):

$$V_a = \frac{V_m \cdot C_t \cdot P}{(P_0 - P) \cdot [1 + (C_t - 1) \cdot P / P_0]} \quad (3.4)$$

Onde

$C_t$  = Constante relacionada com o tamanho do poro;

$P$  = Pressão;

$P_0$  = Pressão de saturação do gás;

$V_a$  = Quantidade de gás adsorvido, em mL;

$V_m$  = Capacidade de adsorção na monocamada;

Na sua formulação mais simples o valor de  $C$  é fornecido pela expressão (3.5):

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{R_L}} \quad (3.5)$$

Onde:

$C$  = Concentração da espécie adsorvente;

$q_1$  = Calor de adsorção da primeira camada;

$q_L$  = Calor de liquefação do gás adsorvente;

Que pode ser escrita na forma linear expressa na Equação (3.6):

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.6)$$

## 5.4. METAIS PESADOS

Os metais pesados constituem um importante grupo de contaminantes que afeta as águas subterrâneas. Na literatura, o termo metal pesado é utilizado para designar um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais. Esse termo foi registrado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica escrito pelo Dinamarquês Niels Bjerrum, cuja definição foi baseada na densidade da forma elementar de um metal, classificando como “metais pesados” aqueles elementos que possuíam densidade acima de  $7 \text{ g.cm}^{-3}$  (SANTANA, 2008).

Ao consultar a literatura, observa-se que determinados autores não definem o termo “metal pesado”, mas estabelecem uma classificação para o mesmo. ALLOWAY (1990), por exemplo, classifica como metais pesados os elementos com densidades superiores a  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  ou que possuem número atômico maior que 20. Enquanto que, GARCIA *et al.* (1990) consideram que  $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$  é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado.

Há também a tendência, não baseada em fatos, de assumir que todos os denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou que apresentam propriedades ecotóxicas (DUFFUS, 2002). Contudo, essa designação apresenta restrições, uma vez que alguns desses metais são imprescindíveis às plantas e aos animais, sendo tóxicos apenas em concentrações excessivas. BERTON (2000) destaca que os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, são essenciais às plantas, o Co às bactérias fixadoras de nitrogênio e o Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, aos animais.

Para mencionar esse grupo de metais, muitas vezes também são utilizados como sinônimos os termos “elementos-traço” ou “metais-traço”, porém de forma inadequada, visto que o quantitativo “traço” na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por serem muito baixos, ser quantificados pelos métodos empregados na sua determinação (MALAVOLTA, 1994).

O termo “metal pesado”, embora nunca tenha sido definido por nenhum órgão competente, como a IUPAC, é ainda um dos mais utilizado nas publicações científicas, principalmente nas que vincularam a esses elementos os conceitos de toxicidade e contaminação. Deste modo, no presente estudo foi dada preferência a utilização do termo para designar os elementos cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco sob investigação.

### 5.4.1. COBRE

O cobre (Cu) é um metal de transição pertencente ao grupo 11(1B) da classificação periódica, apresenta número atômico 29, massa atômica 63,6 e densidade 8,92 g/cm<sup>3</sup>. Pode ser encontrado com estado de oxidação 2<sup>+</sup> e em menor escala 1<sup>+</sup>. No estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais (RIBEIRO, 2001). É amplamente distribuído no estado elementar como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos.

O cobre por apresentar características combinadas de maleabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e durabilidade, tem sido amplamente aplicado em galvanoplastia, ligas, manufatura de fios e condutores, eletrodos, baterias, tintas e inseticidas, fungicidas (GUNTHER, 1998). As principais formas solúveis desse metal encontradas nas águas são Cu<sup>2+</sup>, Cu(HCO<sup>3</sup>) e Cu(OH)<sup>2</sup> (WHO, 1998). A concentração de Cu dissolvido depende do pH, do potencial de oxirredução da água, da presença de cátions competidores (Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, por exemplo), ânions de sais cúpricos insolúveis (OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, PO<sup>4</sup><sup>3-</sup>, CO<sup>3</sup><sup>2-</sup>) e agentes complexantes orgânicos e inorgânicos. Os principais precipitados formados em águas naturais são malaquita [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>], hidróxido de cobre e azurita [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Em águas com baixa bioquímica de oxigênio, forma-se, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>O e cobre metálico, os quais sofrem deposição. A combinação de processos de complexação, adsorção e precipitação controlam a concentração de Cu (II) livre e, na maioria das águas naturais, as condições químicas são tais que, mesmo em concentrações relativamente elevadas de cobre, estes processos reduzem o cobre livre para valores extremamente baixos (ASTDR, 2004).

A concentração normal deste metal no solo é de 20 mg.kg<sup>-1</sup>, com variações na faixa de 6 a 80 mg.kg<sup>-1</sup>. O cobre ocorre nos sólidos e na solução do solo quase que exclusivamente na forma de Cu<sup>2+</sup>. As formas reduzidas (Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>) são possíveis somente em solos em condições de redução, especialmente na presença de íons de enxofre e de halogênios. Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6 favorecem a sua retenção, especialmente em solos tropicais, onde os sesquióxidos de ferro, alumínio e manganês possuem grande capacidade de retenção do metal (McBRIDE, 1994). Logo, a dinâmica desse metal no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição

química, física, mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH. (McBRIDE *et al.* 1997).

Para o homem, a deficiência ou exposições a altas doses de cobre podem acarretar em efeitos adversos à saúde (WHO, 1998). A deficiência desse elemento pode causar anemia hipocrômica, formação óssea anormal com fragilidade esquelética e osteoporose e anormalidades vasculares (UNDERWOOD, 1977). Enquanto que o envenenamento agudo pode acarretar em salivação, náusea, diarreia e vômito em consequência do efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal (MASOM, 1979).

Como a atividade industrial de mineração gerar produtos que causam danos ao meio ambiente, a utilização de novas técnicas e estudos, visando ao aproveitamento de resíduos têm se tornado cada vez mais importante em diversas áreas do conhecimento. “Todos os bens de consumo de alguma forma saíram do meio ambiente, cabe aos responsáveis por extração, trabalharem no sentido de que este processo, comece a ser o menos nocivo possível e ambientalmente correto”, o que significa priorizar os métodos de extração mais racionais; mas, sobretudo, retirar da natureza somente o necessário; maximizando a eficiência dos processos de produção e principalmente definindo uma busca incessante na utilização dos resíduos industriais, para que estes voltem como matéria-prima para outros processos produtivos.

Estudos e pesquisas indicam que o resíduo da indústria de caulim produzidos na Amazônia pode ser utilizado para a produção de vários tipos de zeólitas (zeólita A, Analcima, Faujasita, Estibita entre outras), que por sua vez estas (zeólitas) vem sendo empregadas em várias áreas como: cosméticos, agricultura, medicamentos, detergentes, adsorção de gases, remoção de metal pesado dentre outros, ressaltando que com a reutilização deste resíduo haverá a tendência na minimização em relação aos problemas ambientais e financeiros, pois para que haja armazenamento deste resíduo tem que haver a construção de bacias de sedimentação, seria necessário dispor de grandes áreas para que estas bacias sejam formadas acarretando assim um elevado custo.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. MATERIAIS**

##### **3.1.1. O Caulim de Enchimento**

A matéria-prima utilizada no presente trabalho como fonte de silício e alumínio é o Caulim de Enchimento, o qual é um resíduo oriundo do beneficiamento do caulim, produzido pela indústria Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, que está localizada no município de Barcarena – Pará.

##### **3.1.2. Solução Hidróxido de Sódio (NaOH).**

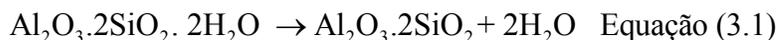
A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada a uma concentração de 5 mols/L (5 M) utilizando-se hidróxido de sódio PA produzida pela Vetec Química Fina Ltda com pureza de 99% e água destilada. Pesou-se 200,02 g de hidróxido de sódio, NaOH, em um bécker. Em uma capela de exaustão de gases, adicionou-se 400 mL de água destilada no bécker e agitou-se com um bastão de vidro; esta dissolução é exotérmica, por isso, esperou-se esfriar e em seguida transferiu-se a quantidade contida no bécker para um balão volumétrico de 1000 mL. Agitou-se o balão por inversão para completa homogeneização.

#### **3.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

Para a produção do metacaulim foi utilizado o resíduo de caulim de enchimento que por calcinação produziu o metacaulim, fase não cristalina, muito mais reativo que o caulim natural. A matéria-prima foi inicialmente submetida à secagem em estufa por 24 h a 110°C, como a finalidade

de retirar a umidade, em seguida foi realizada uma homogeneização através do moinho de bolas. Pesou-se em cadinhos de cerâmicas o resíduo de caulim utilizando-se uma balança semi-analítica, em seguida, o material foi colocado em um forno mufla para a calcinação a temperatura de 600°C por um período de 2 horas, no patamar de queima. A calcinação foi realizada para promover a desidroxilação da caulinita com a liberação de água sob a forma de vapor e assim a obtenção do metacaulim. Após 2 horas o material foi retirado da mufla e resfriado em dessecador, após resfriamento o material foi pesado.

No presente trabalho, a confirmação da completa desidroxilação da caulinita, também foi feita através do mesmo procedimento adotado por Saldanha (2006) e Maia (2007) que consistiu na realização de análises de perda de massa seguida por difração de raios-X. A reação de desidroxilação que ocorre durante a desidroxilação pode ser representada pela equação abaixo:



ou



### 3.2.1. Síntese da Zeólita A em Sistema Estático

Para a síntese da zeólita foram utilizadas autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente por um vaso de PTFE (politetrafluoretileno = Teflon) com um volume de 47,4 mL, projetada especificamente para este fim, sendo construída em estrutura consistindo basicamente de um niple e duas tampas rosqueáveis, sendo um fixo colocado na extremidade inferior do niple e outro móvel que funciona como tampa como mostrar a Figura 9.



**Figura 9:** Autoclave utilizada no processo zeolítico.

Utilizou-se cálculos estequiométricos para a sintetizar aproximadamente 2 g de zeólita A. Usando o reator de aço inox com revestimento interno de teflon e capacidade de 47,4 mL sem agitação (Figura 9). Foram feitos 24 ensaios sendo todos em triplicata, em um total de 72, nos quais se pesou 1,75 g de metacaulim; onde essa massa foi transferida para cada reator, em seguida foi variada a adição de hidróxido de sódio 5 M e 20 mL de água com o auxílio de uma bureta, o resultando em uma mistura reacional como mostra a Equação 3.3. Os reatores foram tampados e colocados em estufa a 110°C por tempos variados (tempo de reação), o controle da temperatura era feito pelo controlador da estufa e também por um termômetro introduzido por cima da estufa. Após cada tempo de reação estabelecido os reatores foram retirados da estufa e resfriados à temperatura ambiente.



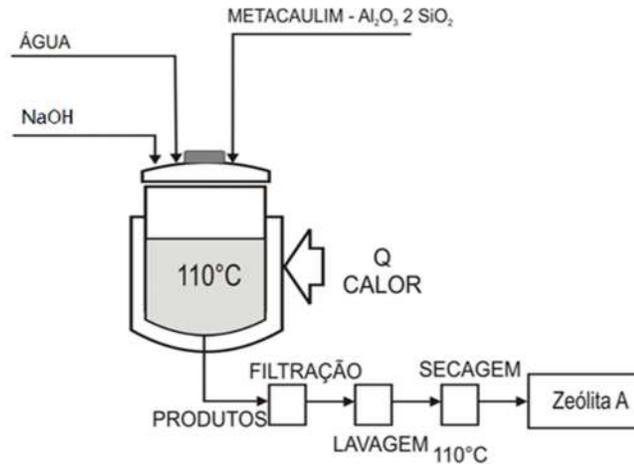
Após o tempo de resfriamento, abriu-se os reatores e transferiu-se o material para um funil contendo papel de filtro nº 4 no qual se procedeu à filtração. Em seguida, lavou-se o filtrado com água destilada até obter um  $\text{pH} \cong 7$ . O material lavado foi colocado em estufa a 60°C para secagem, após 24 horas retirou-se o material da estufa e colocou-se em dessecador para resfriar a temperatura ambiente.

Na Tabela 4 estão a relação molar de sódio e alumínio (Na/Al), como também os tempos de reações e as nomenclaturas dos produtos da síntese utilizadas no trabalho.

**Tabela 4:** Relação dos Materiais utilizados na Síntese Estática.

Relação Molar de Na/Al	Tempo de Reação (horas)	Nomenclatura da Zeólita A
1,65	10	ZA-1,65-10
1,65	12	ZA-1,65-12
1,65	14	ZA-1,65-14
1,65	16	ZA-1,65-16
1,65	18	ZA-1,65-18
1,65	20	ZA-1,65-20
1,71	10	ZA-1,71-10
1,71	12	ZA-1,71-12
1,71	14	ZA-1,71-14
1,71	16	ZA-1,71-16
1,71	18	ZA-1,71-18
1,71	20	ZA-1,71-20
1,77	10	ZA-1,77-10
1,77	12	ZA-1,77-12
1,77	14	ZA-1,77-14
1,77	16	ZA-1,77-16
1,77	18	ZA-1,77-18
1,77	20	ZA-1,77-20
1,90	10	ZA-1,90-10
1,90	12	ZA-1,90-12
1,90	14	ZA-1,90-14
1,90	16	ZA-1,90-16
1,90	18	ZA-1,90-18
1,90	20	ZA-1,90-20

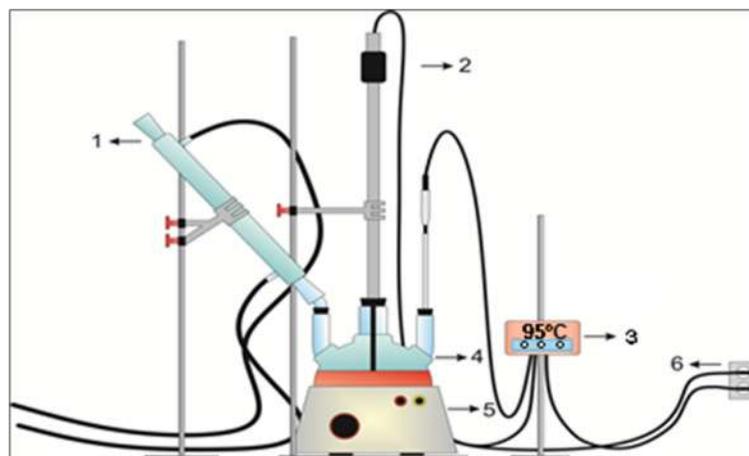
Na Figura 10 observa-se o fluxograma do processo de síntese estático. Após a etapa de secagem e pesagem o material final foi caracterizado através das técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG).



**Figura 10:** Fluxograma do processo da síntese da zeólita A.

### 3.2.2. Síntese da Zeólita A em Sistema Dinâmico

O procedimento de síntese da zeólita A, em sistema dinâmico (sistema com agitação) foi realizado em um reator, que consiste de um balão com três vias, capacidade de 2000 mL, acoplado em condensador de refluxo, e manta aquecedora, controlada por termopar imerso na solução. Na via central estão acoplados um selo d'água e um agitador mecânico ambos com funções de evitar perdas de água e hidróxido de sódio. Em uma das vias laterais está acoplado diretamente a um condensador de refluxo e uma seringa, para coleta de amostras. A Figura 11 mostra um esquema detalhado do reator utilizado na síntese.



**Figura 11:** Reator da síntese. (1) Condensador, (2) Agitador Mecânico; (3) Regulador de Temperatura; (4) Balão de Vidro; (5) Manta Aquecedora; (6) Fonte de Energia.

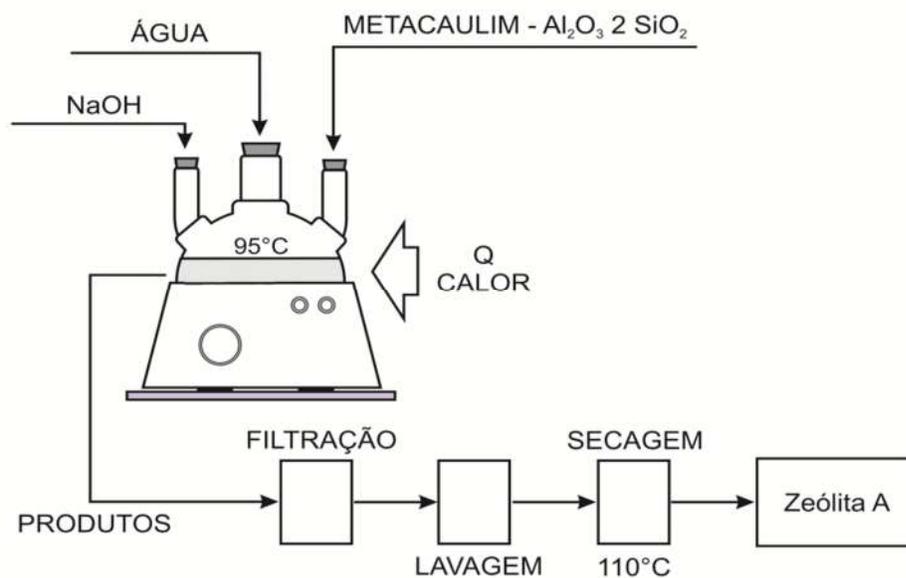
Como o aumento de escala da síntese de zeólita A em sistema com agitação que foi realizado em reator com vidro de volume de 2000 mL, com agitação mecânica e aquecimento em manta de aquecimento e controlador de temperatura (Figura 11). A síntese hidrotermal foi realizada à temperatura constante de 95°C, sob agitação de 894,3 rpm (rotação por minuto, foi medida através do Digital Tachometer). Adicionou-se um volume da solução de hidróxido de sódio 5M no reator, pesou-se 200 g de metacaulim em um bécker de vidro e em seguida transferiu-se para o reator e 20 mL de água destilada com o auxílio de uma proveta, feito todo o procedimento acima o equipamento foi ligado. Esperou-se atingir a temperatura desejada de 95°C, e então começou-se a retirada de alíquotas de 20 mL com o auxílio de uma seringa. O tempo de retirada das alíquotas, a relação molar de sódio/alumínio (Na/Al) calculada através de cálculos estequiométricos e as nomenclaturas utilizadas neste processo podem ser observadas na Tabela 5.

A cada retirada de alíquota, os produtos foram colocados em beckeres e lavados com água destilada, para a eliminação do excesso de hidróxido de sódio que não reagiu durante o processo de síntese. Descartou-se o sobrenadante e, posteriormente, transferiu-se o produto zeolítico para um bécker de 2 L, o qual foi cheio até a sua capacidade e com uma espátula homogenizou-se o produto com a água destilada e esperou-se a sedimentação do produto para eliminar o sobrenadante. Realizou-se o mesmo processo por 5 vezes até que obteve-se um  $\text{pH} \cong 7$ . O material lavado foi colocado em estufa a 60°C para secagem, após 48 horas retirou-se o material da estufa e colocou-se em dessecador para resfriar a temperatura ambiente, o produto seco foi pesado. Como podemos observa na Figura 12, que representa um fluxograma do processo de síntese dinâmico.

**Tabela 5:** Relação dos Materiais utilizados na Síntese Dinâmica.

Relação Molar Na/Al	Tempo de Reação (minutos)	Nomenclatura da Zeólita A
1,66	5	ZA-1,66-5
1,66	10	ZA-1,66-10
1,66	15	ZA-1,66-15
1,66	30	ZA-1,66-30
1,66	45	ZA-1,66-45
1,66	60	ZA-1,66-60
1,66	120	ZA-1,66-120
1,66	180	ZA-1,66-180
1,66	240	ZA-1,66-240
1,66	300	ZA-1,66-300
1,66	360	ZA-1,66-360
1,66	420	ZA-1,66-420
1,66	480	ZA-1,66-480

Concluída a etapa de obtenção da zeólita A, a mesma foi submetida à caracterização por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial (ATD), análise termogravimétrica (TG) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Figura 12:** Fluxograma do Processo de Síntese.

### 3.2.3. Ensaios de Adsorção de $\text{Cu}^{+2}$ da Zeólita A

Para os ensaios de adsorção do íon de  $\text{Cu}^{+2}$  foi usada a técnica Determinação Iodométrica de Cobre em ligas metálicas e minerais, onde utilizou-se 6 soluções de cátion como adsorbato, nas concentrações de 0, 5, 10, 20, 50 e 100 ppm a partir do reagente  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  como observa-se na Figura 13.



**Figura 13:** Ensaios de adsorção do íon de cobre na zeólita A em diferentes concentrações.

Nestes ensaios utilizou-se 50 mL de cada solução padrão para aproximadamente 0,5 g de material zeolítico obtido por processos estático e dinâmico como adsorvente, sendo este sistema solução/zeólita agitado por um período de 60 min, através de agitadores magnéticos modelo Q.241-1 da Químis a 80 rpm. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para maximizar a confiabilidade dos ensaios de adsorção (ROCHA JUNIOR, 2010).

Passado o tempo de 60 min de contato entre o adsorbato e adsorvente, cada sistema foi transferido para um funil, com papel de filtro quantitativo, posteriormente acondicionados todas as soluções filtradas em frascos de polietileno. Após este processo transferiu-se as soluções filtradas, cerca de 25 mL, para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se respectivamente em cada erlenmeyer 10 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado), e em seguida foram colocados em chapa elétrica por 24 horas, para a eliminação do  $\text{SO}_3(\text{g})$ .

Ao término do processo de aquecimento das soluções filtradas, as mesmas foram resfriadas a temperatura ambiente como mostra a Figura 14, em seguida adicionou-se a cada solução filtrada 4 g

de KI (Iodeto de Potássio) sólido à cada solução para dissolver o sólido e titulou-se imediatamente a mistura com a solução padrão de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de 0,10 N (Tiosulfato de Sódio cuja o fator de correção ( $f=0,9976$ )). Continuou-se a titulação até que se tornou-se indistinto a cor de triiodo (marron). Adicionou-se 5 mL da solução coloidal de amido a 1% e titulou-se lentamente até que desaparece-se a cor amido ( $\text{I}_2$ ) (azul). Então, dissolve-se na solução 2 g KSCN (Tiocianato de Sódio sólido), na solução filtrada e se titula como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  até o desaparecimento completo da cor amido ( $\text{I}_2$ ) (azul), a qual não haverá de reaparecer em vários minutos pelo menos como observa-se na Figura 15.



**Figura 14:** Soluções filtradas após o aquecimento de 24 horas.

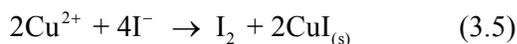
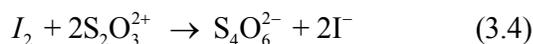


**Figura 15:** Processos de Titulação que foi submetido a solução filtrada.

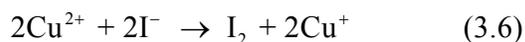
Nem sempre é fácil conhecer com certeza quando tem de adicionar-se o amido. Às vezes, é útil deixar que sedimente o precipitado de Iodeto de Cobre (CuI) e observa-se a cor da solução sobrenadante. Com os dados numéricos da titulação e as massas das amostras usadas na análise, calculou-se a porcentagem média (m/m) de cobre (Cu) presente nos materiais que foram analisados.

Para o cálculo relacionando a quantidade de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gastos na titulação e a quantidade de cobre II presente nas amostras necessitamos das equações químicas de dissolução do tiosulfato de sódio e do cobre, logo:

A equação química do Tiosulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e do Cobre II (Cu<sup>2+</sup>) estão representados nas Equações 3.4, 3.5 ou 3.6 respectivamente;



Ou



Fazendo uma relação molar entre as duas substâncias temos nas Equações 3.7 e 3.8;

$$\frac{\eta_{Na_2S_2O_3}}{2} = \eta_{I_2} \quad (3.7)$$

$$\frac{\eta_{Cu^{2+}}}{2} = \eta_{I_2} \quad (3.8)$$

Portanto;

$$\eta_{Na_2S_2O_3} = \eta_{Cu^{2+}} \quad (3.9)$$

$$\eta_{I_2} = \eta_{I_2} \quad (4.0)$$

Entretanto;

$$\eta [mol] = \frac{m(g)}{MM [g.mol^{-1}]} \quad (4.1)$$

$$\eta [mol] = C [mol.L^{-1}] \cdot V [L] \quad (4.2)$$

Portanto,

$$C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = \frac{m_{Cu^{2+}}}{MM_{Cu^{2+}}} \quad (4.3)$$

Contudo, a concentração do Tiosulfato de Sódio deve ser a concentração corrigida pelo fator de correção, portanto;

$$C_{Na_2S_2O_3}^c = f_{correção} \cdot C_{Na_2S_2O_3} \quad (4.4)$$

Logo;

$$C_{Na_2S_2O_3}^c \cdot V_{Na_2S_2O_3} = \frac{m_{Cu^{2+}}}{MM_{Cu^{2+}}} \quad (4.5)$$

$$C_{Na_2S_2O_3}^c \cdot V_{Na_2S_2O_3} = \frac{m_{Cu^{2+}}}{MM_{Cu^{2+}}} \quad (4.5)$$

$$m_{Cu^{2+}} = C_{Na_2S_2O_3}^c \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot MM_{Cu^{2+}} \quad (4.6)$$

Onde:

- $m_{Cu^{2+}}$  = massa de Cobre II presente na solução (g);  
 $C_{Na_2S_2O_3}$  = concentração de Tiosulfato de Sódio (mol.L<sup>-1</sup>);  
 $C_{Na_2S_2O_3}^C$  = concentração corrigida de Tiosulfato de Sódio (mol.L<sup>-1</sup>);  
 $f_{correção}$  = fator de correção (adimensional);  
 $V_{Na_2S_2O_3}$  = volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação (L);  
 $MM_{Cu^{+2}}$  = massa molecular de Cobre II (g.mol<sup>-1</sup>);  
 $\eta_{I_2}$  = número de mols de Iodo (mol);  
 $\eta_{Cu^{+2}}$  = número de mols de Cobre II (mol);  
 $\eta_{Na_2S_2O_3}$  = número de mols de Tiosulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

✚ Temos a quantidade de Cobre II Removida

O produto de fator de retenção (Equação 4.7) por 100% levamos ao conhecimento da quantidade de Cobre II removida em porcentagem (Equação 4.8).

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (4.7)$$

$$R_{\%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100\% \quad (4.8)$$

Onde:

- R= fator de retenção (adimensional);  
R%= porcentagem de retenção ou quantidade percentual de Cobre removida (%);  
C<sub>i</sub>= concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>);  
C<sub>e</sub>= concentração de equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>).

A partir dos resultados dos volumes gastos de tiosulfato de sódio para cada solução e da quantidade de zeólita A obtida por meio de processos estático e dinâmico utilizados em cada ensaio, foi possível construir isotermas de adsorção para o Cu e avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Langmuir (1) e Freundlich (2) nas diferentes concentrações utilizadas.

### 3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.3.1. Composição Química

A análise da composição química do resíduo de Caulim de Enchimento da Imerys Rio Caulim S/A. e da Zeólita A foram realizadas no Laboratório de raios-X do IG/UFPA. As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios-X em disco de vidro para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro sequencial Axios Minerals, tubo de raios-X cerâmico ânodo de Rh de 2,4KW, PANalytical.

A aquisição de dados foi feita com o software SuperQ Manager e o tratamento dos dados com o software IQ+ da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%. Na preparação do disco de vidro, foi utilizado 1 grama de amostra para 8 gramas do fundente Tetraborato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ); na pastilha prensada foram utilizados 3 gramas de amostra para 0,600 gramas de parafina.

#### 3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A identificação mineralógica dos materiais de partidas como o resíduo de caulim, o metacaulim e a zeólita A foi utilizado um Difratômetro de Raios-X modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60) da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico, de ânodo de Cu ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. Foi utilizado filtro  $K\beta$  de Ni. O detector utilizado foi o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de  $2,122^\circ$ . Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de  $5^\circ$  a  $75^\circ 2\theta$ , voltagem: 40 kV, corrente: 30 mA, tamanho do passo:  $0,02^\circ 2\theta$  e tempo/passo: 5s, fenda divergente de  $1/8^\circ$  e anti espalhamento de  $1^\circ$ ; Máscara de 10 mm, movimento da amostra: *Spinning*, com 1 rotação/s.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do IG/UFPA. A aquisição dos dados foi realizada com software *X Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento

dos dados com software *X Pert High Score* versão 2.1b, também da *PAnalytical*, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### **3.3.3. Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)**

O ATD e o TG foram realizados no Laboratório de Mineralogia Aplicada do IG/UFPA. As curvas de decomposição térmica do Resíduo do Caulim de Enchimento e das amostras da zeólita A foram obtidas no equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft LTA com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituída de uma liga de platina (87%) /ródio (13%), cadinho de alumina para peso das amostras em torno de 10 mg, trabalhando na faixa de temperatura do ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Estas técnicas de termo análises têm como objetivo medir as temperaturas em que a amostra sofre alteração física e química, como perda de massa, perda de água de cristalização ou transformação de fase, quando é aquecida ou resfriada. Na ATD medem-se os gradientes de temperatura da amostra e um material de referência termicamente inerte, função da temperatura da amostra. Quando a reação exige calor (reação endotérmica) ou perde calor (reação exotérmica), a curva desvia para um lado ou outro da linha zero. Convencionalmente, uma reação endotérmica é gravada com desvio para baixo da linha zero. A amostra permanece mais fria (através do uso do calor fornecido como calor de reação) ou fica mais quente (através do calor liberado por uma reação exotérmica) do que o material inerte de referência. O potencial é medido nas extremidades livres das ligações diferenciais dos termopares, e o desvio da linha zero na curva de ATD é então obtido. Na TG mede-se diretamente à perda de massa da amostra, em função da temperatura em que a amostra está sendo submetida.

### **3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O estudo da microestrutura e dos tamanhos dos grãos, foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do IG/UFPA; utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo LEO 1430 para a amostra do Caulim de Enchimento da Imerys Rio Capim Caulim S/A, do Metacaulim e das amostras da Zeólita A.

As amostras foram metalizadas por ouro, utilizando-se um metalizador EMITECH K550. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de  $2.10^{-1}$  mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30", resultando na deposição de uma película com espessura média de  $\pm 15$  nm (manômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro através de fita adesiva de carbono. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20KV, e registrado em alta resolução.

### **3.3.5. Análise Granulométrica**

Utilizou-se o equipamento Laser Particle Sizer analysette 22 da Fritsch GmbH, bem como a auxílio do software MaScontrol também da Fritsch GmbH para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição da granulométrica do Caulim de Enchimento e do metacaulim.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

##### 4.1.1 Composição Química do Resíduo de Caulim de Enchimento

A caulinita apresenta a seguinte fórmula estrutural:  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ , o que corresponde em sua composição teórica  $SiO_2$  46,54%;  $Al_2O_3$  39,50% e  $H_2O$  13,96% (Murray, 2007). Porém, esses valores teóricos podem variar de acordo com o processo de formação do mineral. Os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim de enchimento estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Análise Química e Perda ao fogo do Resíduo de Caulim de Enchimento

(%) Óxidos	Caulim de Enchimento	Valor Teórico do Caulim
$SiO_2$	47,08	46,54
$Al_2O_3$	37,32	39,50
$Fe_2O_3$	0,53	
$Na_2O$	0,19	
$P_2O_5$	0,10	
$TiO_2$	0,42	
Perda ao Fogo	14,36	13,96
Total	100	100

Fazendo uma comparação dos valores do resíduo de caulim em relação aos valores teóricos do caulim, observa-se que os valores teóricos de  $SiO_2$  e de  $Al_2O_3$  apresentam pequenas diferenças, isto se deve as impurezas presente no caulim. Nota-se que os resultados dos teores de  $SiO_2$  (47,08%),  $Al_2O_3$  (37,32%) e a perda ao fogo (14,36%) estão próximos dos valores teóricos apresentado pela caulinita, isto indica que este material é essencialmente constituído pelo argilomineral caulinita e apresenta cerca de 1,24% de impurezas.

O conteúdo de  $SiO_2$  obtido através da análise química é devido aos silicatos e a sílica livre. Os silicatos são os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre é proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedades criptocristalinas) e ácidos silícicos amorfos. (SOUZA SANTOS, 1989).

Na quantidade de sílica está incluso o quartzo presente no material, observando-se 0,54% a mais do que o teórico da caulinita, portanto o mesmo, dificilmente será detectado pela difração de raios-X.

O alumínio em uma argila está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente a caulinita. Algumas argilas apresentam o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior ao da caulinita teórica que é de 39,8% proveniente também de boemita, gibsita, diásporo ou a cliaquita (hidróxido de alumínio amorfo), sendo, portanto altamente aluminosas e de interesse na fabricação de matérias refratárias. Alguns caulins primários costumam ter teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superior a 39,8% devido a remoção de sílica da caulinita por águas alcalinas de intemperismo, hidróxido de alumínio podem ser detectados nesses caulins por análise térmica diferencial ou por difração de raios-X (SOUZA SANTOS, 1989).

Observa-se através da análise química que o material apresenta 1,24% de impurezas, sendo as principais impurezas 0,53% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,19% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,10% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 0,42% de  $\text{TiO}_2$ .

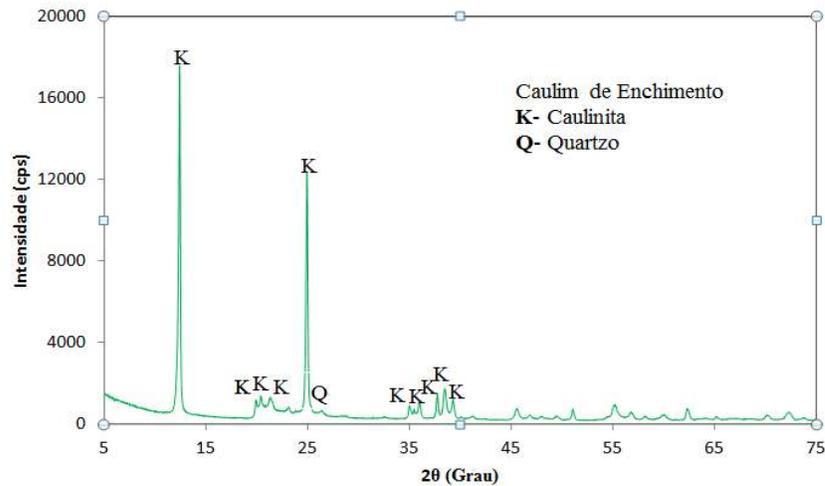
O percentual (0,53%) de minerais de ferro não foi identificado na análise de difração de raios-X, isso pode ser atribuído a vários fatores, entre os quais se destacam a existência de um composto de ferro não cristalino, ou seja, de baixa concentração dos minerais ferrosos (hematita e goetita), o que provavelmente impossibilitou sua identificação na difração de raios-X.

Com relação ao teor de  $\text{TiO}_2$  (0,42%), mesmo estando em baixa concentração, indica que o mesmo está bem cristalizado (Wilder e Dodd, 1953). Portanto, isto pode ser confirmado pela difração de raios-X, sob a forma de anatásio.

#### **4.1.2 Dados de Difração de Raios-X do Resíduo de Caulim e do Caulim Calcinado**

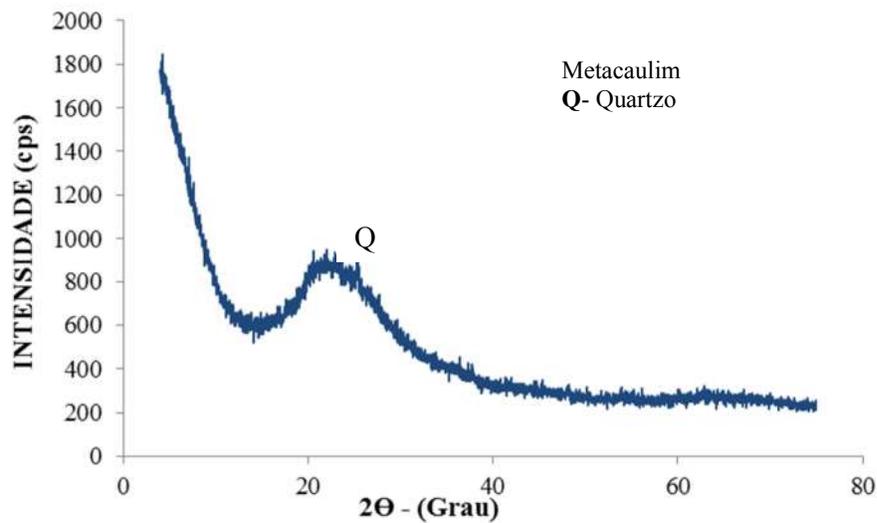
A caracterização do resíduo de caulim e do metacaulim deu-se através do método do pó por DRX. A Figura 16 mostra os resultados da difração de raios-X, onde observa-se como fase principal o argilomineral caulinita como principal constituinte, como pode ser constatado pela presença dos picos 7,14 Å, 3,56 Å e 2,33 Å conforme a ficha de PDF 83-0971, referente ao padrão da caulinita. Também há a presença do mineral quartzo, com picos de baixa intensidade a 3,39 Å e 2,29 Å, referente ao padrão do quartzo conforme o PDF 87-0703. Existe um grau de ordem estrutural que é observado no difratograma através dos três picos da caulinita presente na faixa angular de 20-24° [20]

que se mostram bem definidos, não apresentando desordem ao longo do eixo c e também pode-se verificar nitidamente os dois “triplets” típicos da caulinita como descrito por SOUZA SANTOS, (1989).



**Figura 16:** Difratoograma de raios-X do Residuo de Caulim Enchimento.

Em relação ao processo de calcinação, observa-se através da curva da Figura 17, uma perda de cristalinidade do caulim de enchimento por meio do desaparecimento de reflexões fortes e agudas de caulinita, acompanhando pelo surgimento de uma banda larga caracterizada pela elevação do *background* na região entre 15° e 30° [2θ], indicando assim a existência de material amorfo contendo sílica. Detecta-se também a presença de um pico de quartzo 3,39Å. O procedimento de metacaulinização a 600°C por 2 h é eficiente dentro das condições de tempo e temperatura estabelecida, como mostra o ensaio de ATD, que indica que as reações de desidroxilação que ocorrem na faixa de 400 a 690°C.



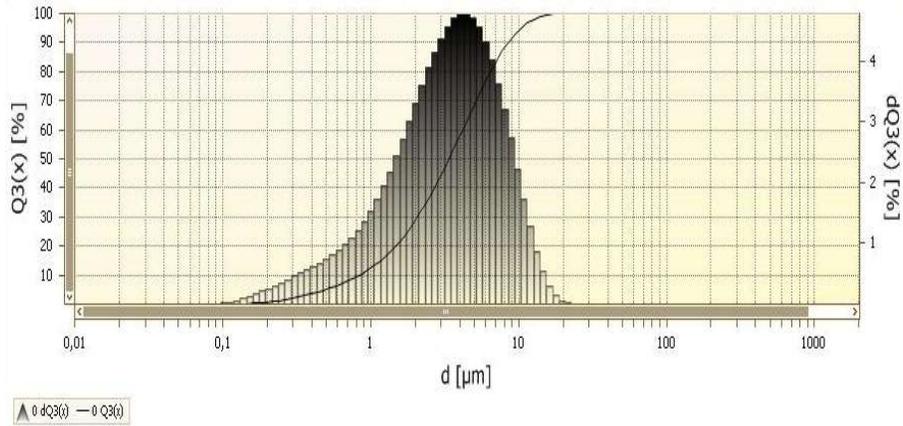
**Figura 17:** Difratoograma de raios-X do Metacaulim produzido a 600°C/2h.

#### 4.1.3 Análise Granulométrica do Resíduo de Caulim de Enchimento

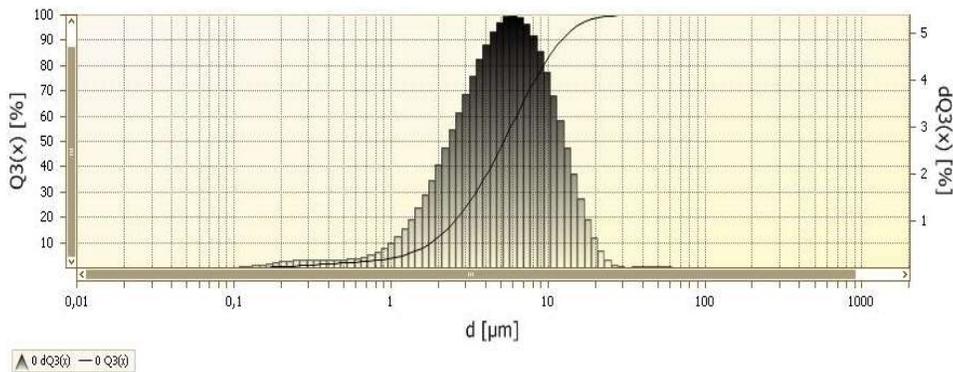
Na análise granulométrica do resíduo de caulim de enchimento (Figura 18), podemos observar o seu diâmetro médio ( $D_{50}$ ) é igual a 5  $\mu\text{m}$ , e que mais de 90% do mesmo apresenta granulometria abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . Este diâmetro está acima das especificações para utilização, do mesmo na cobertura e no enchimento de papel que deve ser aproximadamente de 90% abaixo de 0,2  $\mu\text{m}$  (SOUZA SANTOS, 1989).

Esta granulometria abaixo de 0,2  $\mu\text{m}$  é de grande importância em processos industriais, cimenteiras como polozonas, na produção de refratários, como pigmento branco, cargas em geral e a síntese de zeólitas, pois quanto menor a partícula mais rápida é a reação química, menor é o custo do processo.

Na Figura 19 da análise granulométrica do caulim calcinado (Metacaulim) à 600°C/2h pode ser observado que os resultados muito próximo da granulometria encontrada no caulim de enchimento, entretanto o  $D_{50} = 5,5 \mu\text{m}$  e mais de 90% dele, apresenta granulometria abaixo de 10  $\mu\text{m}$ , o que comprova que após a calcinação, apesar de ter ocorrido o colapso estrutural, ocorreu a sinterização e aglomeração do material.



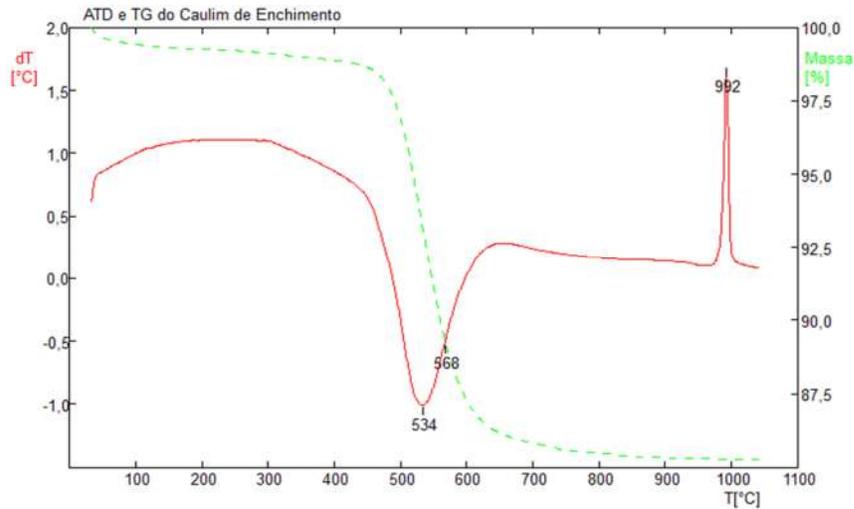
**Figura 18:** Análise Granulométrica do Resíduo de Caulim de Enchimento.



**Figura 19:** Análise Granulométrica do Metacaulim a 600°C/2h.

#### 4.1.4 Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Resíduo de Caulim de Enchimento

Observa-se a curva de análise térmica diferencial referente ao resíduo de caulim de enchimento, a Figura 20 mostra a presença de uma banda larga endotérmica, bastante intensa e aguda, ocorrendo na faixa entre 400°C e 690°C com seu máximo em 534°C, que corresponde à perda de água de umidade ou água entre as camadas estruturais (água adsorvida) por desidratação, característico do argilomineral caulinita. Observa-se também um pico exotérmico começando em torno de 992°C, caracterizando assim a nucleação da mullita ou a conformação do espinélio alumínio-silício (GRIM, 1968 e SOUZA SANTOS, 1989).

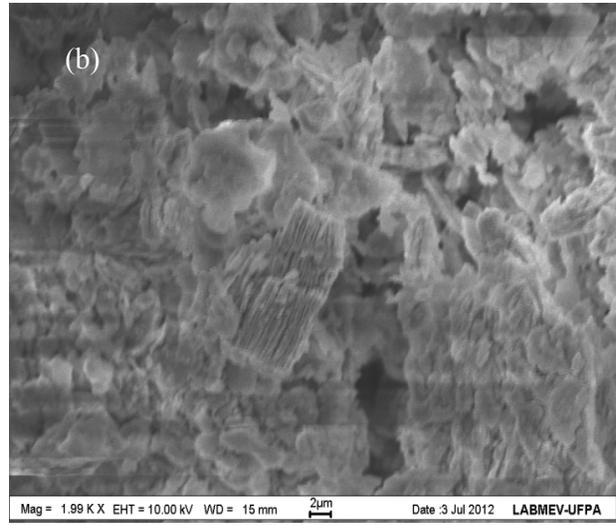
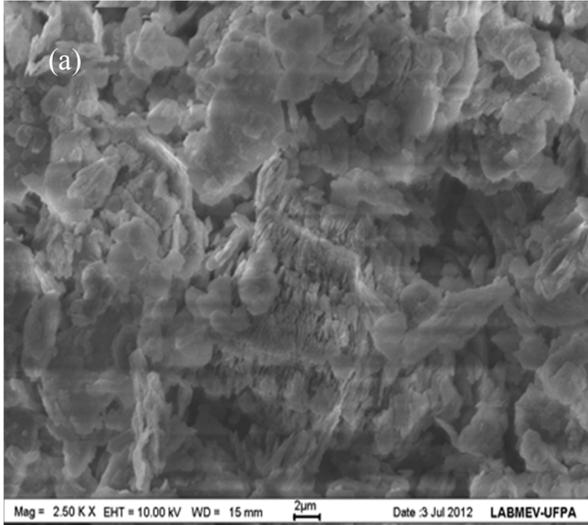


**Figura 20:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica do Resíduo de Caulim de Enchimento.

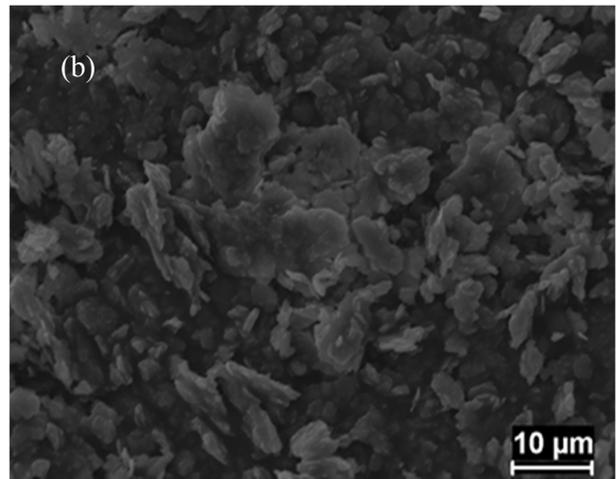
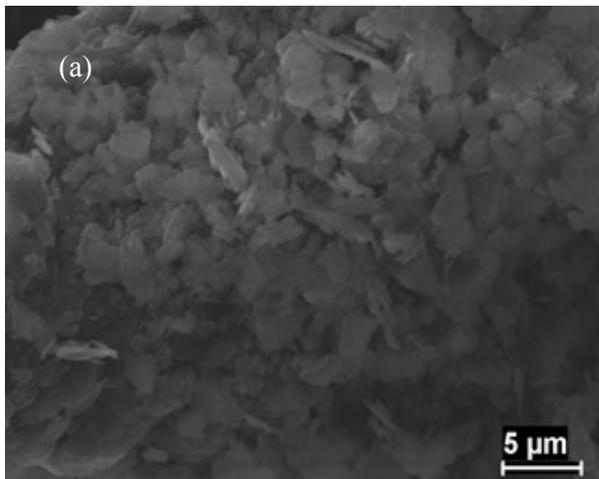
Na Figura 20 temos a análise termogravimétrica que revelam as modificações de peso que ocorrem na amostra em função da elevação da temperatura. Observa-se primeiro, que a perda de massa referente à mesma, ocorre em duas etapas. Sendo a primeira, com máximo por volta de 110°C, é atribuída à perda de umidade e/ou água estrutural, ficando em torno de 1,3%. Na segunda etapa, a perda de massa, próximo de 13,2%, ocorre de forma mais significativa, e se dá pela desidroxilação da caulinita; desta forma, temos uma perda de massa total da amostra de aproximadamente 14,5%.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caulim Enchimento e do Metacaulim

Observa-se através das imagens de MEV da Figura 21, que o resíduo do caulim de enchimento é constituído predominantemente por partículas aglomeradas com empilhamento tipo “booklets ou safonas” (Figura 21a), com cristais apresentando morfologia pseudo-hexagonal (Figura 21b), que são característicos da caulinita conforme descrito na literatura (SOUZA SANTOS, 1989); enquanto que no caulim calcinado (metacaulinita) o empilhamento é alterado através da diminuição de folhas empacotadas ao longo do eixo c, mantendo-se, porém a forma (Figura 22 a e b).



**Figura 21:** Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caullim de Enchimento (a) e (b).



**Figura 22:** Microscopia Eletrônica de Varredura do Metacaulim (a) e (b).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA A

### 4.2.1 Caracterização da zeólita A Obtida em Sistema Estático

### 4.2.2 Análise Química

Na Tabela 7 observa-se os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X das amostras ZA-1,65-10, ZA-1,90-14, ZA-1,77-18 e ZA-1,90-20 sintetizadas pelo método estático. Nota-se que a composição química da zeólita A tem como óxidos principais  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como são observados no Trabalhos de Melo (2009), Santana (2010) entre outros.

Outra importante características e a presença de algumas impurezas, como por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , que em alta concentrações atuam de forma negativa durante a formação da zeólita. O óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que, o óxido de ferro ocupa preferencialmente a superfície das partículas dificultando o processo de difuso entre as partículas e o meio.

O valor da Perda ao Fogo (PF) para estes materiais mostram-se muito expressivos, sendo a maior parte relacionada a eliminação da água zeolítica nas estruturas dos canais.

**Tabela 7:** Resultado da Análise Química da zeólita A (Estático)

Óxidos (%)	Concentração (%) ZA-1,65-10	Concentração (%) ZA-1,90-14	Concentração (%) ZA-1,77-18	Concentração (%) ZA-1,90-20
$\text{SiO}_2$	39,42	37,78	35,05	33,16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29,98	27,66	24,87	22,53
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,63	0,62	0,62	0,63
$\text{Na}_2\text{O}$	10,46	14,14	19,1	22,1
$\text{TiO}_2$	0,47	0,46	0,47	0,48
Perda ao Fogo	19,04	19,34	19,89	20,1
Total	100	100	100	100

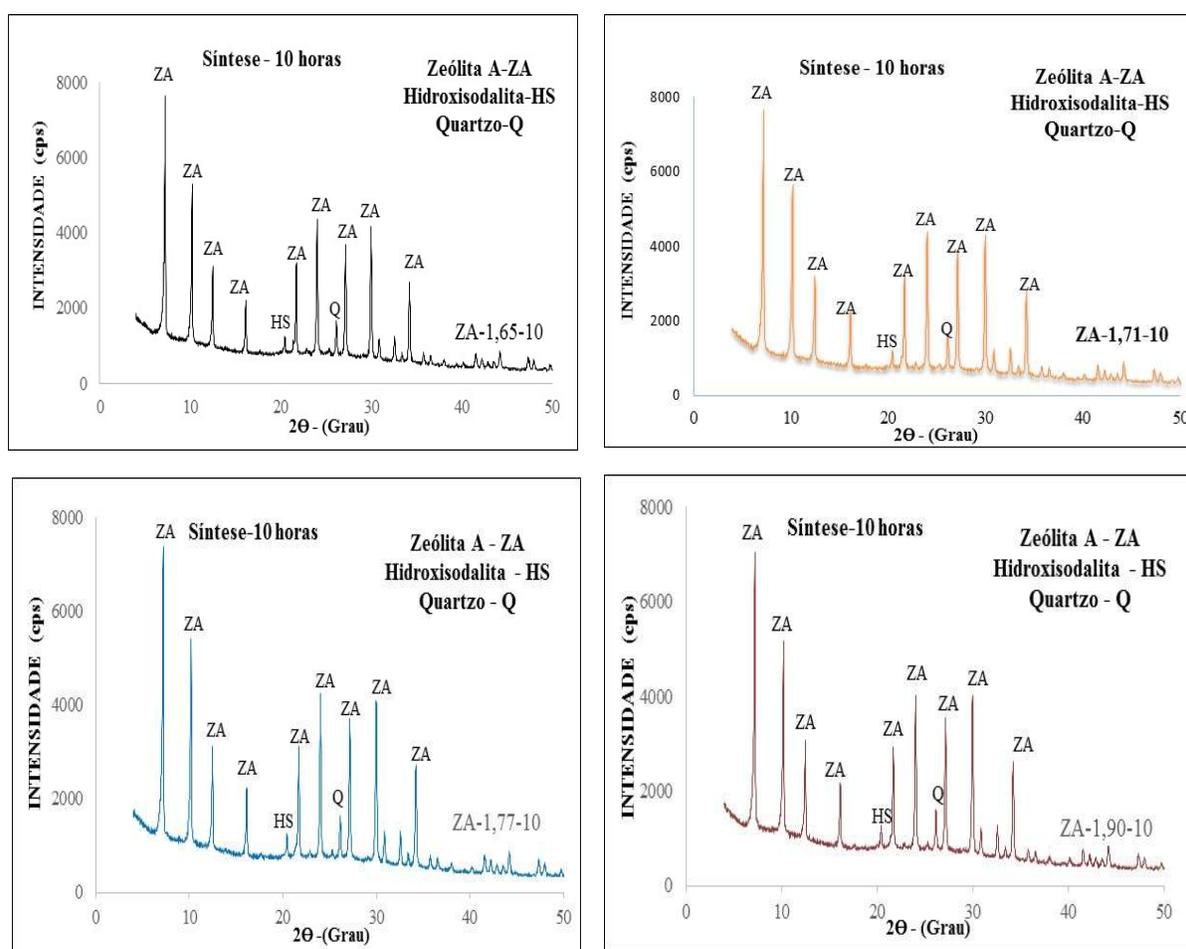
### 4.2.3 Difração de Raios-X da Zeólita A em Sistema Estático

Na Figura 23 apresenta os resultados da difração de raios-X do material zeolítico sintetizado em modo estático no tempo de 10 horas, com variação da relação de Na/Al de 1,65, 1,71, 1,77 e 1,90. O mesmo apresenta como fase predominante zeólita A, com a presença dos picos característicos 12,20, 8,64, 7,06 Å, e a presença de hidroxisodalita em baixa concentração com o pico principal de 6,81 Å e quartzo também em baixa concentração conforme os picos de 3,26 e 2,22 Å, com impurezas remanescentes do material de partida (caulim de enchimento), as quais são concordantes com os picos da ficha PDF 39-0222 do ICDD para este tipo de zeólita A. O material zeolítico sintetizado, zeólita A e Hidroxisodalita, apesar da elevação de *background* apresenta um elevado grau de ordem estrutural, com um padrão difratométrico representando por picos estreitos e bem definidos, e a presença de Hidroxisodalita ( $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em baixa intensidade muito comum na síntese de zeólitas a partir de caulinita-caulim calcinado, tratada hidrotermalmente em presença de solução de NaOH (CHANDRASEKHAR *et al.* 1996).

A zeólita A, em determinadas condições de síntese, é uma fase metaestável que tende a se transformar para hidroxisodalita com o tempo. Maia (2007) realizou a síntese de zeólita A e verificou que para a temperatura de 110 °C, o tempo ideal para que somente essa zeólita fosse formada seria 24 h, após esse tempo inicia-se a cristalização da hidroxisodalita. Assim, também foi verificado nesse mesmo trabalho que o teor de sódio ideal para que somente zeólita A fosse produzida foi de 1,26 (relação Na/Al na mistura reacional) para valores maiores como 1,40, hidroxisodalita foi sintetizada juntamente com zeólita A. Essa transformação de fases também ocorre em outras zeólitas. Dessa forma, a estabilidade de uma zeólita pode ser alcançada a partir da escolha da composição da mistura reacional e das condições de síntese que sejam assim favoráveis a ela (RABO, 1974).

Embora a metacaulinita ofereça uma estrutura que a torna mais reativa que a caulinita na síntese de zeólitas, na preparação das muitas variedades de sodalita, muitos pesquisadores optaram pela caulinita (Breck 1974, Barrer 1978, Engelhardt *et al.* 1992, Buhl *et al.* 1996, Buhl *et al.* 1997, Smith *et al.* 2008). Outros como Benharrats *et al.* (2003) e Kallai e Lapidés (2007), ao utilizar essas duas fontes de átomos de Si e Al, constataram que a sodalita é mais facilmente formada através da caulinita e zeólita A cristaliza-se com mais facilidade a partir de metacaulinita. Como essas duas zeólitas são fases metaestáveis, partindo-se de metacaulinita, sodalita cristaliza após a zeólita A.

Outra observação que deve ser chamada atenção é que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim, como foi verificado no trabalho de Kallai e Lapidés (2007) que utilizaram 8 tipos de caulins de diferentes localidades na síntese de zeólitas, e em todos os produtos foi verificada somente a síntese da hidroxisodalita. Assim, ao reagir a caulinita com uma solução de NaOH de suficiente concentração, o produto obtido foi hidroxisodalita, sem nenhuma diferença significativa entre as amostras, independente do tipo de caulinita utilizada. Entretanto, nos experimentos em que as diferentes metacaulinitas derivadas das 8 caulinitas foram utilizadas na síntese, foram verificados diferentes produtos nos vários tempos de cristalização estudados.

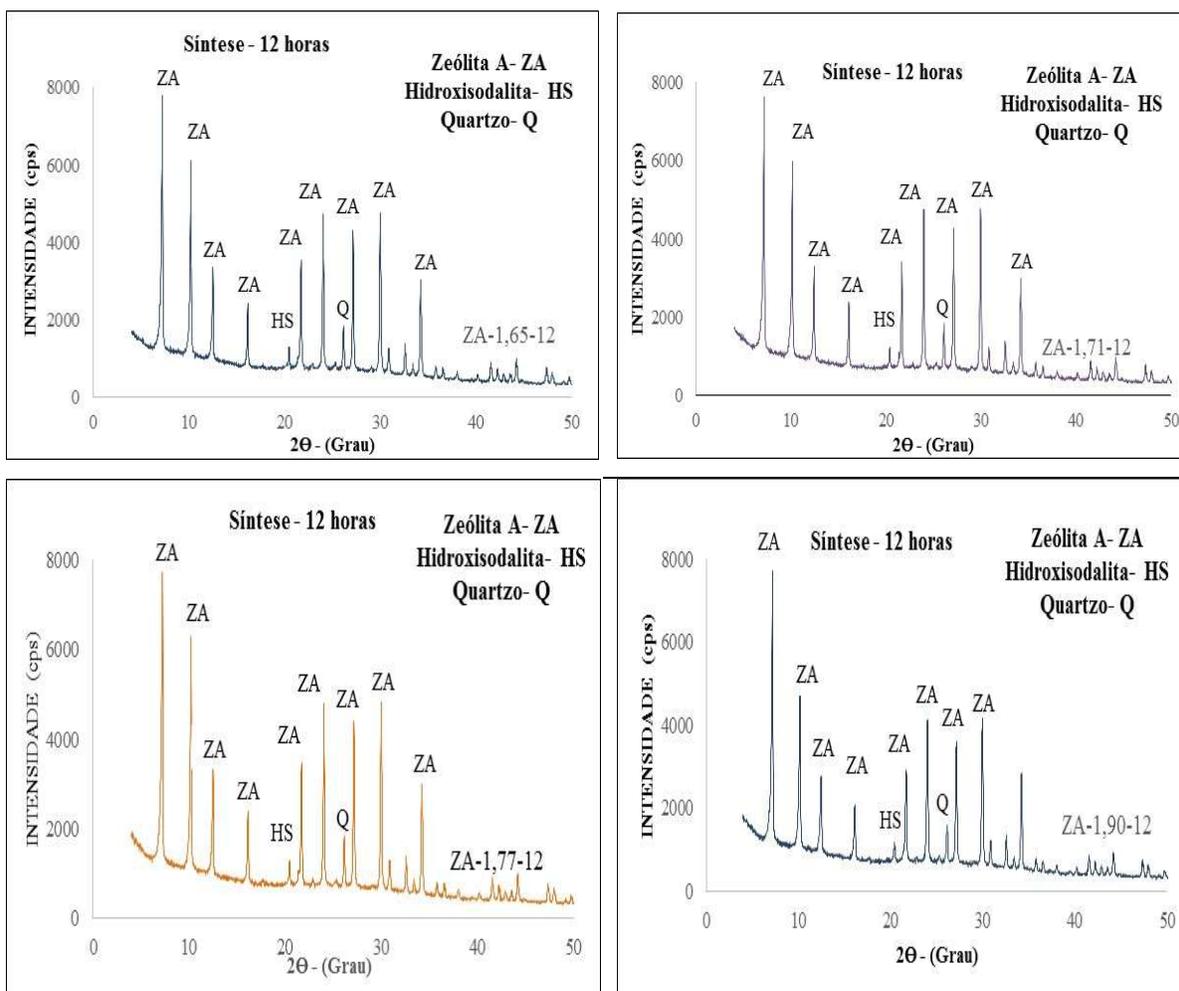


**Figura 23:** Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 10 horas.

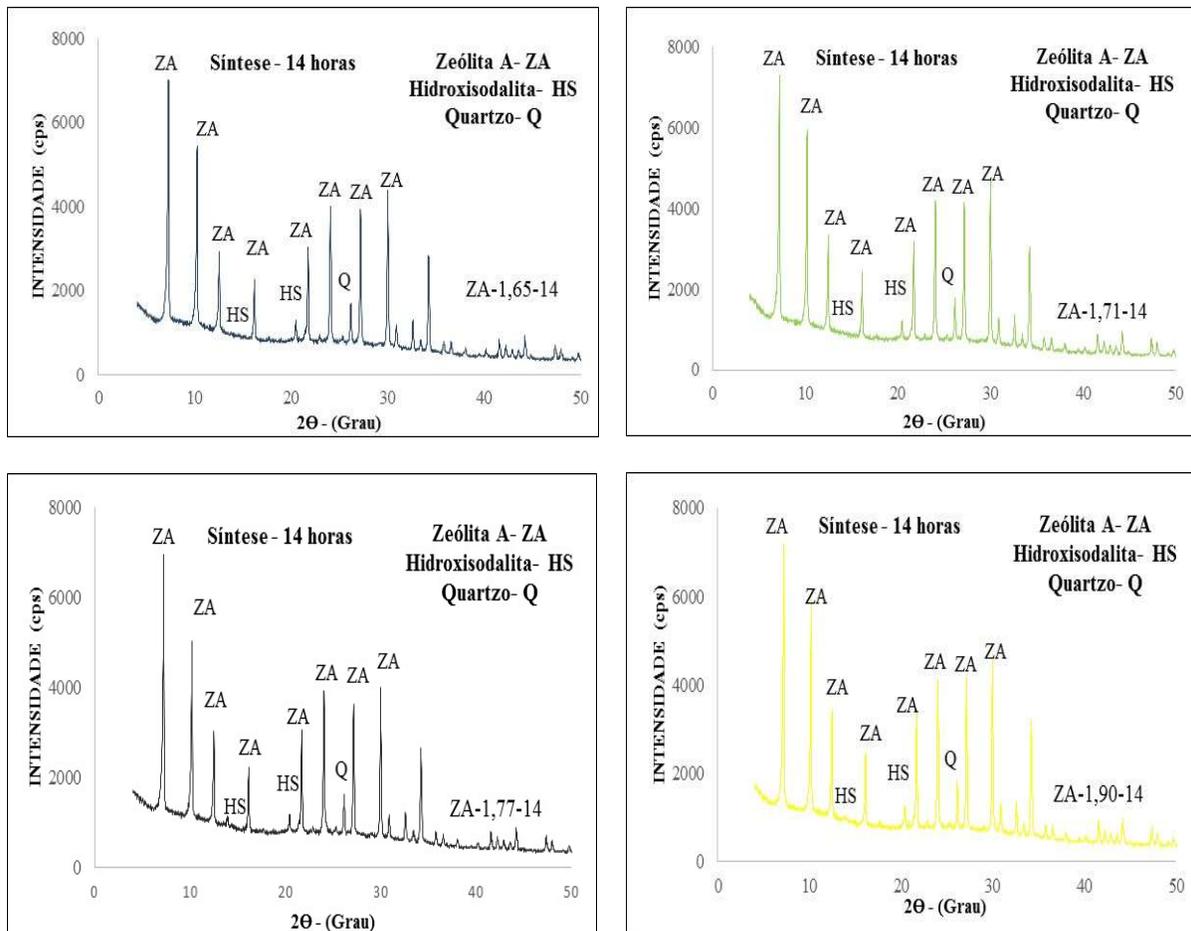
Para os tempos de 12, 14, 16 e 18 horas, com a relação de Na/Al de 1,65, 1,71, 1,77 e 1,90 obtidos após o processo de síntese estático em temperatura constante de 110°C, como mostram os

difratogramas de raios-X das Figuras 24, 25, 26 e 27 respectivamente. Ocorreu a formação dos picos de características da zeólita A, que são 12,20, 8,64, 7,06 Å, conforme a ficha de PDF 39-0222 do ICDD para este tipo de zeólita, e tem-se a presença de hidroxisodalita em baixa concentração com o pico principal de 6,81 Å da ficha de PDF 11-0401 e quartzo também em baixa concentração conforme os picos a 3,26 e 2,22 Å, como impureza remanescente do material de partida.

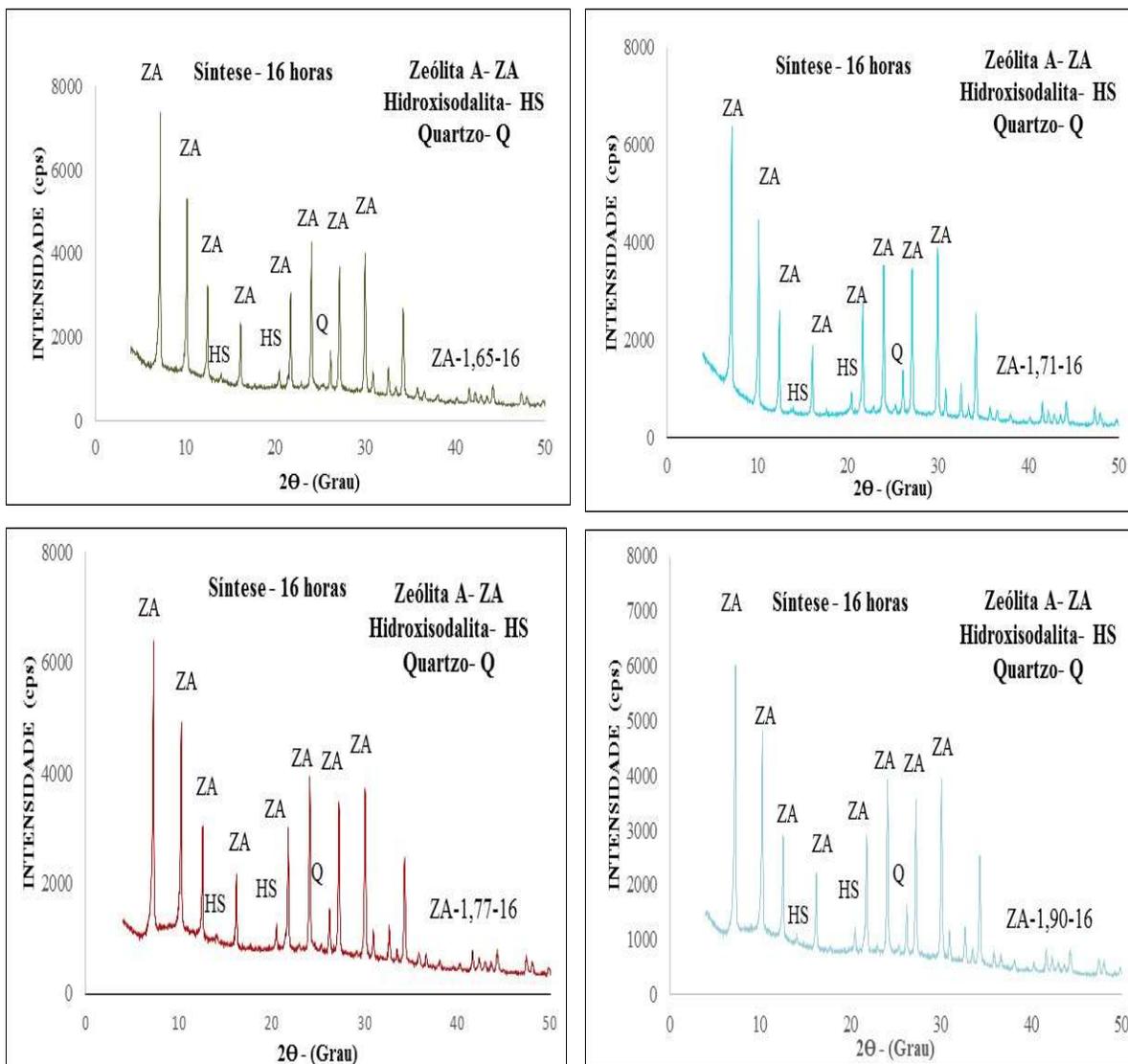
Observa através dos difratogramas das Figuras 24, 25, 26 e 27, que com o aumento do tempo no processo de síntese de 12 a 18 horas, há tendência da formação da zeólita hidroxisodalita, que pode se comprovada através da análise da micrografia. Com o aumento da relação de Na/Al de 1,65 à 1,90 nos determinados tempos estudados, observa-se o aumento da intensidade dos picos que ficam mais estreitos e definidos.



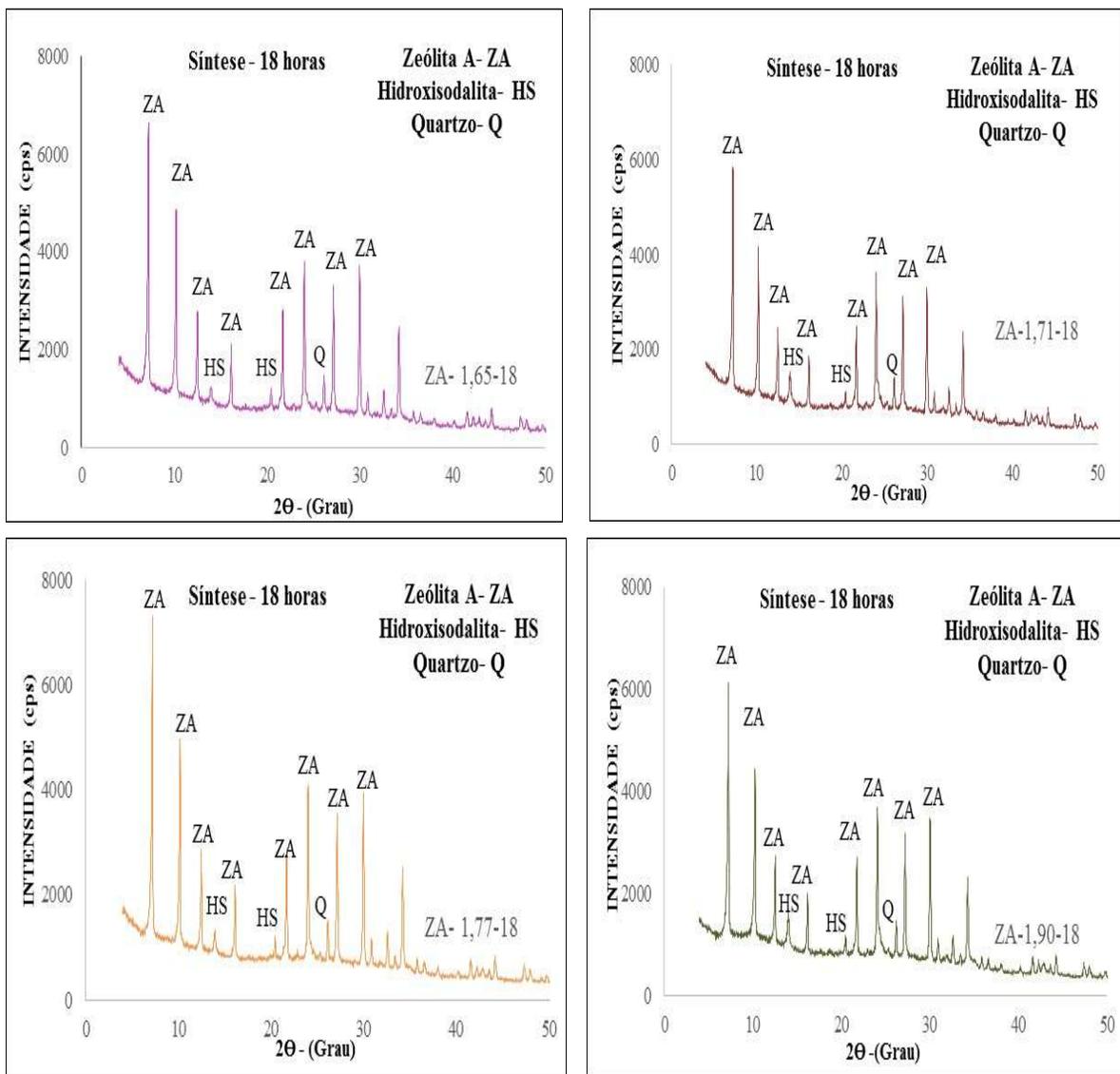
**Figura 24:** Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 12 horas.



**Figura 25:** Difratomogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 14 horas.

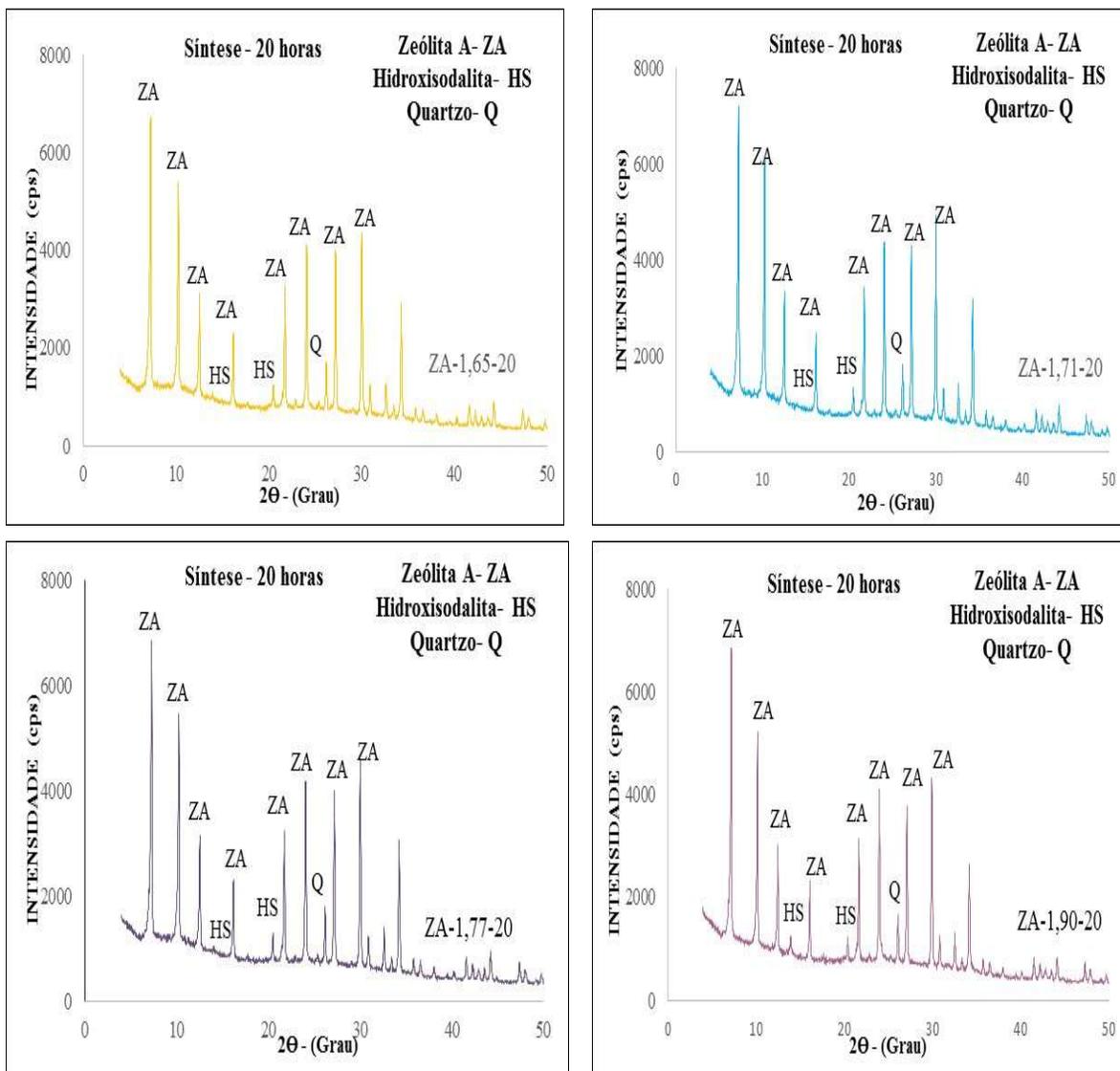


**Figura 26:** Difratogramas de raios-X das zeólitas sintetizadas em 16 horas.



**Figura 27:** Difratoograma de raios-X dos produtos sintetizados em 18 horas.

Observa-se na Figura 28 a difração de raios-X dos produtos sintetizados estaticamente no tempo de 20 horas, com variação de Na/Al de 1,65, 1,71, 1,77 e 1,90, obtidos após o processo de síntese estático. Existe a formação da zeólita A, através da presença dos picos característicos 12,20, 8,64, 7,06 Å, a presença de hidroxisodalita em baixa concentração com o pico principal de 6,81 Å e quartzo, também em baixa concentração conforme os picos a 3,26 e 2,22 Å, como impureza remanescente do material de partida as quais são concordantes com os picos listados na ficha PDF 39-0222 do ICDD para este tipo de zeólita A. O difratograma revela a existência da zeólita hidroxisodalita do qual foi comparado a ficha do PDF 11-0401.



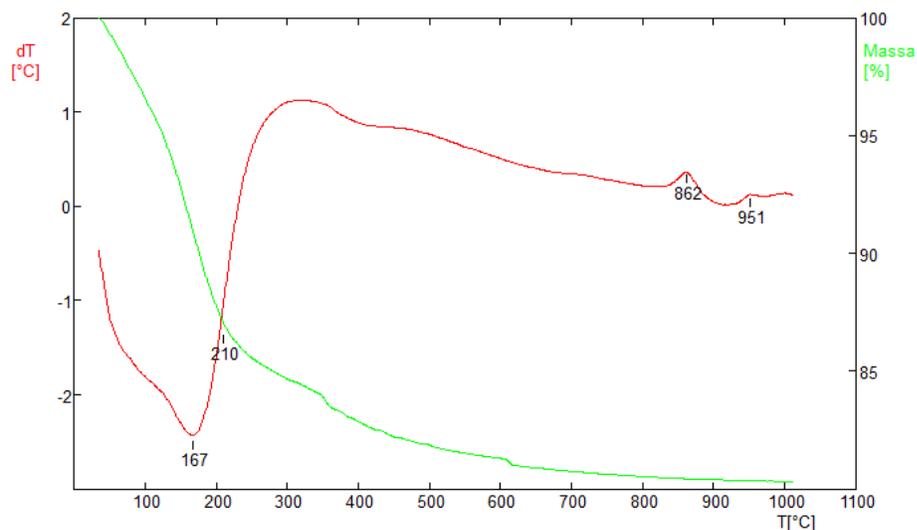
**Figura 28:** Difratoograma de raios-X dos produtos sintetizados em 20 horas.

Como a zeólita A é uma fase metaestável, provavelmente nessas condições, com o aumento do tempo de síntese de 10 a 20 horas e a variação da relação de Na/Al de 1,65, 1,71, 1,77 e 1,90, ocorreu um desordenamento na estrutura, para que posteriormente a fase termodinamicamente mais estável seja formada, que neste caso é a zeólita Hidroxisodalita.

#### 4.2.4 Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A

Na Figura 29 é apresentada a análise térmica diferencial e termogravimétrica do produto zeolítico amostra ZA-1,65-10 da síntese da zeólita A no tempo de 10 horas. Observa-se na Figura 29 dois picos endotérmicos nas temperaturas de 80°C e 167°C, que representam a eliminação da água adsorvida em concordância com os resultados de Rabo (1974), que descreve o gráfico de DTA. Ainda apresenta um pico endotérmico próximo a 419°C, correspondente à completa desidratação da zeólita A. Dois picos exotérmicos, também são observados a 862°C e 951°C, atribuídos à transformação da zeólita A em outra fase mineralógica que segundo Maia *et al.* (2007) chama-se Nefelina.

Na curva de TG correspondente a de ATD, a perda de massa total no aquecimento da zeólita A, a 1000°C atinge cerca de 20,8% de massa de amostra. Isto implica que o conteúdo de água teórica da zeólita A é 20,8%. Um valor encontrado por Kim *et al* (2000); em torno de 22%, é mais elevado devido ao matéria- prima utilizada na síntese.



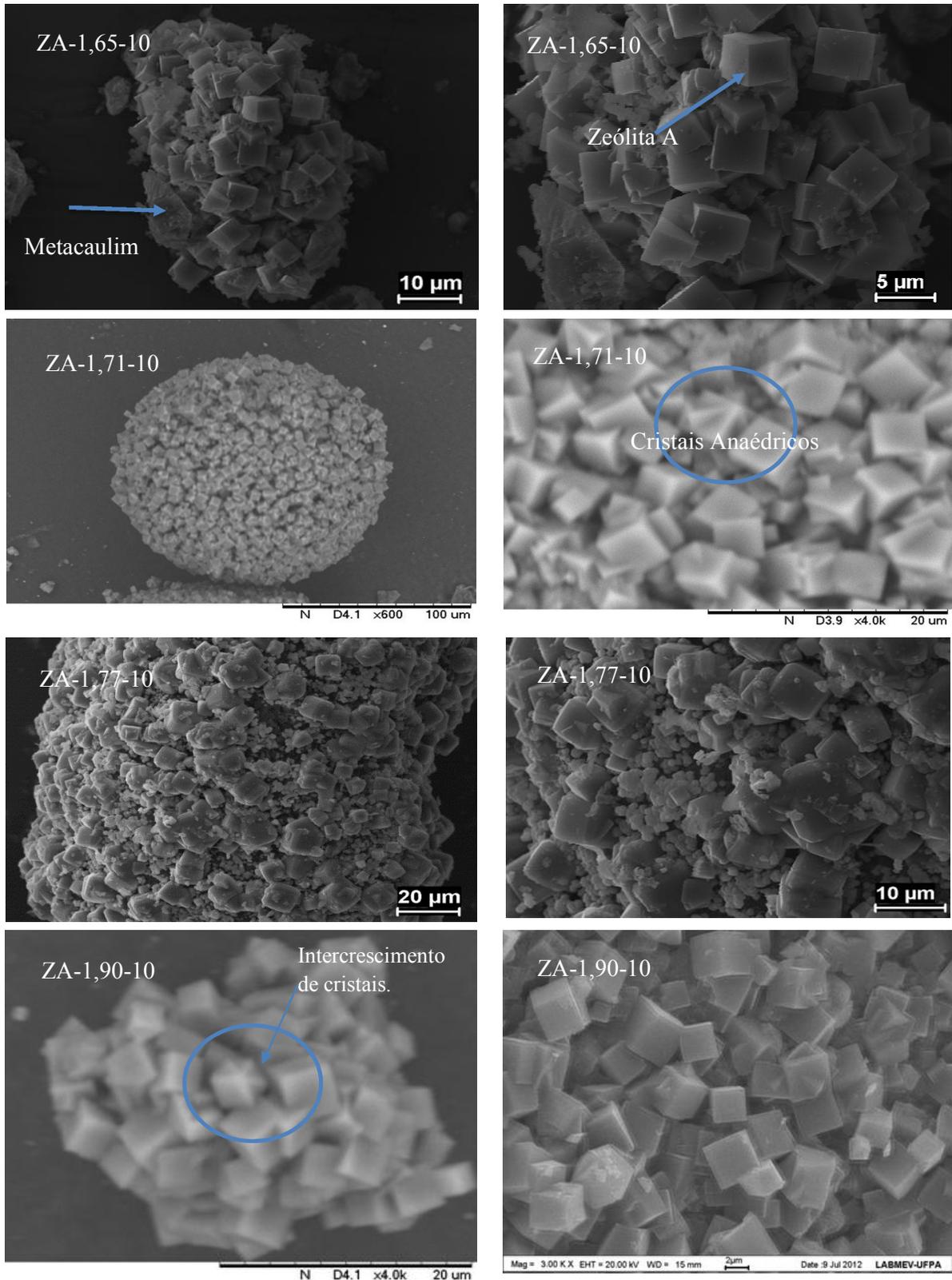
**Figura 29:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da amostra ZA-1,65-10.

#### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens ao MEV dos produtos sintetizados estaticamente, com diferentes relações de Na/Al (1,65, 1,71, 1,77 e 1,90) e com tempo constante de 10 horas são apresentados na Figura 30. De um modo geral em todas as imagens observaram-se cristais cúbicos característicos da zeólita A e o intercrescimento desses mesmos cristais, como também foi verificado para a zeólita A sintetizada a partir de um caulim calcinado a 900°C (Rigo, 2009). Nessas imagens também foram observados agregados de morfologia não definida (aglomerados de cristais anédricos; sobre os cubos de zeólita A), que possivelmente pode ser a fase amorfa precursora de mesma composição química da zeólita A (MAIA, 2011).

Há também a presença de matéria-prima (metacaulinita) que não reagiu completamente ao processo de síntese como observam-se nos produtos ZA-1,65-10 e ZA-1,77-10, como está indicada pela seta, na Figura 30.

No produto ZA-1,71-10 temos um aglomerados de cristais cúbicos de zeólita A, parecendo uma bola. O intercrescimento dos cristais cúbicos fica evidente nos produtos ZA-1,71-10 e ZA-1,90-10, onde observa-se aglomerados de cristais anaédricos.

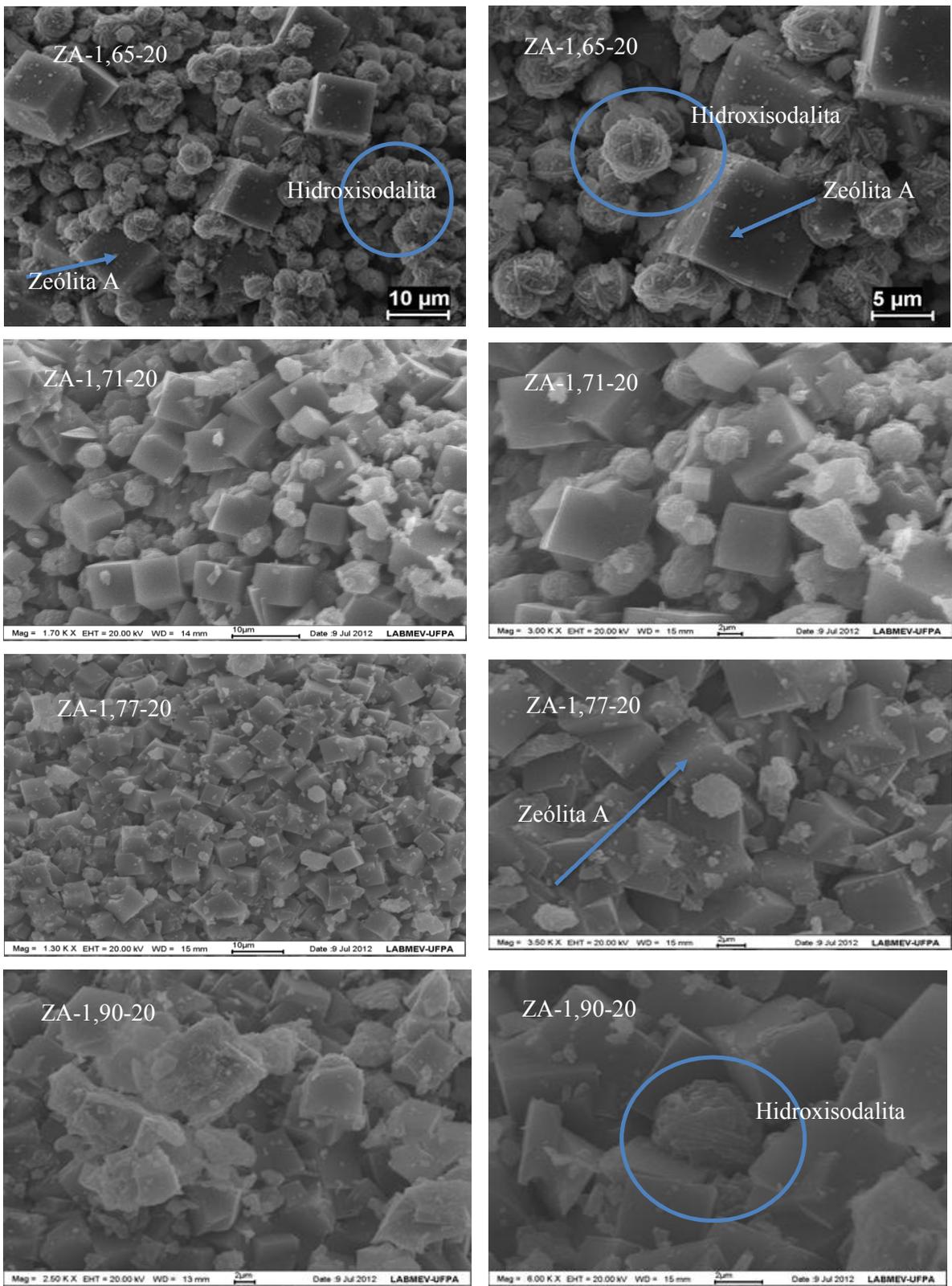


**Figura 30:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático em 10 horas.

As micrografias da zeólita A sintetizadas nos tempos de 12, 14, 16 e 18 horas, variando a relação molar de Na/Al (1,65, 1,71, 1,77 e 1,90), estão no anexo do trabalho, de modo geral em todos os tempos que foram sintetizados descrito, a zeólita A, foi a fase predominante.

Na Figura 31 temos as micrografias dos produtos sintetizado no tempo de 20 horas, da zeólita A, observa-se na imagem do produto ZA-1,65-20, uma quantidade de cristais de morfologia esférica característicos da zeólita Hidroxisodalita circulados, e cristais cúbicos mostrados pela seta que são da zeólita A. No produto ZA-1,71-20 apresenta também cristais cúbicos de zeólita A, bem formados sendo de tamanhos grandes e pequenos e cristais esféricos, de Hidroxisodalita.

Para os produtos ZA-1,71-20 e ZA-1,90-20 dois tipos de morfologia bem definida são observadas: cristais cúbicos característicos da zeólita A e esferas, que correspondem a Hidroxisodalita, com predominância dos primeiros mencionados. A imagem na Figura 31 mostra agregados de cristais cúbicos coexistindo com as esferas, indicando que a nucleação secundária está ocorrendo (transformação de fases). Esses resultados estão de acordo com Gualtiere *et al.* (1997), que apresentaram imagens semelhantes em seu trabalho.



**Figura 31:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático em 20 horas.

### 4.3 Caracterização da Zeólita A Obtida em Sistema Dinâmico

#### 4.3.1 Composição Química

Os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X da zeólita A, obtida em diferentes tempos, no processo dinâmico estão apresentados na Tabela 8. Nota-se que quase 60,13% da composição química desse material apresenta  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo os óxidos principais constituintes da zeólita A.

Nota-se que o teor de sódio aumenta consideravelmente, isto é previsível, pois para a formação de zeólita A necessita-se de sódio na estrutura cristalina daí o aumento de concentração no teor de sódio passar de 18,58 % para 20,43% nos primeiros 30 minutos, chegando em 25,89% para 2 horas (Tabela 8) e 26,67% para o tempo de 5 horas.

O decréscimo dos teores de sílica e alumina observados com o decorrer do tempo de reação é explicado pela entrada do sódio na estrutura do material sintetizado. Também pode ser observado que as perdas ao fogo obtidas nos materiais sintetizados estão de acordo com MELO, (2009).

Outra importante característica é a presença de algumas impurezas, como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , que em grandes quantidades, atuam na formação negativa durante a formação da zeólita A.

O valor da Perda ao Fogo (PF) nos diferentes tempos de síntese está relacionado com a perda de água zeolítica da estrutura.

**Tabela 8:** Resultado da Análise Química da zeólita A (Dinâmico)

Óxidos (%)	Concentração (%)			
	t = 0,5 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 5 h
$\text{SiO}_2$	32,82	29,89	28,98	25,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$	27,31	26,06	25,98	22,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,29	0,29	0,28	0,28
$\text{Na}_2\text{O}$	18,58	20,43	25,89	26,67
$\text{TiO}_2$	0,24	0,24	0,23	0,23
Perda ao Fogo	20,77	20,38	20,38	19,89
Total	100	100	100	100

### 4.3.2 Difração de Raios-X da zeólita A

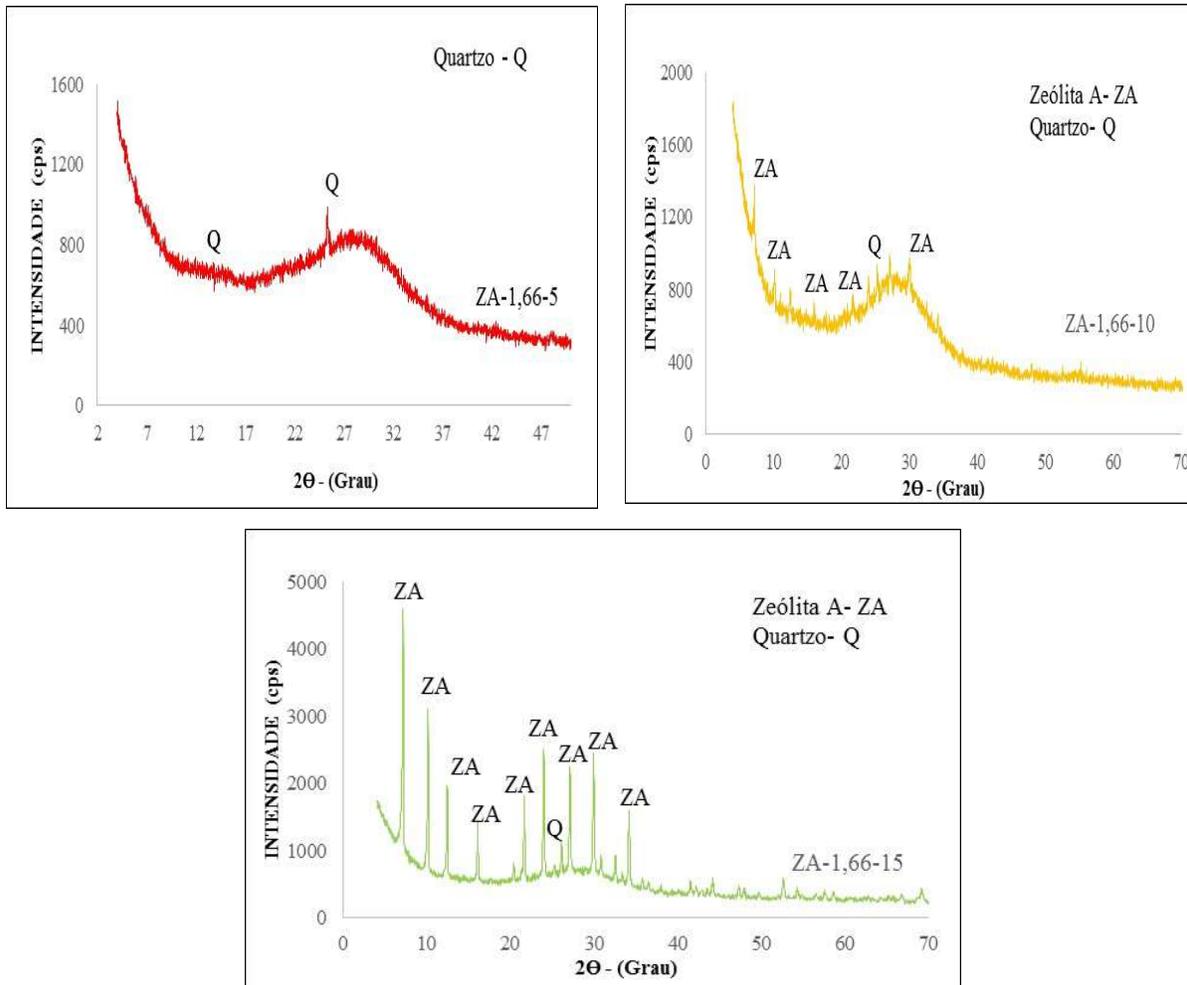
A difração de raios-X da zeólita A, em sistema dinâmico está representado na Figura 32, onde tem-se os produtos ZA-1,66-5, ZA-1,66-10 e ZA-1,66-15.

O produto ZA-1,66-5 do difratograma representa um produto amorfo, possuindo apenas um pico de quartzo, como pode ser constatado no material inicial (metacaulim).

A formação de material não cristalino possivelmente corresponde à uma fase intermediária, descrita por Breck (1974). Segundo esse autor, quando a síntese zeolítica ocorre a partir de material cristalino, primeiramente há formação de um material com estrutura desorganizada, para depois haver a cristalização da zeólita.

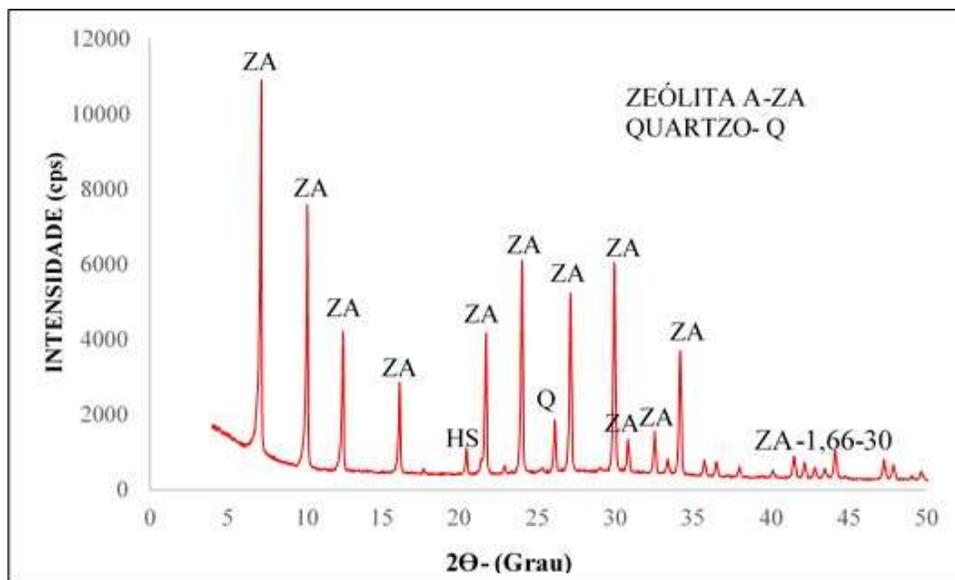
No tempo de 10 mim nota-se a formação de picos da zeólita A e de metacaulinita que ainda não reagiu na reação de síntese (como pode ser comprovado no MEV), comparando os picos do produto de 10min ao PDF 89-8015, pode dizer que é o começo da formação da zeólita A.

No decorrer do processo de síntese, já tempo de 15 min (ZA-1,66-15), observa-se que os picos da zeólita A, ficam mais evidente em relação ao produto ZA-1,66-10, isto pode ser comprovado através da análise da ficha de PDF 89-8015 e do MEV, que mostra a formação dos cubos da zeólita A. Identifica-se no difratograma do produto ZA-1,66-15 um *background* alto devido ao material cristalino que não reagiu no processo de síntese.



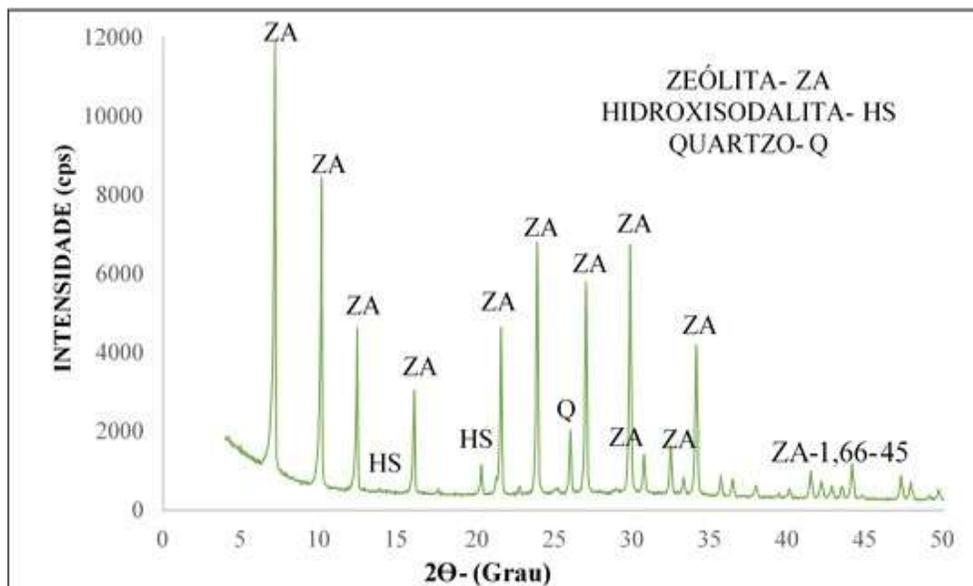
**Figura 32:** Difratomogramas de raios-X dos produtos ZA-1,66-5, ZA-1,66-10 e ZA-1,66-15.

Observa-se na Figura 33 o difratograma de raios-X do produto sintetizado a 30 min, nota-se a formação de picos estreitos, bem definidos e de grandes intensidades, este maior grau de ordem estrutural que esta relacionado a formação da zeólita A, o que pode ser confirmado através do MEV. Podemos dizer que a síntese é da zeólita A pura, segundo o Banco de Dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 com os seus picos principais de 12,30 e 8,70 Å concordando com os autores Breck (1974), Barrer (1982) e Gualtiere *et al.* (1997), quando a metacaulinita reage com NaOH entre (70 e 100°C) zeólita A é geralmente o produto obtido.



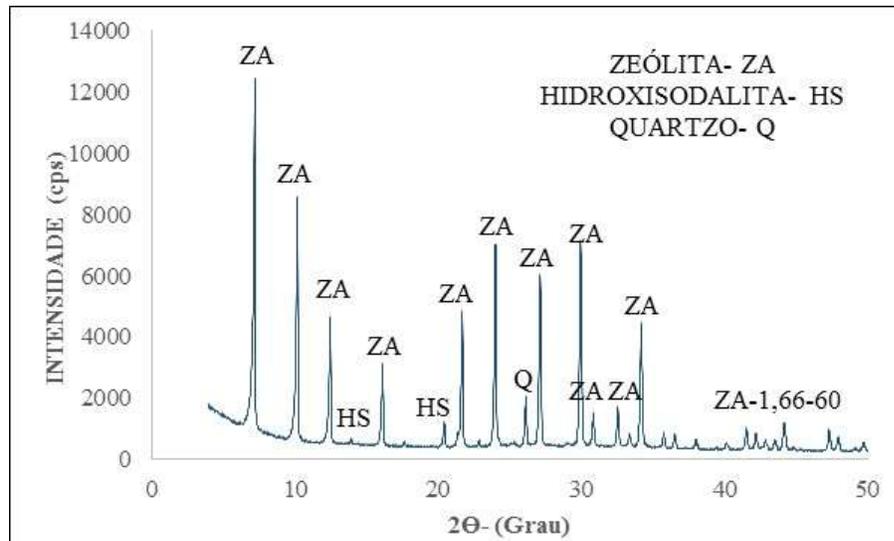
**Figura 33:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-30.

No tempo de 45 minutos de síntese temos o difratograma da Figura 34 onde há picos característicos da zeólita A, que são 12,30 e 8,70 Å da ficha PDF 089-8015, também foi detectada em presença da hidroxisodalita, com picos de baixa intensidade de 3,63 Å e 6,28 Å conforme Banco de Dados do ICCD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 11-0401.



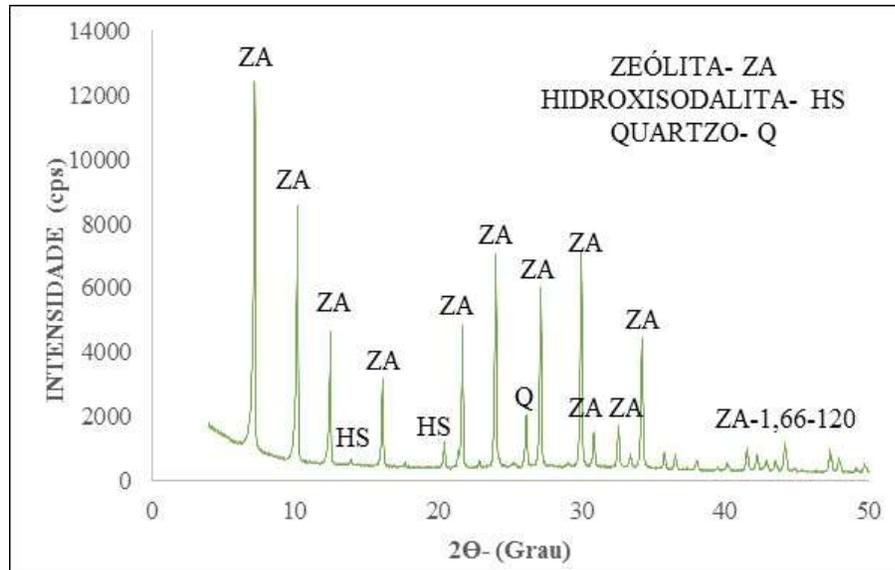
**Figura 34:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-45.

Na Figura 35 é apresentada o difratograma de raios-X da zeólita A, com o tempo de 60 min, em temperatura de 95°C, sendo os seus principais picos 12,30 e 8,70 Å, da ficha do PDF 089-8015 e picos de baixa intensidade correspondente a zeólita Hidroxisodalita de 6,28 e 3,63 Å, segundo a ficha do PDF 11-0401 do Banco de Dados do ICCD (*International Center for Diffraction Data*). Esses resultados são similares aos dos autores: Rigo *et al.* (2009) e Santos (2011) para síntese da zeólita A em sistema de agitação.



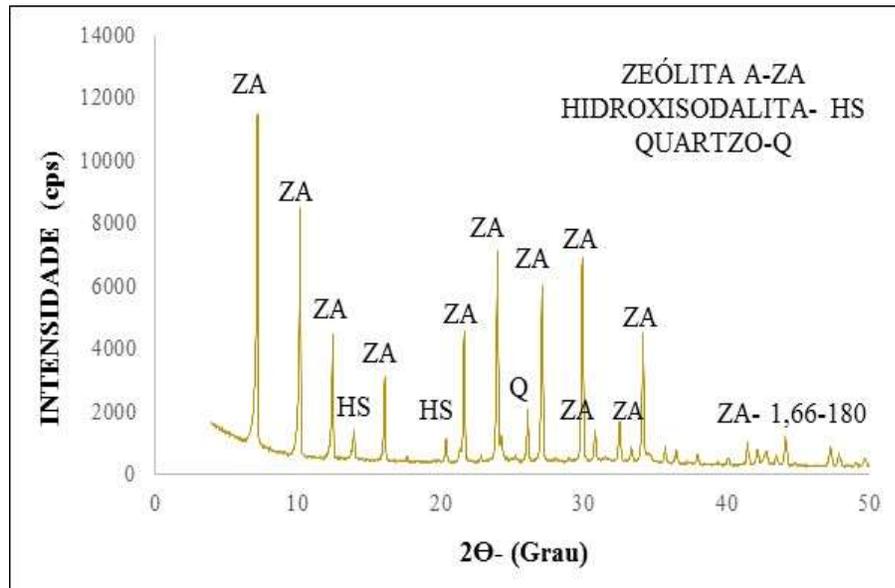
**Figura 35:** Difratograma de raios-X do produto ZA-1,66-60.

Temos na Figura 36 o difratograma da zeólita A, sintetizada no tempo de 120 min. Há picos de alta intensidade que representam a zeólita A, os seus principais picos são 12,30 e 8,70 Å. Existem picos da zeólita hidroxisodalita, onde seus principais picos são de 6,28 e 3,63 Å.



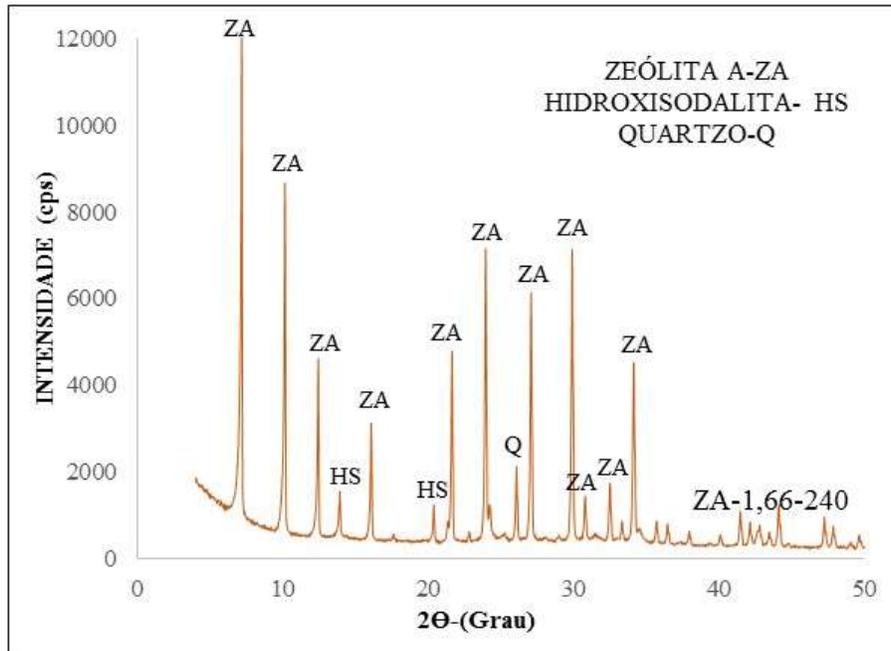
**Figura 36:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-120.

O DRX da zeólita A, no tempo de 180 min está representado na Figura 37, onde foi analisado através do Banco de Dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), constatando os seus principais picos característicos da Zeólita A são 12,30 e 8,70 Å e a presença de picos de baixa intensidade 3,63 e 6,28 Å.



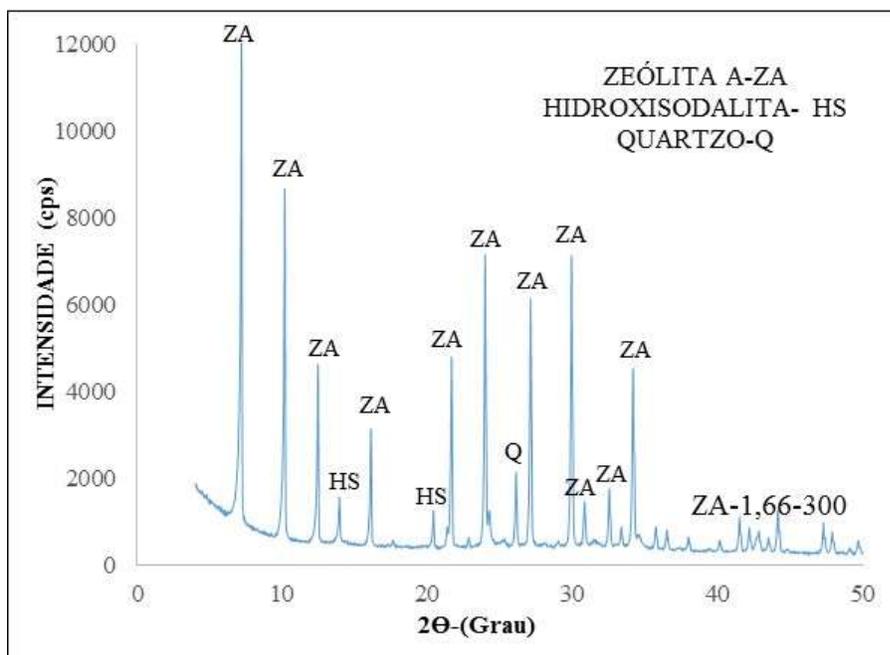
**Figura 37:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-180.

Na Figura 38 temos o difratograma da síntese no tempo de 240 min, a temperatura de 95°C. Constata-se a presença da zeólita A, com seus picos principais 12,30 e 8,70 Å e da Hidroxisodalita com os seus picos 6,28 e 3,63 Å. Neste caso zeólita A apresenta picos de alta intensidade e bem definidos.



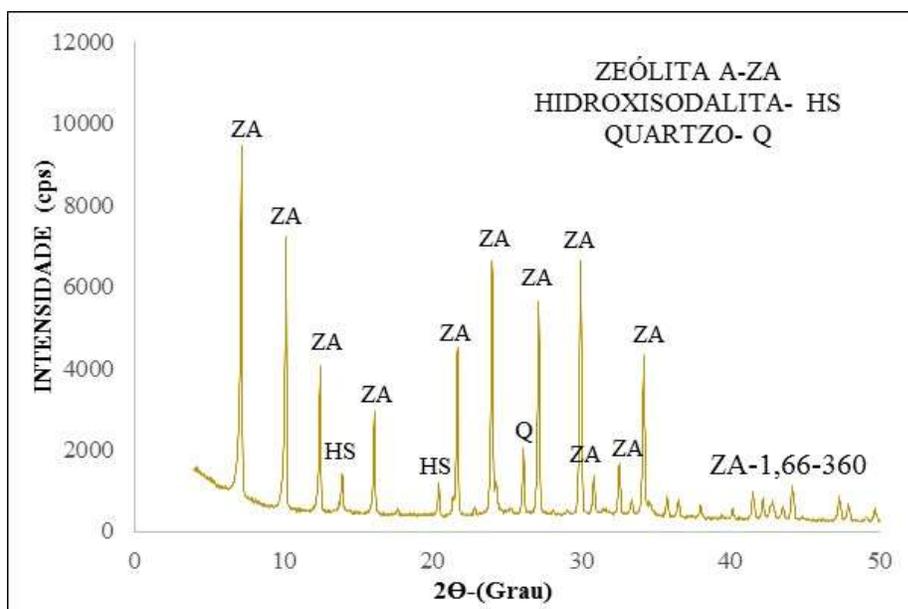
**Figura 38:** Difratograma de Raios-X do produto ZA-1,66-240.

A zeólita A sintetizada no tempo de 300 min está representada na Figura 39 onde observa-se os picos de 12,30 e 8,70 Å e da Hidroxisodalita com os seus picos 6,28 e 3,63 Å.



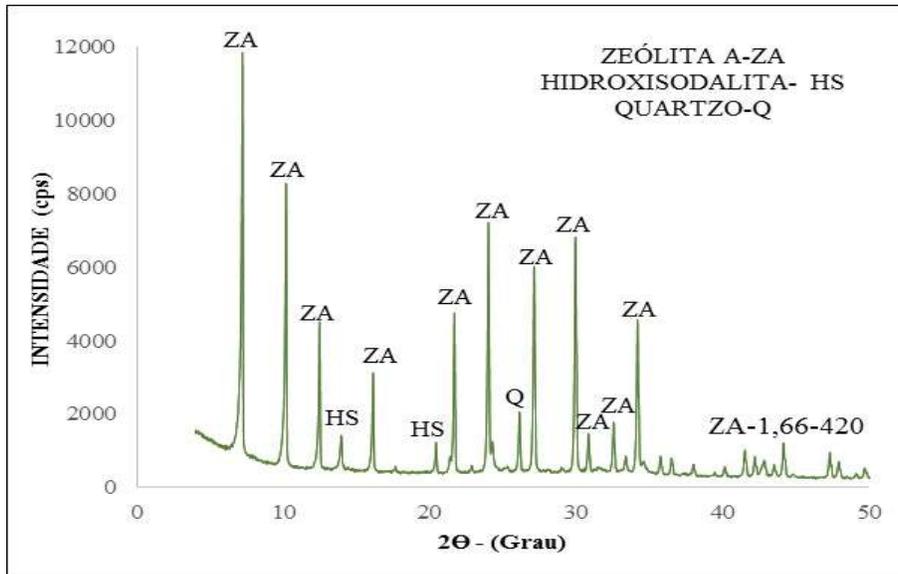
**Figura 39:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-300.

Na Figura 40 é mostrado o difratograma de raios-X da zeólita A, com o tempo de 360 min, na temperatura de 95°C, sendo os seus principais picos 12,30 e 8,70 Å e picos de baixa intensidade correspondente a zeólita Hidroxisodalita (6,28 e 3,63 Å).



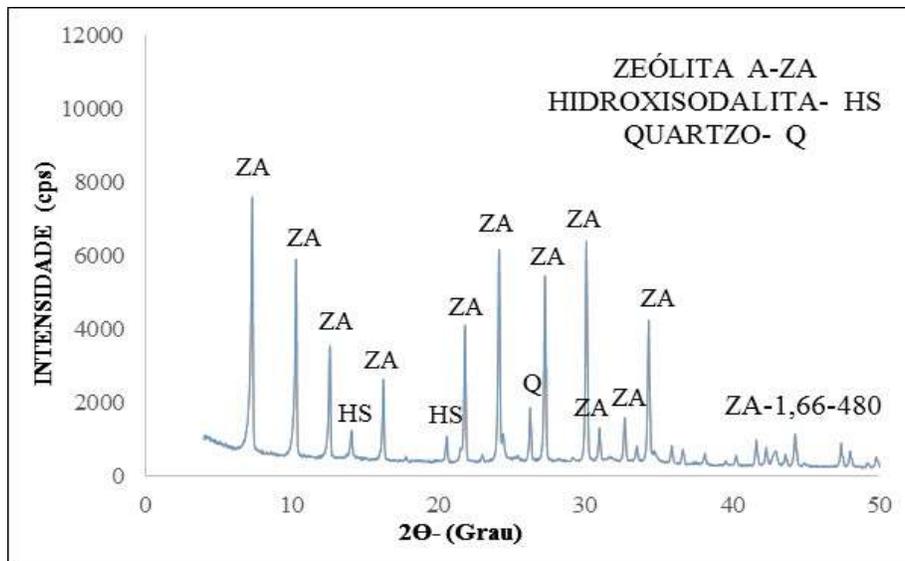
**Figura 40:** Difratoograma de raios-X do produto ZA-1,66-360.

Na Figura 41 está o difratograma de raios-X de um material zeolítico sintetizado no tempo de 420 min. Observa-se os picos característicos da zeólita A como fase predominante (12,27 e 8,68 Å) e picos de baixas concentrações de hidroxisodalita (3,63 e 6,28 Å).



**Figura 41:** Difratograma de raios-X do produto ZA-1,66-420.

A zeólita A sintetizada no tempo de 480 min está representada na Figura 42 onde observa-se os picos de 12,30 e 8,70 Å e da Hidroxisodalita com os seus picos 6,28 e 3,63 Å.

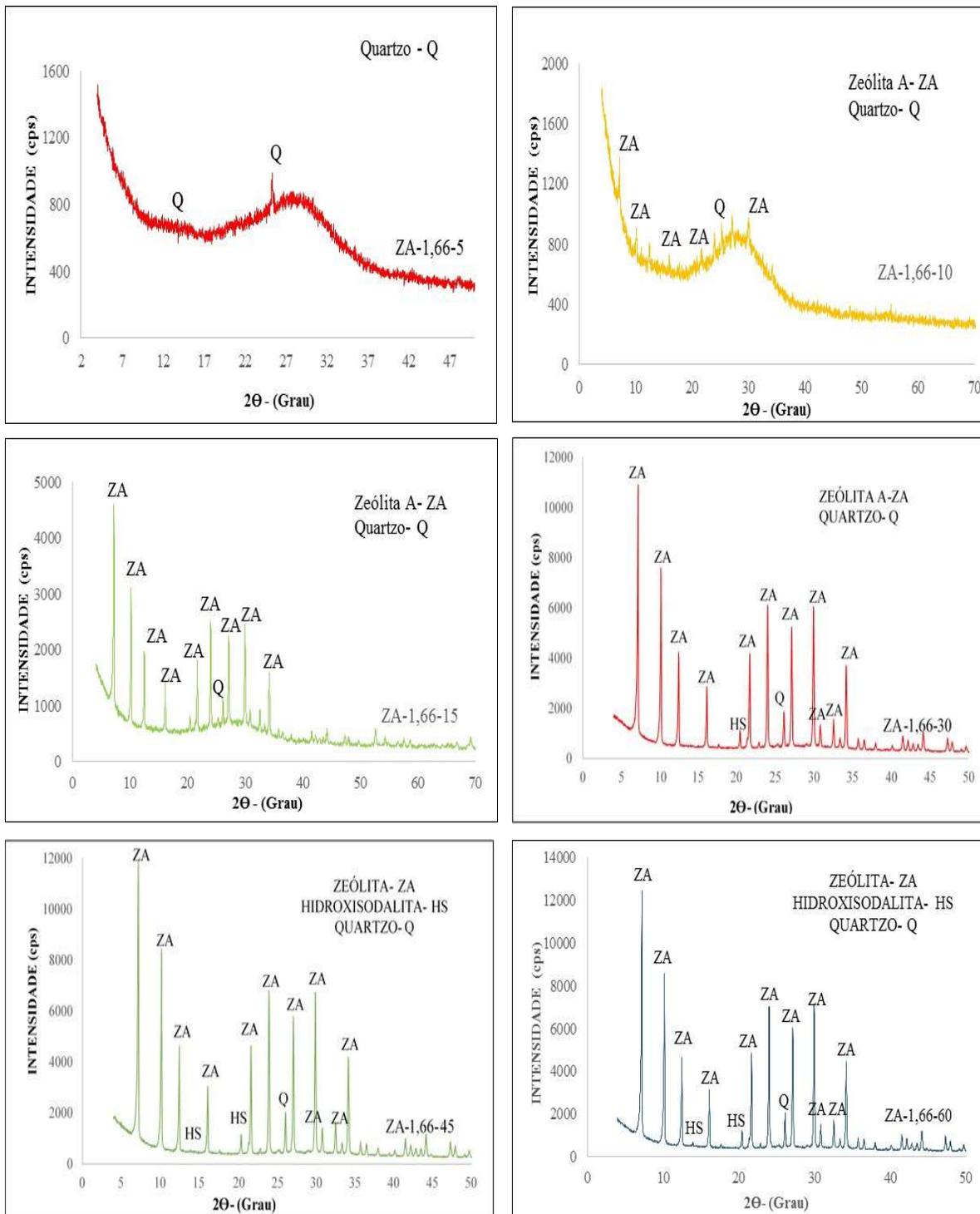


**Figura 42:** Difratograma de raios-X do produto ZA-1,66-480.

Observa-se a cinética de formação da zeólita A, através dos difratogramas de raios-X, durante o processo síntese dos tempos de 5 a 60 minutos (ZA-1,66-5 a ZA-1,66-60). No tempo de 5 minutos (ZA-1,66-5) o difratograma revê-la através de seu *background* elevado, a presença de material amorfo, ao longo do tempo de 10 minutos (ZA-1,66-10) temos a formação de alguns picos de baixos de zeólita A, aumentado ainda mais o tempo do processo em 15 minutos (ZA-1,66-15) os picos característicos de zeólita A ficam mais evidente porém o seu *background*, ainda um pouco elevado, indica a presença de material amorfo. Já no tempo de 30 minutos (ZA-1,66-30) há a presença de picos bem formados e de alta intensidade de zeólita A e presença de baixos picos da zeólita Hidroxisodalita. E nos tempos de 45 e 60 min (ZA-1,66-45 e ZA-1,66-60) temos a formação expressiva da zeólita A e da Hidroxisodalita como observa-se na Figura 43.

Nos produtos sintetizados nos tempos de 60 a 480 minutos (ZA-1,66-60 a ZA-1,66-480) apresentaram um baixo *background*, como foi verificado na zeólita sintetizada em sistema estático. Pode se explicar que no sistema dinâmico, a zeólita A apresenta-se com maior grau de ordem estrutural o que é confirmado através dos seus picos estreitos, bem definidos e de grandes intensidades. Este maior grau de ordem estrutural esta relacionado com a diminuição do material não reagido, o que pode ser confirmado através da análise do MEV.

Os autores Breck (1974), Barrer (1982) e Murrat *et al.* (1992) afirmam que quando a caulinita é calcinada na faixa de 500 a 900°C, para a síntese da zeólita A, a hidroxisodalita é produzida junto com a zeólita A, através da nucleação dos seus cristais que ocorrer ao longo do tempo de síntese da zeólita A. Na Figura 44 está os difratograma da síntese da zeólita A. Fazendo uma correlação entres os tempos de síntese de 60 a 480 minutos não existem nos difratogramas de raios-X, diferenças significativas.



**Figura 43:** Difratoograma de raios-X dos produtos ZA-1,66-5 a ZA-1,66-60.

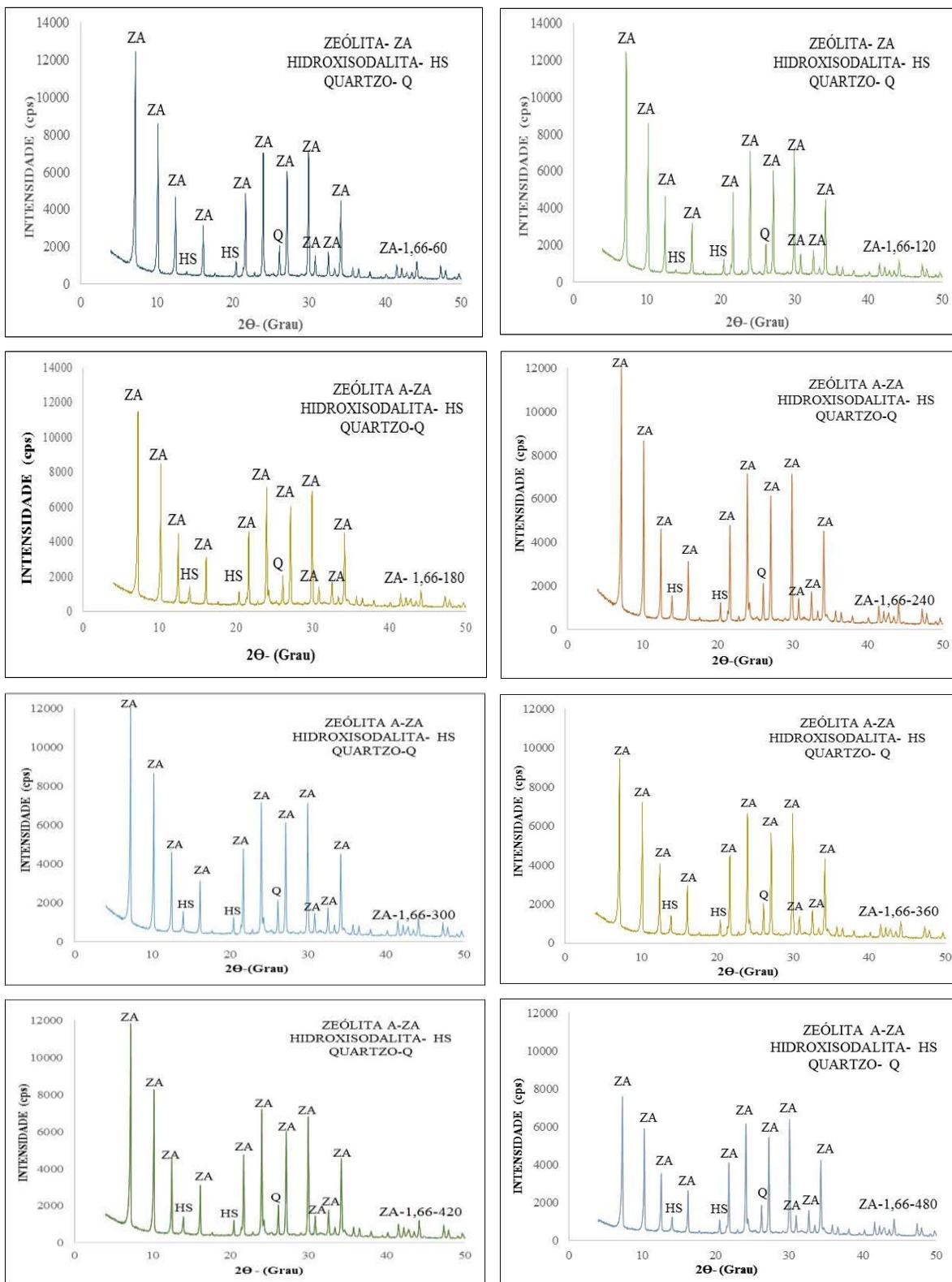


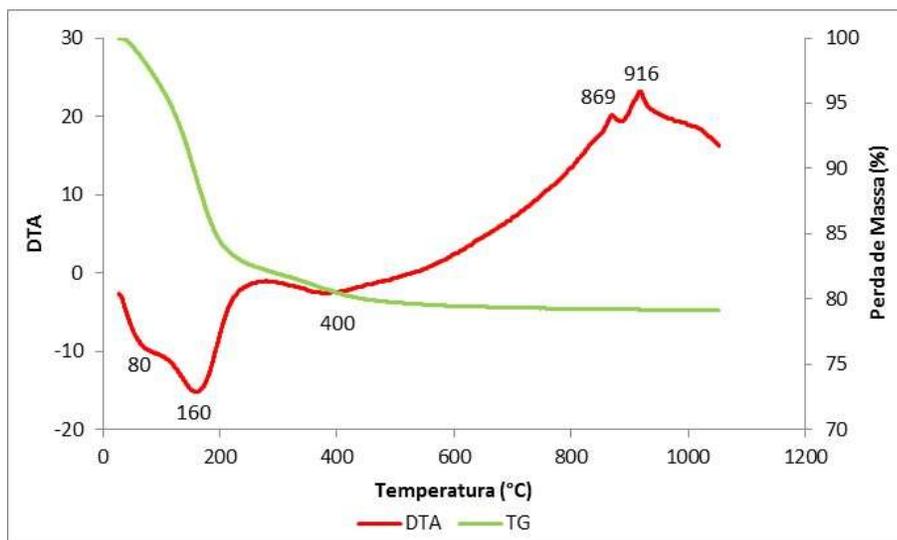
Figura 44: Difratoograma de raios-X dos produtos ZA-1,66-60 a ZA-1,66-480.

### 4.3.3 Dados da Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A

As Figuras 45, 46, 47 e 48 representam as análises térmicas diferencial e termogravimétricas dos produtos zeolíticos das amostras ZA-1,66-60, ZA-1,66-120, ZA-1,66-180 e ZA-1,66-240, obtidos na síntese em sistema dinâmico, nos tempos de 60, 120, 180 e 240 minutos, respectivamente. E os outros ATD e TG da síntese dinâmica encontram-se no anexo do trabalho.

Observa-se na Figura 45, dois picos endotérmicos nas temperaturas de 80°C e 160°C, que representam a eliminação da água estrutural, como observado por Rabo (1974), outro pico endotérmico próximo a 400°C, que corresponde a completa desidratação da zeólita A. Existem dois picos exotérmicos observados nas temperaturas de 869°C e 916°C, estudos atribuem essa transformação da zeólita A em outra fase mineralógica chamada Nefelina (MAIA *et al.* 2007).

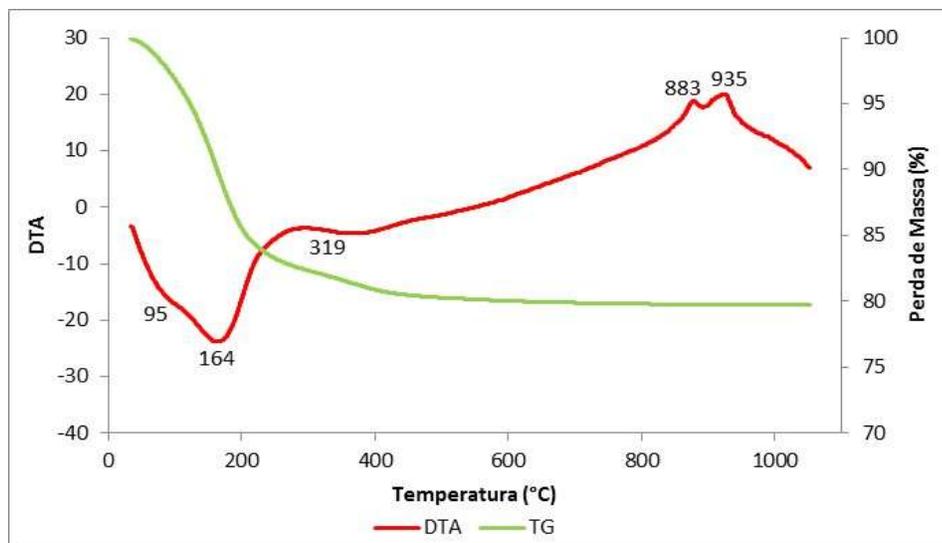
Na curva de TG da amostra ZA-1,66-60 a perda de massa total no aquecimento a 1050°C, atinge aproximadamente 20,38% da massa da amostra.



**Figura 45:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-60.

Na Figura 46 temos o gráfico da análise térmica diferencial da zeólita A sintetizada a 120 minutos, identifico-se dois picos endotérmicos, um a temperatura de 95°C e outro 164°C, estes picos estão relacionados com a eliminação da água estrutural. Há dois picos exotérmicos identificados na temperatura de 877°C e 924°C, devido à transformação da zeólita A em outras fases mineralógicas.

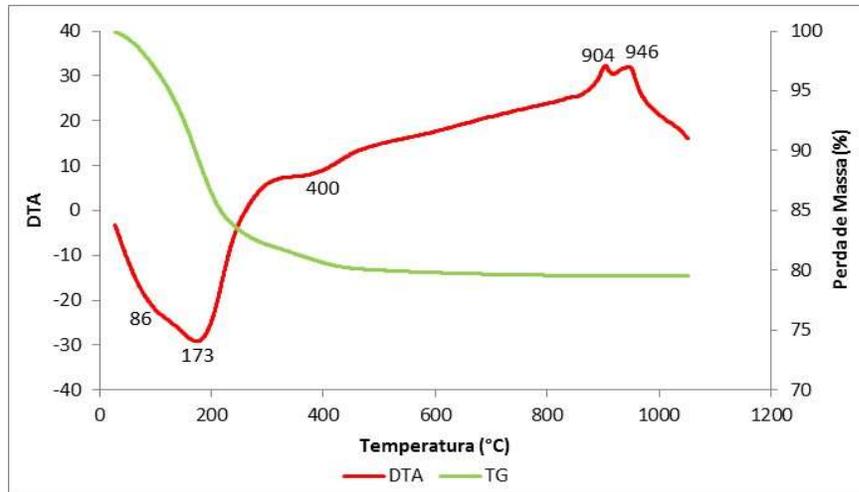
chamada de Nefelina. No TG do produto ZA-1,66-120, há a perda de massa total no aquecimento a 1050°C, atinge cerca de 20,38% de massa da amostra de 120 min.



**Figura 46:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-120.

As curvas de DTA/TG para a amostra ZA-1,66-180 (síntese no sistema dinâmico em 3 horas) são apresentadas na Figura 47. São observados dois picos endotérmicos nas temperaturas de 86°C e 173°C que representam a eliminação da água adsorvida. Outro pico endotérmico foi observado a temperatura de 400°C que corresponde a desidratação da zeólita A. Dois picos exotérmicos também são observados a 904°C e 946°C devido à transformação da zeólita A em Nefelina.

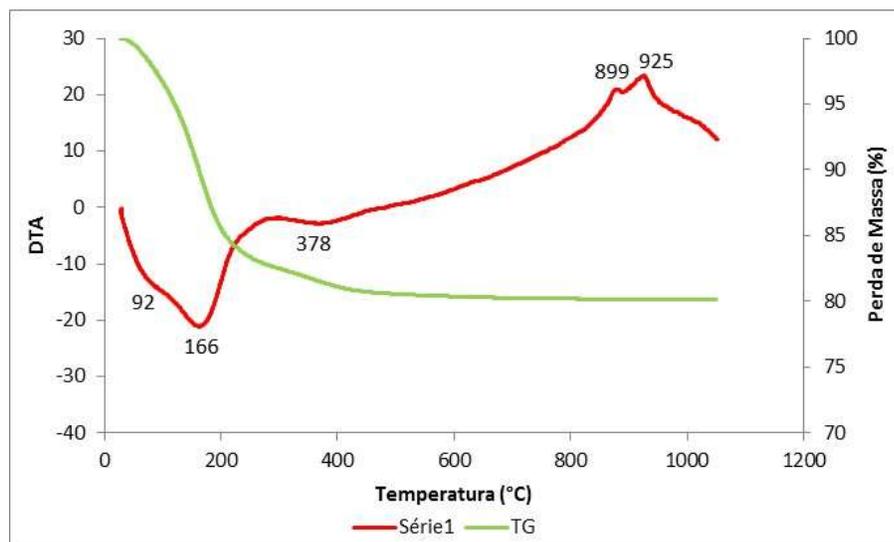
Na curva de TG observa-se a perda da massa total no aquecimento da zeólita A, a 1050°C atinge cerca de 20,46 % de massa da amostra de 180 min.



**Figura 47:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-180.

Observa-se na Figura 48, dois picos endotérmicos nas temperaturas de 92°C e 166°C, que representam a eliminação da água estrutural com um pico endotérmico a temperatura de 378°C. Existem dois picos exotérmicos observados nas temperaturas de 899°C e 925°C.

Na curva de TG da amostra ZA-1,66-240 à perda de massa total no aquecimento a 1050°C, atinge aproximadamente 19,88% da massa da amostra.



**Figura 48:** Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Zeólita A do produto ZA-1,66-240.

Resumidamente temos na Tabela 9, as análises térmicas diferenciais e termogravimétricas dos produtos sintetizados em sistema dinâmico, ZA-1,66-60; ZA-1,66-120; ZA-1,66-180 e ZA-1,66-240; com seus principais picos endotérmicos e exotérmicos de transformações de fases e a perda de massa por aquecimento, respectivamente.

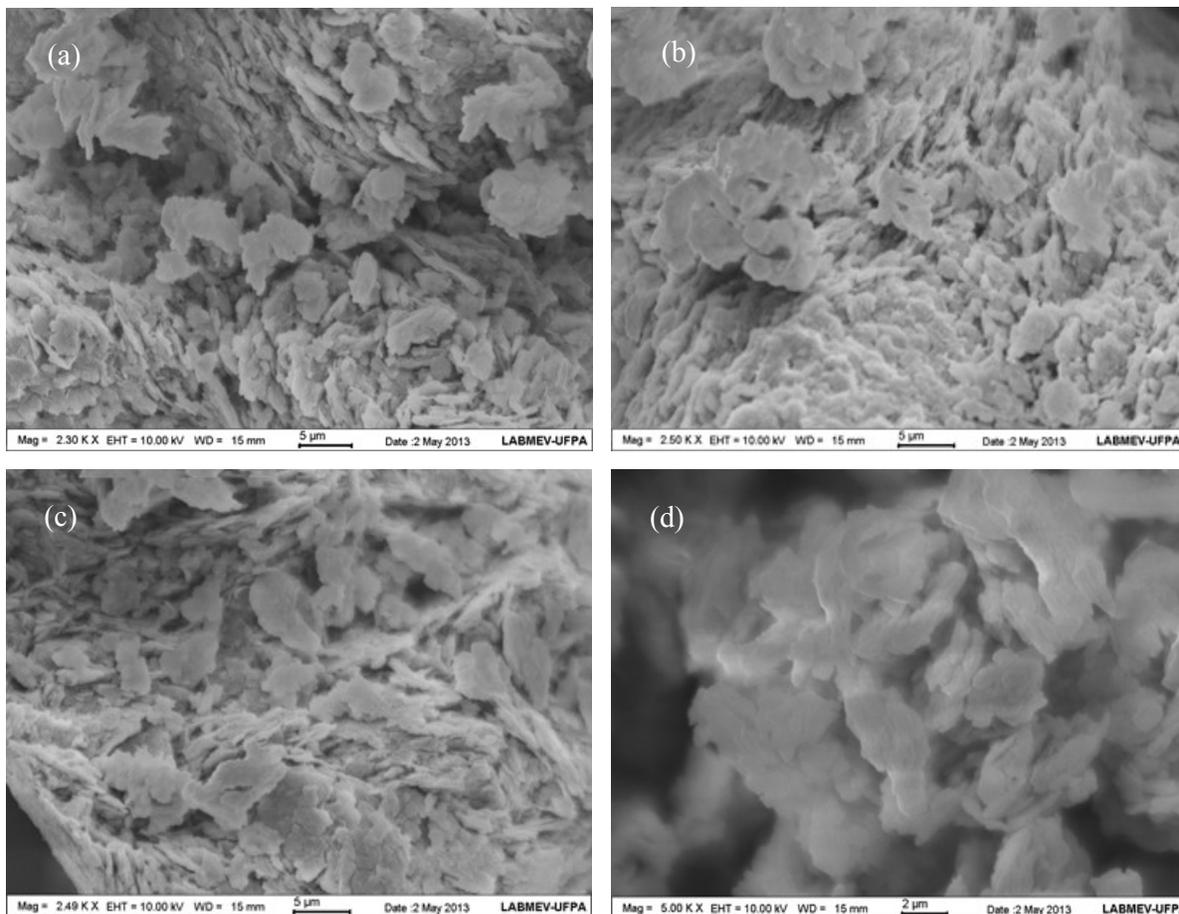
**Tabela 9:** Análises do ATD/TG do Sistema Dinâmico da Zeólita A.

Produtos	Picos Endotérmicos (°C)	Picos Exotérmicos (°C)	Perda de Massa (%)
ZA-1,66-60	T <sub>1</sub> =80 T <sub>2</sub> =160 T <sub>3</sub> =400	T <sub>1</sub> =869 T <sub>2</sub> =916	20,38
ZA-1,66-120	T <sub>1</sub> =95 T <sub>2</sub> =164 T <sub>3</sub> =319	T <sub>1</sub> =883 T <sub>2</sub> =935	20,38
ZA-1,66-180	T <sub>1</sub> =86 T <sub>2</sub> =173 T <sub>3</sub> =400	T <sub>1</sub> =904 T <sub>2</sub> =946	20,46
ZA-1,66-240	T <sub>1</sub> =92 T <sub>2</sub> =166 T <sub>3</sub> =378	T <sub>1</sub> =899 T <sub>2</sub> =925	19,88

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita A

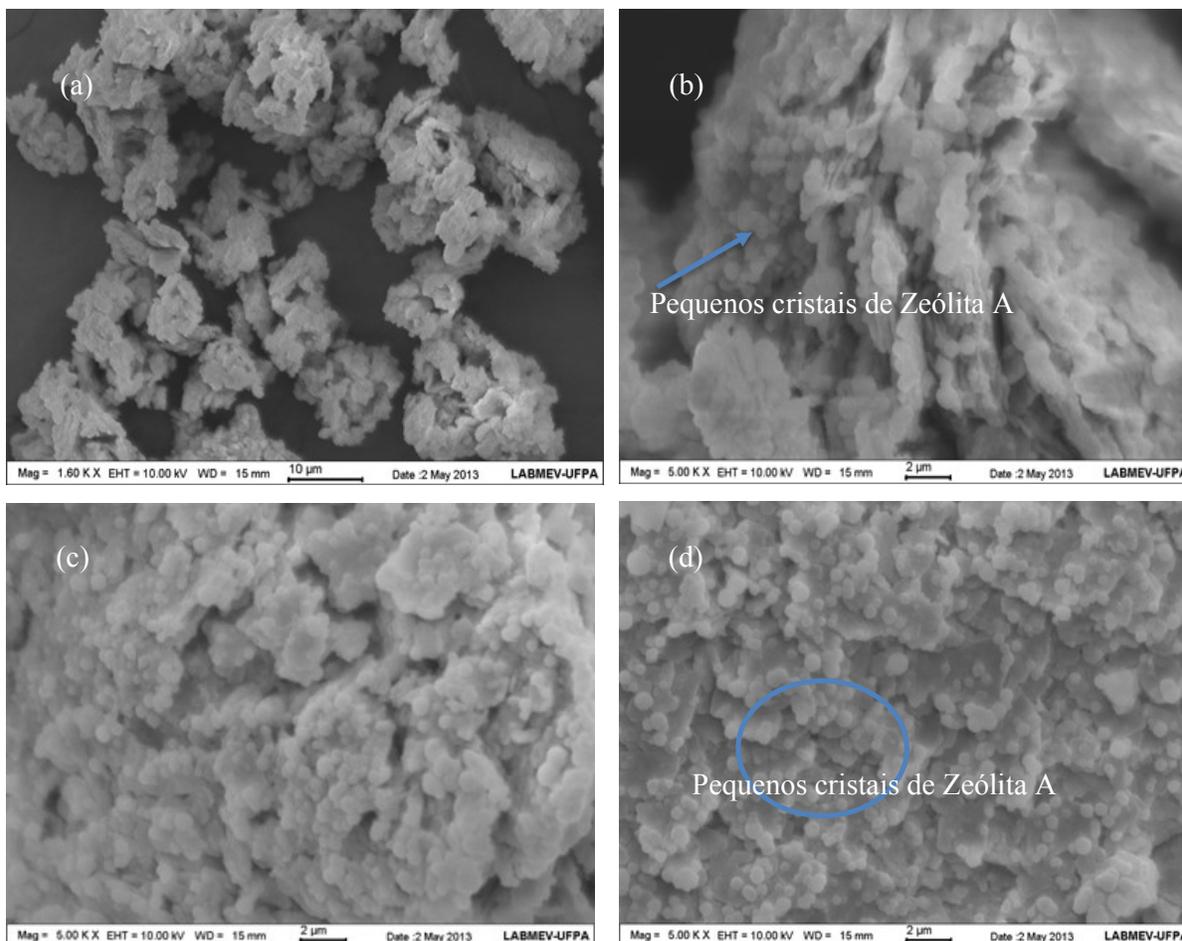
Nas Figuras 49 a 50 estão as micrografias dos produtos da síntese em sistema dinâmico, ZA-1,66-5 até ZA-1,66-120 dos tempos de 5 até 120 min respectivamente. Inicialmente nas Figuras 71 e 72, para o produto de síntese em 5 e 10 min, respectivamente, as imagens mostram material não cristalino, que ainda não reagiu na síntese (metacaulim), como podemos comprovar na difração de raios-X.

A formação desse material não cristalino possivelmente corresponde a uma fase intermediária, conforme descrita por Breck (1974). Segundo esse autor, quando a síntese zeolítica ocorre a partir de material cristalino, primeiramente há formação de um material com estrutura desorganizada, para depois haver a cristalização da zeólita como podemos observar nas Figuras 49 (a, b, c e d).



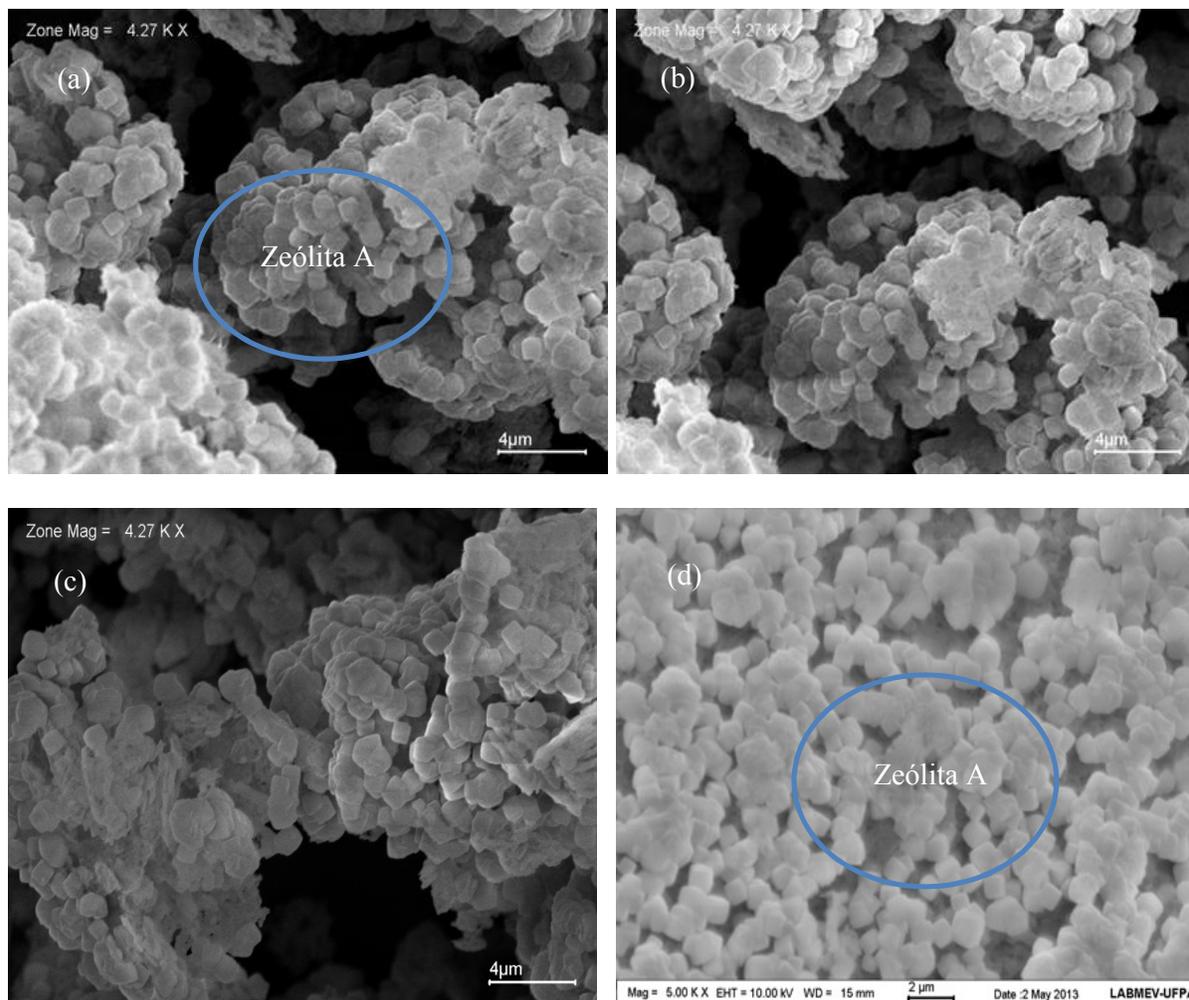
**Figura 49:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-5.

Com o aumento do tempo de síntese para 10 minutos, temos o produto formado ZA-1,66-10, observa-se também a presença bem expressiva de material não cristalino que ainda na reagiu ao processo de síntese nas Figuras 50 (a e b) de formato pseudo-hexagonal, típico de morfologia da metacaulinita; tem-se a formação de pequenos cristais cúbicos, ainda em crescimento, que são da zeólita A, como mostram as Figuras 50 (c e d).



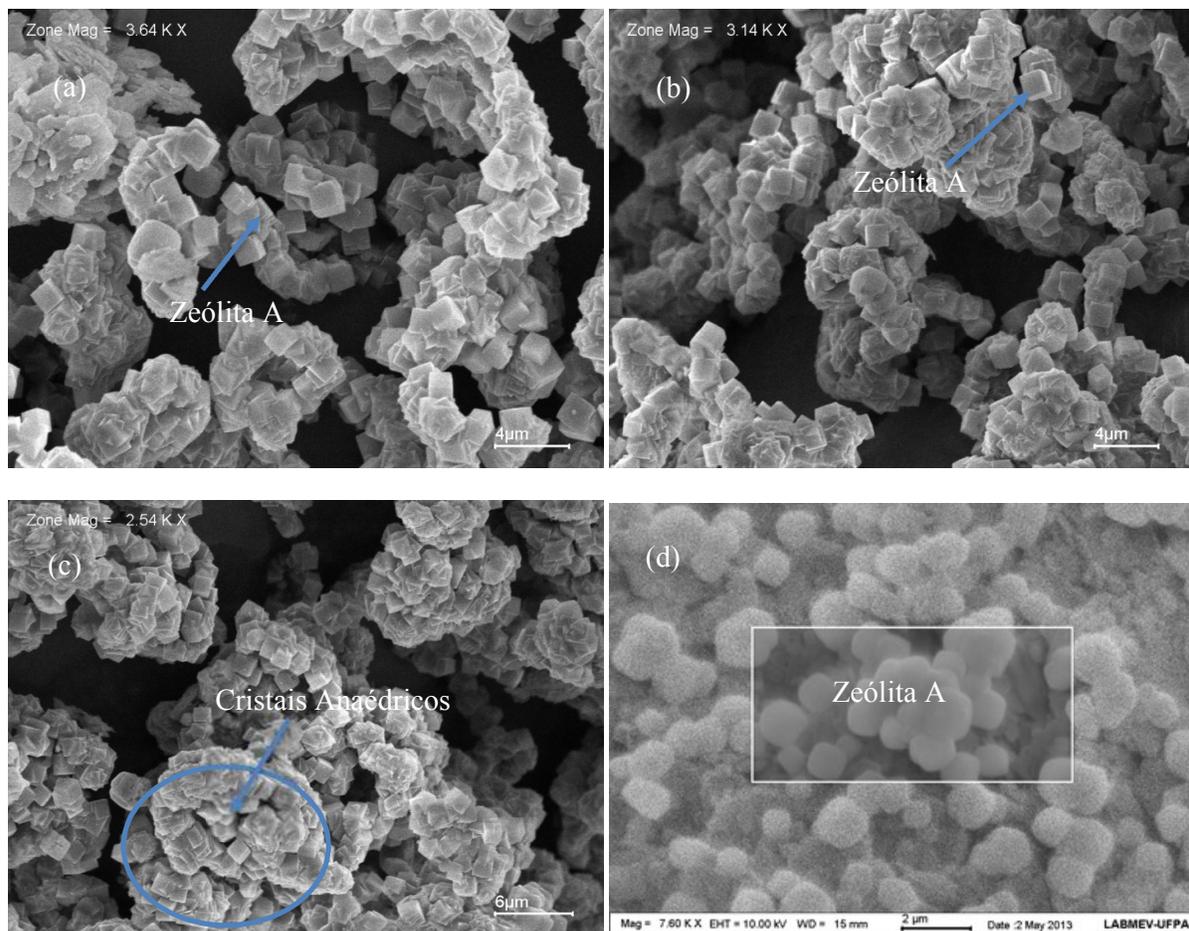
**Figura 50:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-10.

Observa-se que no processo de 15 minutos, o produto ZA-1,66-15, apresenta em suas micrografias os pequenos cristais de zeólita A ainda em formação (Figura 51 a, b e d) a presença de material que não reagiu ao processo de síntese (metacaulinita) (Figura c), isto pode ser comprovada através da difração de raios-X, onde existem picos de zeólita A e um *background* elevado que é uma característica de material não cristalino.



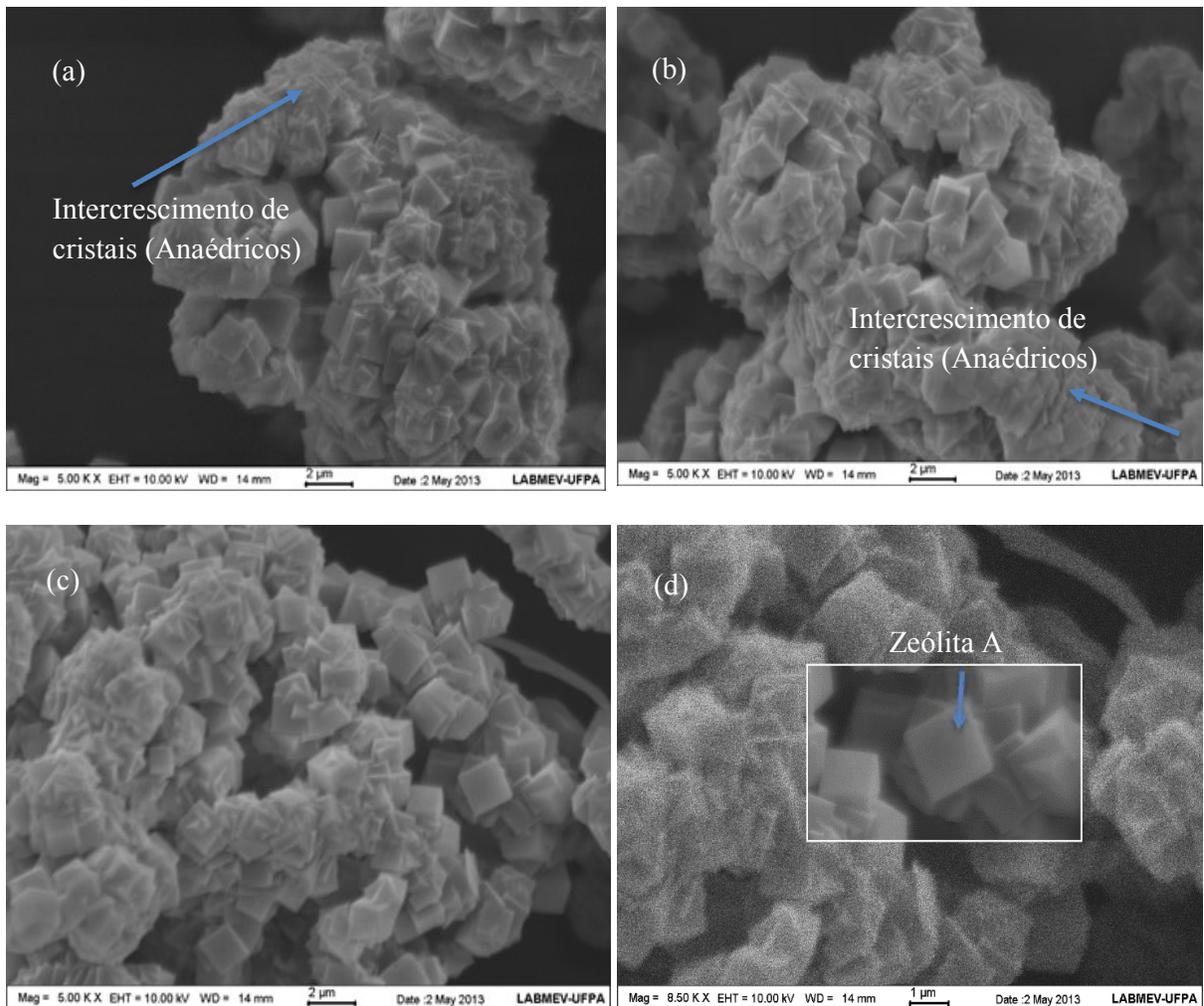
**Figura 51:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-15.

Nas Figuras 52 (a), (b), (c) e (d) apresenta-se as micrografias de uma zeólita A pura (amostra ZA-1,66-30) sintetizado em 30 minutos no modo dinâmico na qual foram encontrados cristais cúbicos bem formados, de morfologia típica da zeólita A e cristais aglomerados desta fase. Ressalta-se a ausência de esferas de hidroxisodalita, confirmando assim a pureza desse produto. Os cristais cúbicos da zeólita A identificados na síntese são similares aos trabalhos de Breck (1974), Maia *et al.* (2007) sintetizados em sistema estático e Rigo *et al.* (2009) em sistema dinâmico.



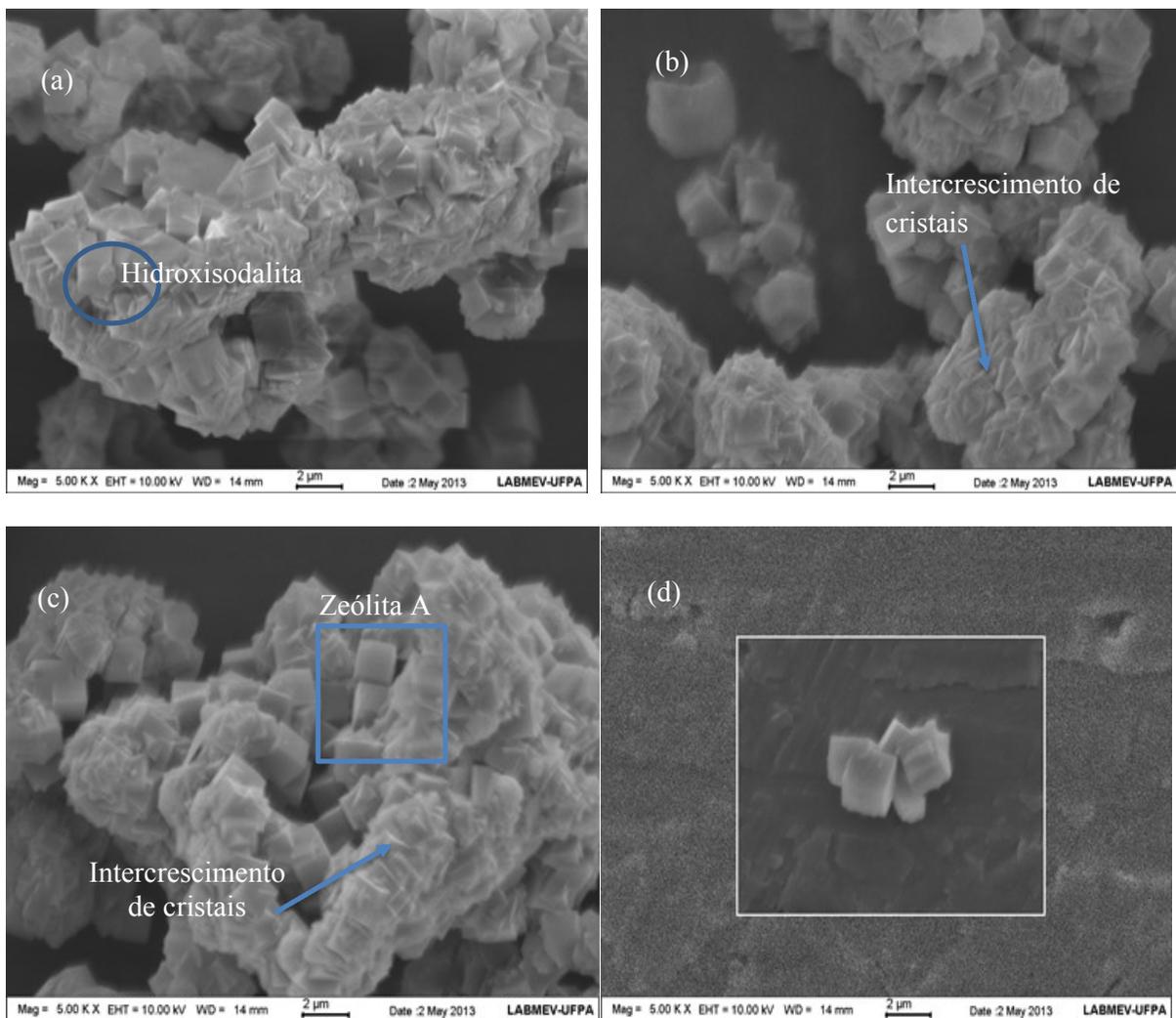
**Figura 52:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-30.

Na Figura 53 (a), (b), (c) e (d) temos o produto ZA-1,66-45 da síntese da zeólita A, em sistema de agitação. Encontram-se as morfologias da zeólita A, com os cristais cúbicos, alguns ainda em fase de intercrescimento como se observa-se na Figura 53 (a) e (b). Temos na Figura 53 (c) a presença de cristais cúbicos de zeólita A e algumas esferas da zeólita Hidroxisodalita. Na Figura 53 (d) fica evidente a morfologia cúbica da zeólita A no processo dinâmico.



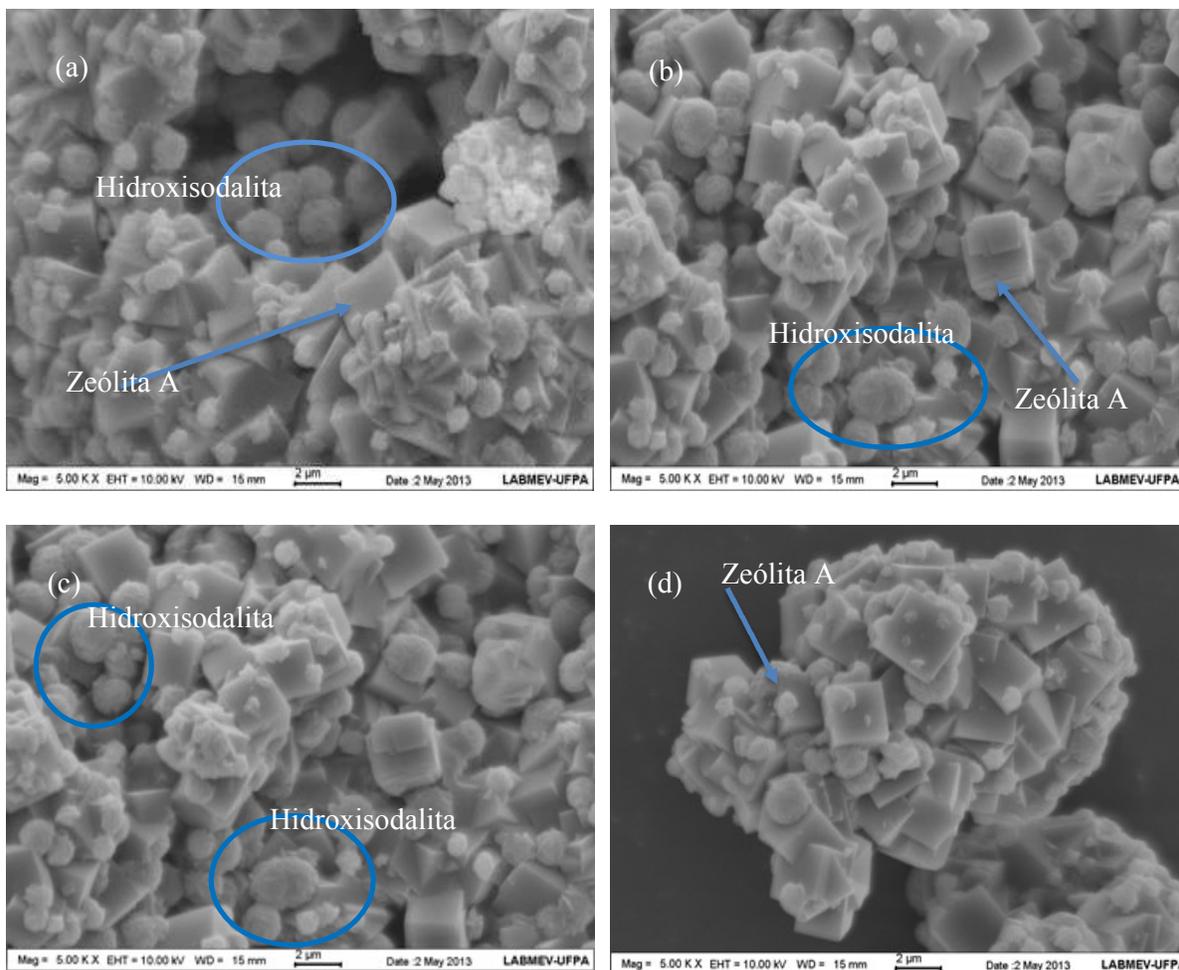
**Figura 53:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-45.

Na micrografia da Figura 54 (a) temos o produto ZA-1,66-60 intercrescimento dos cristais cúbicos da zeólita A evidenciado pela seta, há também a presença de zeólita Hidroxisodalita que está circulada na Figura 54 (a). Observa-se na Figura (b), (c) e (d) os cristais de morfologia cúbica característico da zeólita A.



**Figura 54:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-60.

As micrografias do produto ZA-1,66-120 apresentados na Figuras 55 (a), (b), (c) e (d), observa-se os cristais cúbicos grandes e pequenos da zeólita A, bem evidentes, há bastante cristais de morfologia esférica que são característicos da zeólita Hidroxisodalita. Na Figura 55 (c) e (d) observa-se os cristais cúbicos envolvidos por cristais esféricos.



**Figura 55:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-120.

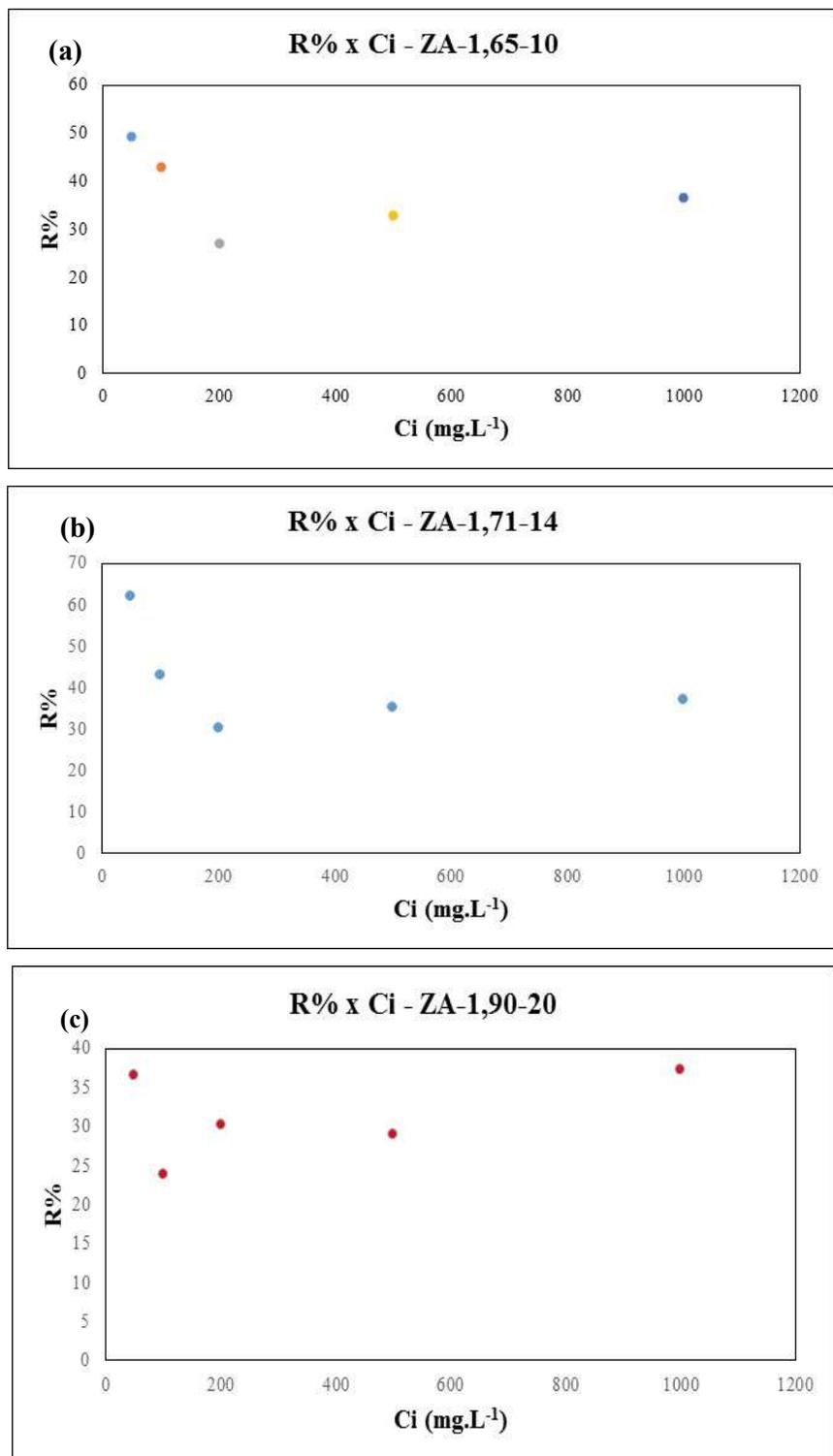
Observa-se nos tempos de 180 a 480 minutos as micrografias da síntese do processo dinâmico, onde nota-se que a morfologia da zeólita A fica bem definido, mostrando os cristais cúbicos característicos da mesma e a formação da hidroxisodalita com sua morfologia esférica. Essas imagens são similares às encontradas por Gualtieri *et al.* (1997). Porém cristais característicos da zeólita A são observados a 80°C e em 110°C. A fase Hidroxisodalita é uma fase mais estável que a fase A, segundo Petkowicz *et al.* (2005) o emprego da síntese usando o método de fusão alcalina em tempos iniciais obtêm-se a fase A e em tempos maiores a (3 – 24 h) se obtêm a fase sodalita, isto está de acordo com a Regra de Ostwald das transformações sucessivas (Giannetto, 2000) como podemos observar nas micrografias dos tempos de 180 a 480 minutos que se encontram no anexo do trabalho.

#### 4.4 Ensaios de Adsorção de $\text{Cu}^{+2}$ na Zeólita A

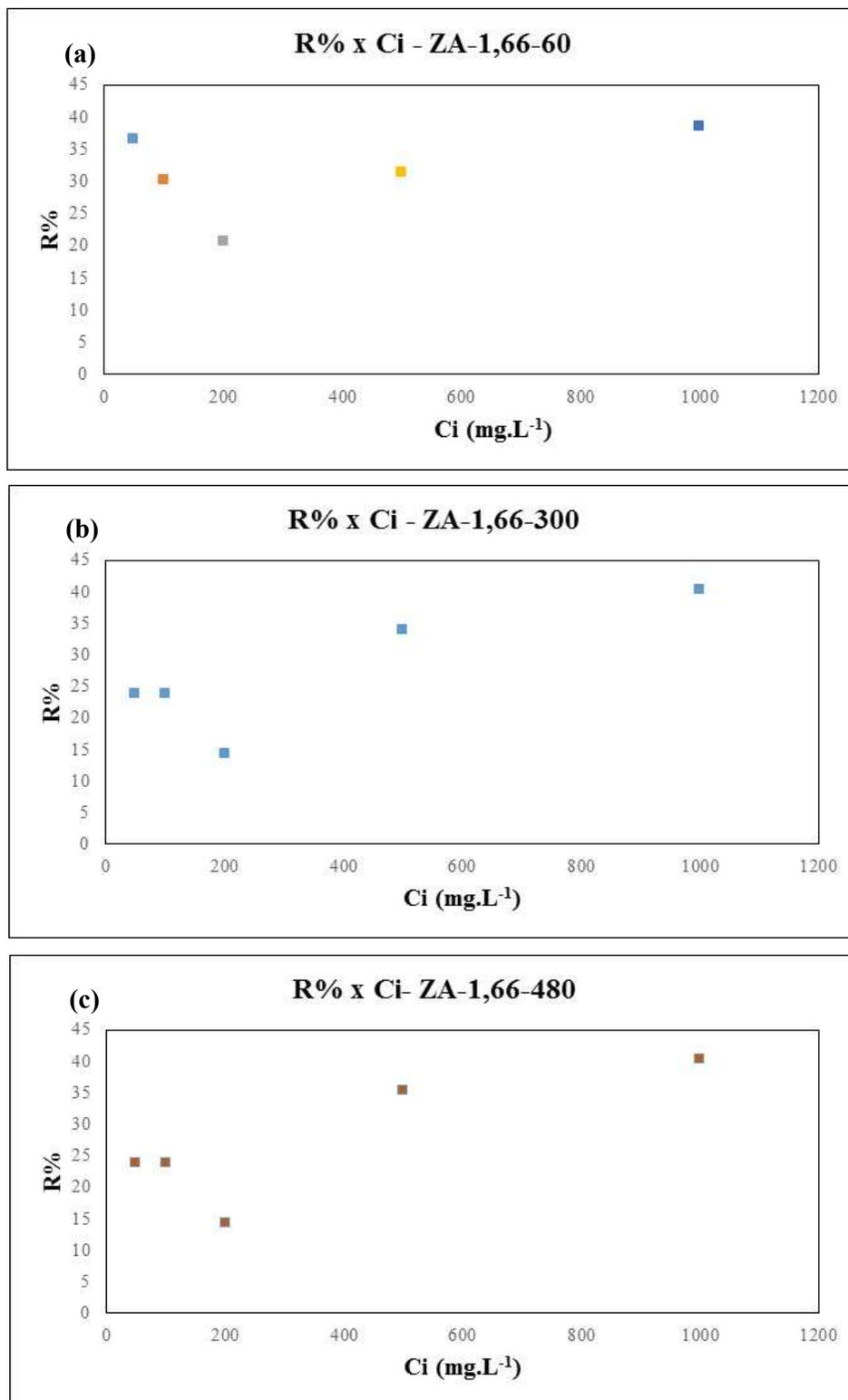
Segundo Maia (2011), zeólita A sintetizada do resíduo proveniente do caulim do Capim, possui uma eficiência na remoção de metais pesados. Este material apresenta uma alta capacidade de adsorção para vários íons ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ), principalmente nas concentrações iniciais de 50 e 100 mg/L. Como podemos observar nos gráficos da eficiência de remoção pela concentração inicial ( $R\% \times C_i$ ) do metal pesado ( $\text{Cu}^{+2}$ ), como mostram as Figuras 56 (a, b e c) e 57 (a, b e c) relacionadas nos gráficos das amostras do processo de síntese da zeólita A utilizando as metodologias estática de síntese (ZA-1,65-10, ZA-1,71-14 e ZA-1,90-20) e o dinâmico de síntese (ZA-1,66-60, ZA-1,66-300 e ZA-1,66-480). Em concentrações de 200 e 300 mg/L verificou-se que a porcentagem de adsorção foi maior para o  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , para as fases NaA preparadas com este resíduo (Maia, 2011). No entanto, Hui *et al.* (2005) verificaram que a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  em zeólita A foi maior na concentração inicial de 50 mg/L, para altas concentrações (100, 200 e 300 mg/L) a adsorção foi mais efetiva somente para os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Nibou *et al.* (2010) verificaram na adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  pela zeólita A, que com o aumento da concentração desse metal a capacidade de adsorção tende a diminuir. Rocha Junior (2011) também observou essa diminuição na capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em uma mistura de zeólitas sintéticas (analcima e pectolita) com o aumento da concentração desse metal na solução inicial.

Assim, verifica-se que em um mesmo adsorvente; obtido por processos diferentes de síntese, apresenta diferenças de poder de adsorção para dado adsorbato; fato observado nos resultados obtidos durante sua aplicação. Ressalta-se que as diferenças observadas são pequenas e não comprometem a escolha deste material. Assim os resultados mostram, que a zeólita A produzida em ambos os processos são excelentes adsorventes na remoção de mistura de metais pesados em águas residuais.

De acordo com a resolução Conama n° 357 (BRASIL, 2005), os efluentes industriais contendo Cu só poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de 1,0 ppm para o Cu, o que torna a aplicação do material zeolítico neste trabalho bastante promissor; haja vista que, os resultados das adsorções obtidos nos experimentos demonstram, que para os processos de adsorção, é possível a remoção deste cátion, considerando uma faixa de concentração até 400 ppm para o metal no efluente industrial.



**Figura 56:** Gráfico da eficiência de remoção metal pesado ( $\text{Cu}^{+2}$ ) em zeólita A sintetizada em Processo Estático.



**Figura 57:** Gráfico da eficiência de remoção dos metal pesado ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em zeólita A sintetizada em Processo Dinâmico.

#### 4.4.1 Ajuste dos Dados Experimentais das Isothermas de Langmuir e Freundlich

Os valores obtidos para os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich, assim como os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de cada modelo associado a adsorção do metal cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) são apresentados na Tabela 10. A partir dos valores de  $R^2$ , pode-se observar que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais do processo de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em zeólita A.

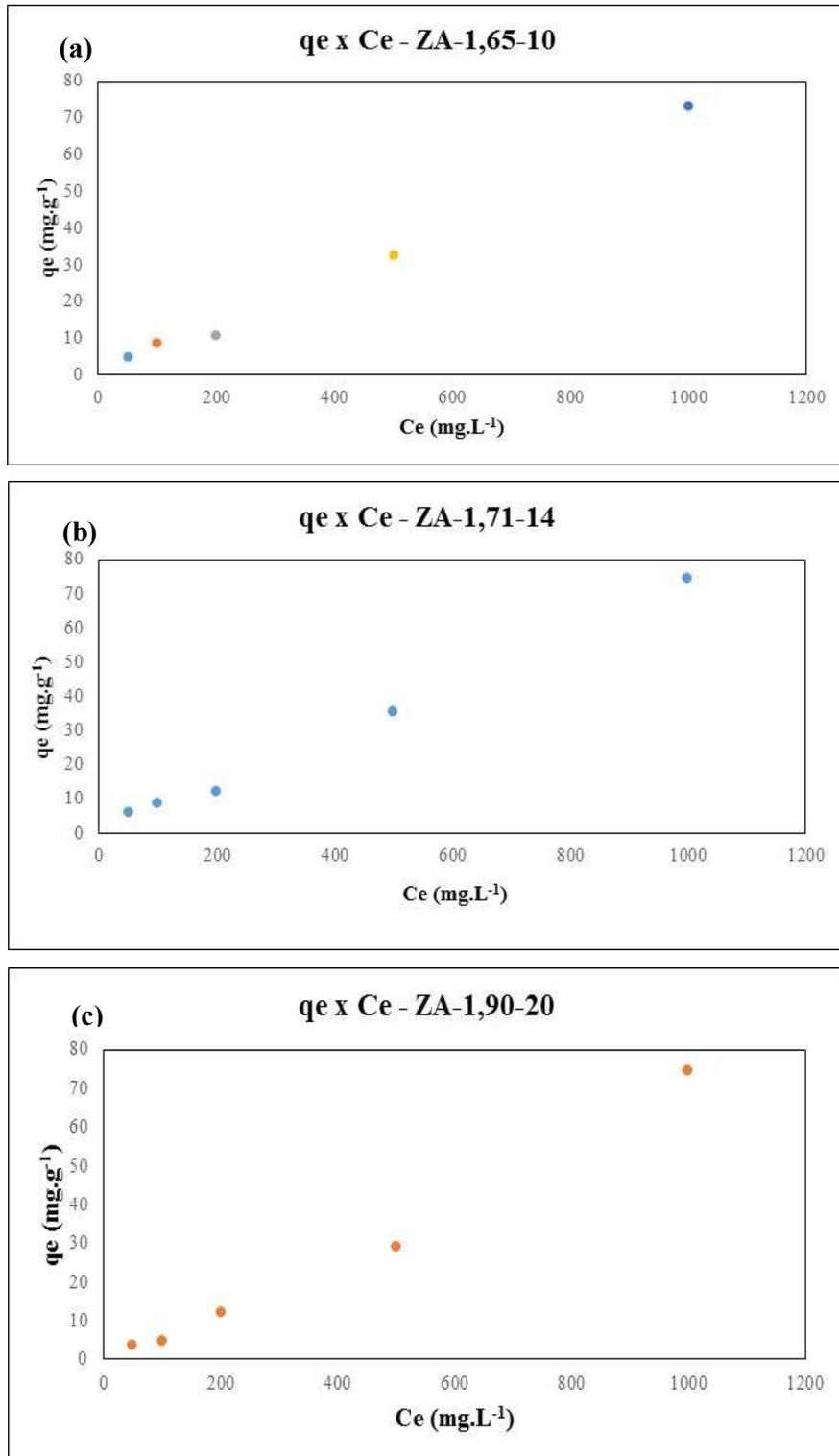
Nota-se também um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais apresentando valores de  $R^2$  maiores que 0,90, valores considerado dentro dos limites de confiabilidade de um ajuste de dados experimentais (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998 e HUI *et al.* 2005).

**Tabela 10:** Parâmetros Matemáticos dos Modelos de Langmuir e Freundlich

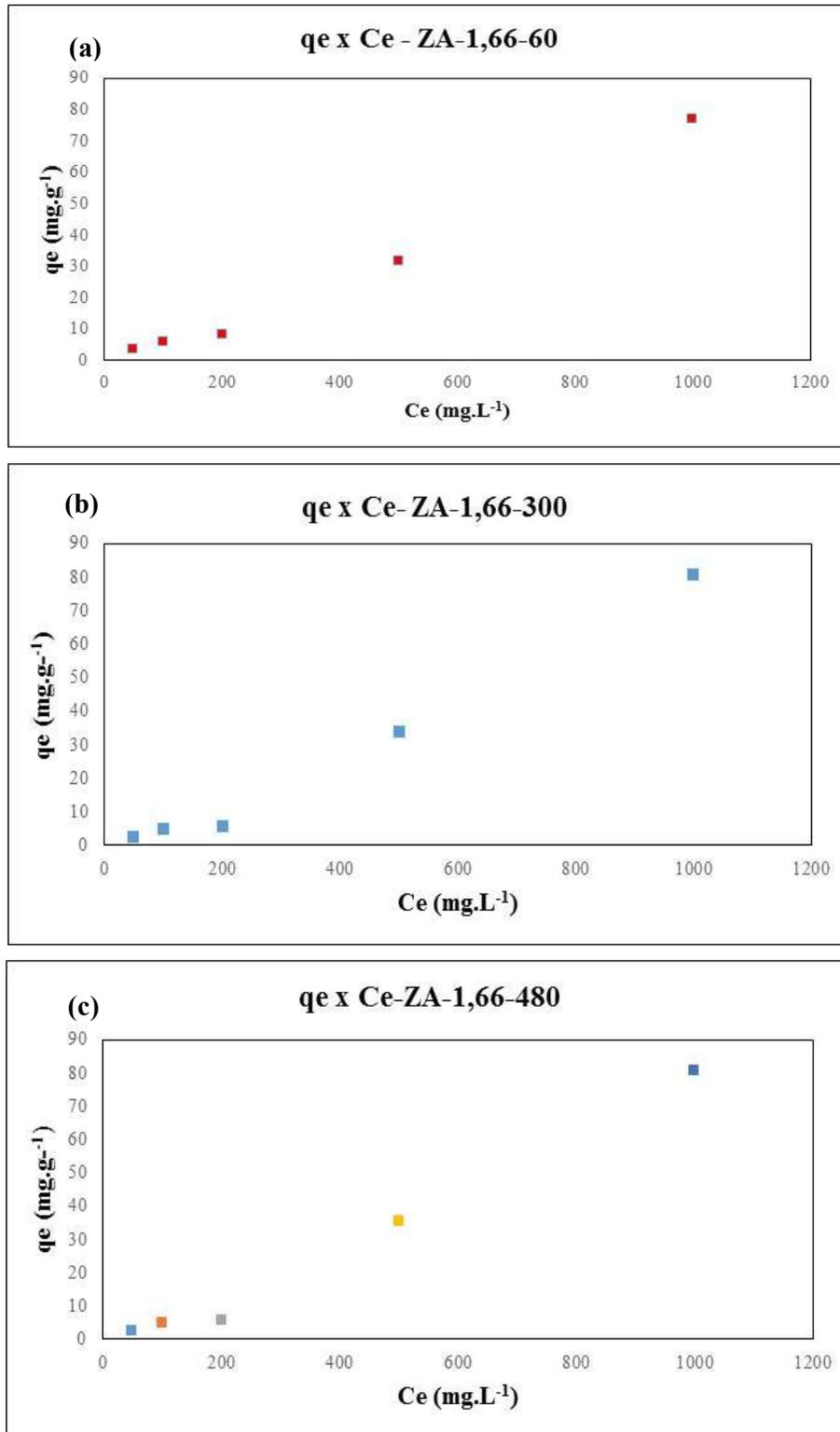
Processos	Adsorvente/Absorbato	Langmuir			Freundlich		
		qm(mg/g)	K(L/g)	$R^2$	K(mg/g)	n(g/L)	$R^2$
Estático	ZA-1,65-10/ $\text{Cu}^{+2}$	4,6214	0,0280	0,9644	0,7369	1,1533	0,998
Estático	ZA-1,71-14/ $\text{Cu}^{+2}$	2,5871	0,0380	0,8502	0,5147	1,2705	0,9935
Estático	ZA-1,90-20/ $\text{Cu}^{+2}$	2,6846	0,0248	0,9924	0,9567	1,1235	1
Dinâmico	ZA-1,66-60/ $\text{Cu}^{+2}$	15,5600	0,0098	0,9907	0,8323	1,2905	1
Dinâmico	ZA-1,66-300/ $\text{Cu}^{+2}$	15,6950	0,0115	0,999	0,7144	1,4462	0,994
Dinâmico	ZA-1,66-480/ $\text{Cu}^{+2}$	15,7240	0,0108	0,999	0,7083	1,4487	0,9994

A representação gráfica da quantidade adsorvida no equilíbrio (por unidade de massa de adsorvente) pela concentração de equilíbrio ( $q_e \times C_e$ ), dos processos de adsorção da síntese estática e dinâmica da zeólita A, podem ser visualizados nas Figuras 58 (a, b e c) e 59 (a, b e c). os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich podem ser visualizados nas Figuras 60 (a, b e c) e 61 (a, b e c) respectivamente. Tais isothermas denotam características semelhantes à isoterma do tipo I, típica de adsorventes microporosos (IUPAC, 1985 e MCCABE *et al.* 1993).

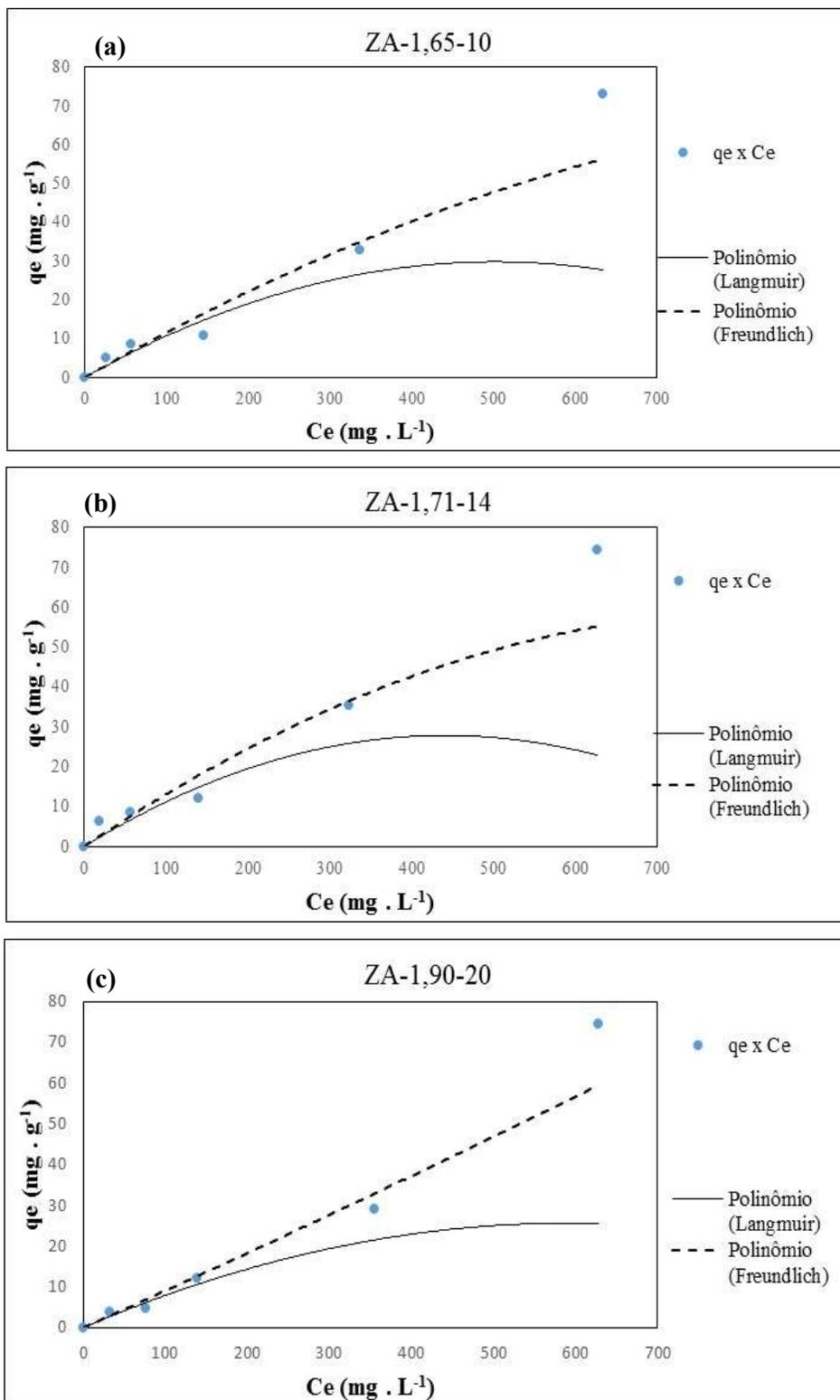
A alta seletividade do  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser explicada através do mecanismo envolvido nesta adsorção baseada na precipitação do hidróxido do metal, na superfície da zeólita A e no interior da parede de seus poros (op cit). Já que pelos dados da seletividade do raio de hidratação do  $\text{Cu}^{2+}$  e energia livre de hidratação, em que o metal com valor alto para esta variável deveria permanecer em solução, ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mostrados por SEMMENS e SEYFARTH (1978).



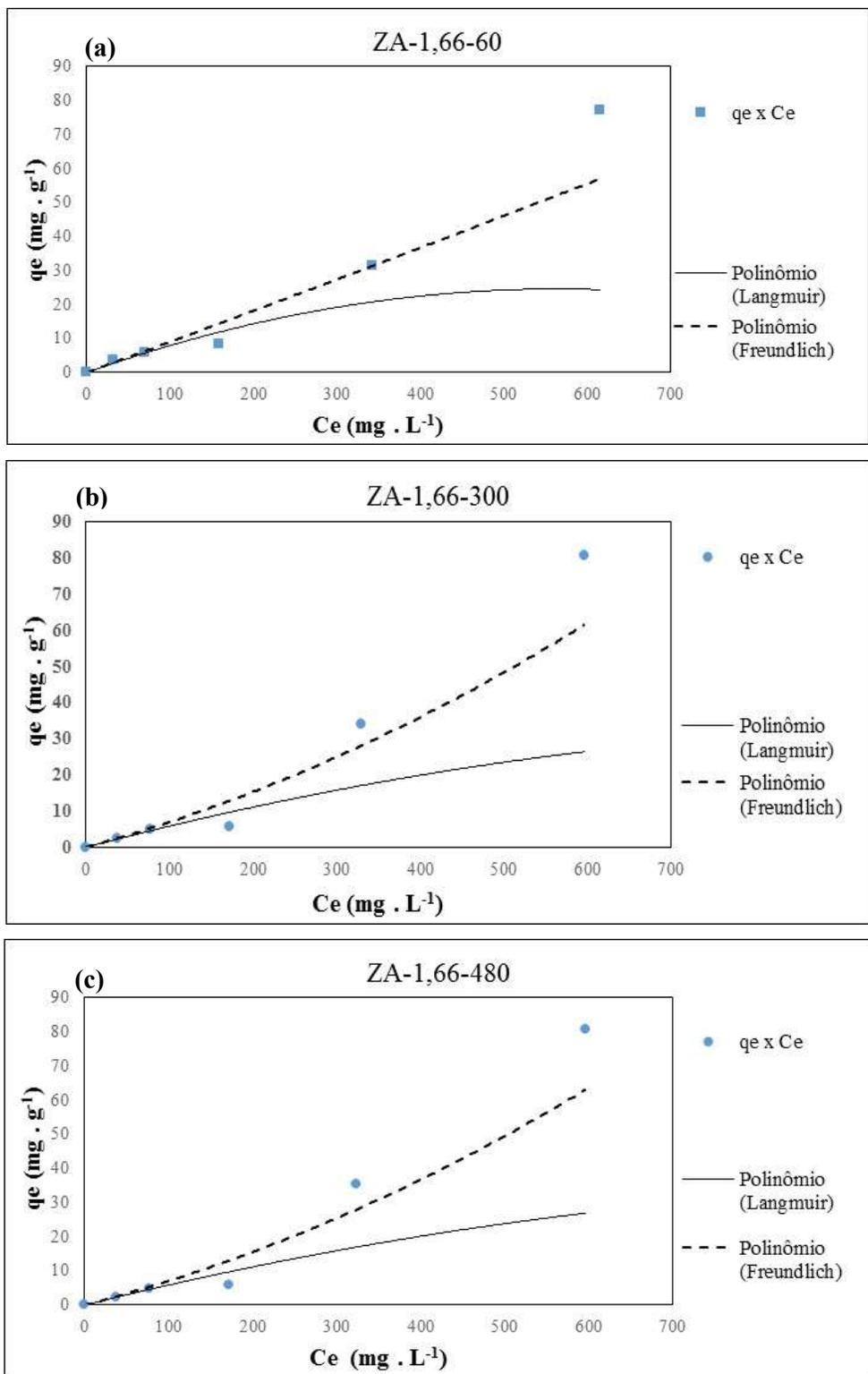
**Figura 58:** Curva de equilíbrio do  $\text{Cu}^{2+}$  após o processo de adsorção em zeólita A (Processo Estático).



**Figura 59:** Curva de equilíbrio do  $\text{Cu}^{2+}$  após o processo de adsorção em zeólita A (Processo Dinâmico).



**Figura 60:** Os gráficos dos Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cu<sup>2+</sup> (Processo Estático).



**Figura 61:** Os gráficos dos Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cu<sup>2+</sup> (Processo Dinâmico).

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 CONCLUSÕES

Zeólita A de alto grau de pureza e de ordem estrutural, pode ser sintetizada através dos processos estático e dinâmico, a partir do resíduo de Caulim de Enchimento. Isso mostra uma possibilidade de utilização deste resíduo, além da produção de um material de elevado valor econômico, que pode ser utilizado em várias aplicações.

A reatividade térmica do resíduo do caulim a 600°C por 2 horas, foi essencial para a produção de metacaulinita, altamente reativa e por sua vez; muito importante para a síntese de zeólita A de elevado grau de ordem estrutural.

As condições ótimas para a síntese de zeólita A, com elevada pureza e de grau de ordem estrutural em processo estático, utilizando nesta síntese. Os valores ideais são: temperatura de 110°C, relação de Na/Al de 1,65 e o tempo de síntese de 10 horas. Observou-se cristais cúbicos de zeólita A e material amorfo que não reagiu completamente ao processo de síntese.

Além da zeólita A em ambos processos estático e dinâmico, foi produzida a zeólita Hidroxisodalita, mas em baixas concentrações. Isso mostrou a importância correta da escolha, das condições de síntese, quando se quer sintetizar um produto com elevada pureza.

Observou-se que no processo de síntese dinâmico, nos tempos de 5 e 10 min, não há formação de zeólita A, há presença somente de material amorfo. Isto é comprovado através das análises químicas (MEV e DRX). Já na síntese de 15 min tem-se a formação da zeólita A, com pequenos cristais cúbicos característicos da zeólita A, entretanto ainda existe material amorfo que não reagiu no processo.

As condições ótimas para a síntese de zeólita A, com elevada pureza e de grau de ordem estrutural em processo dinâmico, utilizando nesta síntese. Os valores ideais são: temperatura de 95°C,

relação de Na/Al de 1,66 e o tempo de síntese de 30 min em sistema de agitação. Observou-se morfologia bem definida de cristais cúbicos característicos da zeólita A

O emprego da metodologia em sistema dinâmica desenvolvida neste trabalho para a síntese da zeólita A, mostrou-se mais eficiente que a metodologia em sistema estático, pois possibilitou um aumento da escala de produção, a redução do tempo de síntese (menor consumo de energia) e a existência de uma única fase cristalina (Zeólita A) de alto grau de ordem estrutural e pureza, conforme foi observada para tempo de 30 min.

Zeólita A produzida do resíduo do caulim da Amazônia, nos processos estático e dinâmico podem ser utilizadas na adsorção de metal pesado ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em águas residuais, pois os resultados mostraram que estes materiais tem elevada capacidade de adsorção nas concentrações de faixa de 50 e 100 mg/L estudadas neste trabalho.

O modelo de Freundlich mostrou-se mais adequado que o de Langmuir nos ajustes dos dados experimentais, para o metal pesado cobre, no caso da zeólita A sintetizada nos processos estático e dinâmico.

Nota-se que a busca por uma aplicação para a zeólita A é muito importante, já que para isso ocorrer, será preciso produzir uma quantidade maior desta zeólita, resultando na utilização de uma alta quantidade de resíduo, minimizando assim, a questão problemas de ordem ambiental e econômica.

## 5.2 SUGESTÕES

- Modificar os parâmetros reacionais utilizados neste trabalho como, por exemplo, tempo de reação, concentração de NaOH, temperatura de reação e volume de água, no processo de síntese a fim de maximizar a produção de zeólitas A no processo dinâmico.
- Verificar a influência da pressão no processo dinâmico de síntese de zeólita A.
- Verificar a influência da zeólita Hidroxisodalita durante o processo de síntese da zeólita A.
- Estudar a possibilidade de utilização da zeólita A sintetizada neste trabalho em outros processos industriais com: Condicionador de solos, adsorvente de gases, catalisador, fertilizante, nutrição animal e outros.
- Comparar os resultados da adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  no adsorvente sintetizado com outros materiais adsorventes.
- Realizar o estudo da cinética e equilíbrio da adsorção dos metais sobre o adsorvente obtido.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, F.L. 1964. *Geologia e fisiografia da Região Bragantina*. Manaus. IMPA (Cadernos da Amazônia, 2)

ACKERMAN, F.L. 1969. Esboço para a geologia entre a cidade de Belém – Rio Gurupi e Atlântico – Rio Guamá. Belém. Imprensa Universitária do Pará. 90p.

AGUIAR, M. R. M. P., NOVAES, A. C. Quim. Nova , v. 25, n. 6B, 1145-1154, 2002.

AIROLDI, C. and FARIAS, R. F., O uso de sílica gel organo funcionalizada como agente sequestrante para metais, Quím. Nova, 23: 496, 2000.

ALLOWAY, B.J., 1990, Heavy metals in soils . New York, Wiley. 339p.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, Biochemical Engineering Journal.

ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutural de caulinitas pela difração de raios-X. Revista Matéria, v. 11, 2006, pp. 361-371.

ARAI, M.; UESUGUI, N.; ROSSETTI, D. F.; GOES, A. M. Considerações sobre a idade do Grupo Barreiras no Nordeste do Estado do Pará. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, 1988. Belém. Anais Belém, SBG, 1988.v. 2, p. 738-752.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), 2004, Toxicological profile for copper. U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service. Atlanta, Geórgia. 314pp. Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp132.pdf>> (acesso em 22/10/2011).

BAERLOCHER, C. H.; Meier, W. M.; Olson, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. New York: ELSEVIER, 2001. 299 p.

BARATA, M.S; Concreto de Alto Desempenho no Pará: Estudo da viabilidade Técnica e Econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BERTON, R S., 2000, “Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados”. In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. (Ed.) Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna, SP, cap. 16.

BIGARELLA, J.J & ANDRADE, G.O de 1964. Considerações sobre a estratigrafia dos sedimentos cenozóicos em Pernambuco (Grupo Barreiras) Universidade Federal do Recife. P. 2-14 (Arquivos do Instituto de Ciências da Terra, 2).

BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCHWITS, J. I., eds.; 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1988. p. 299-312.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (Conama). Resolução Conama N° 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial N° 53. Brasília, DF. 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

BRECK, D. B.; Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use. A Wiley - Interscience publication, 1973.

BRECK, D. W. (ed.) 1974. Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use. Wiley, N. York, 771 pp.

BRINDLEY G. W., Nakahira. M., J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 319.

BRINDLEY G.W., Crystallographic Aspects of Some Decomposition and Recrystallization Reactions, in Progress of Ceramic Science. Vol. 3, Ed. P. Popper, Pergamon Press, Oxford (1963) p. 39.

BRINDLEY G. W., Thermal Transformations of Clays and Layer Silicates, in Proc. Int. Clay Conf. Ed. S.W. Bailey, Appl. Publ., Wilmette, Illinois (1975) p. 120.

BULUT, Y; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. Desalination, v. 194, p. 259–267, 2006.

CAMBLO, M.A.; VILLAESCUSA, L.A. and DIAZ-CABANAS, M.J. Top. Catal. 9 (1999) 59.  
CAVALCANTE JR., C. L.(1988). “Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y”. Universidade Federal de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 126p.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds.). Introduction to Zeolite Science and Practice. 3<sup>rd</sup>ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CIOLO, R., Fundamentos de Catálise Heterogênea, 1983.

CORMA, A.; REY, F; J. RIUS, J.; SABATER, M.J. and VALENCIA, S. Nature 431 (2004) 287.

COLELLA, C. Natural Zeolites: Applications in Animal Agriculture. Encyclopedia of Animal Science (on-line). DOI: 10.1081/E-EAS-120043495. 2008.

COLELLA, C. An overview of bio-medical and veterinary applications of natural zeolites. In Zeolite 2010 – 8th International Conference of the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites. Sofia, Bulgaria, 2010.

CONCEPCIÓN-ROSABAL, B., BALMACEDA-ERA, J., E RODRÍGUEZ-FUENTES, G. Characterization of Fe<sup>2+</sup> containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. Microporous and Mesoporous Materials. 38, 161-166, 2000.

COOMBS, D.S.; ALBERTI, S.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMASNNS, E.; VEZZALINI, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical and Mineral Names. *Canadian Mineralogist*, 35: 1571-1606.

COMER, J. J., *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960), 378 p.

COSTA, R.A.S.; RODRIGUES, M.G.F.; SIQUEIRA, R.A.; BARBOSA, C.M.B.M. Caracterização da zeólita estilbita utilizando difração de raios-x (DRX) e fluorescência de raios-x (FRX). *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, SP, Brasil, p.1611-1620, 2002.*

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism . *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 1-78, 2005.

DANA, J.D. 1981. *Manual de Mineralogia (Dana-Hurlbut)*. São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 642 p

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P. HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compound by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070,2005.

Departamento Nacional de Produção Mineral, *Sumário Mineral (2008)*. <http://www.dnpm.gov.br/>. (Acessado em 22/10/2012).

DUARTE, A.C.P.; MONTE, M.B.M.; LUZ, A.B.; LEAL, G.P. 2002. Aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais. CETEM - Comunicação técnica elaborada para o XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa em Recife (PE), no período de 26 a 29 de novembro de 2002, 8 p.

DUFFUS, J. H., 2002, “Heavy Metals”—A Meaningless Term?”. *Pure and Applied Chemistry*, v.74, n.5, pp.793–807.

DYER, A.; LAS, T.; ZUBAIR, M. 2000. The use of natural zeolites for radioactive waste treatment: studies on leaching from zeolite/cement composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 243(3): 839-841.

ERBIL, H. Y. Surface chemistry of solid and liquid interfaces. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

EVERETT, D. H., KOOPAL, L. K.; International Union of Pure and Applied chemistry. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, EUA, IUPAC Council em Washington DC, 1971

EUROPA. 2002. Eutrophication of waters, role of phosphates, preventive measures, phosphates and alternative detergent builders – a report produced for the directorate-general environment of the European Commission. Disponível em <[http:// europa.eu.it/comm/environment/](http://europa.eu.it/comm/environment/)>. (Acessado em 21/11/2012).

FEGAN, S.G. and LOWE, B.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 785.

FLANIGEN, E.M. 1981. Crystal structure and chemistry of natural zeolites. In: F.A. MUMPTON (ed.). *Reviews in Mineralogy*, 4: 165-175.

FERNANDES, A, A Síntese de Zeólitas e Wolastonita a partir de Cinza do Arroz. 2006. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2006.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. & COSTA, F., 1990, “The influence of composting and maturation process on the heavy-metal extractability from some organic wastes”. *Biological Wastes* , v.31, n. 4, pp. 291-301.

GARDOLINSKI, J. E; WYPYCH, F. Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia. *Química Nova*, v. 24, 2001, pp. 761-767.

GEANKOPLIS, C.J. Transport processes and unit operations. 3ª Edition, New Jersey:Prentice Hall International Editions, 1993. 435 p.

GIESE JR, R.F. Kaolin minerals: structures and stabilities, Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates, (S.W.Bailey, Ed.), Vol.19, p.29-66, 1988.

GIANNETO, G. Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Edit Ediciones Innovación Tecnológica, 1990. 170p.

GIANETTO, G. MONTES, A.;RODRÍGUEZ, G. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, 2ª Ed., Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela (2000).

GRICE, M. e PAVELIC', K. Antiviral properties of clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Materials. 79, 165-169, 2005.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 4, 1982.

GUALTIERE A., NORBY P., ARTIOLI G., HANSON J. 1997. Kinetics of formation of zeolite NaA [LTA] from natural kaolinites. Physical Chemical Minerals, 24: 191-197.

GUNTHER, W.M.R., 1998, Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso. Tese de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 147pp.

GOMES, C. F. 1988. Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.319-330.

GOMIDE, R. Operações Unitárias: Transferência de Massa. São Paulo, 1988. v. 4, p.311-369.

GUALTIERI A., BELLOTTO, M. 1998. Modelling the structure of the metastable phases in the reaction sequence kaolinite-mullite by X-ray scattering experiments. *Physical Chemical Mineral*, 25: 442-452.

GRIM R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. McGraw- Hill, New York 384 pp.

HARBEN, P.W. & KUZVART, M. 1996. *Industrial Minerals – a Global Geology*. London, Industrial Minerals Information Ltd, 462 p.

HINES, A.L.; MADDOX, R.N. *Mass transfer: fundamentals and application*. New York: Prentice Hall, 1985.

HUI K. S., CHAO C. Y. H., KOT S. C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B*, 127: 89–101.

HOMEM, E.M, 2001. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Unicamp- São Paulo, 2001.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, n.4, p.603-619, 1985.

KIM W., ZHANG Q., SAITO F. 2000. Synthesis of zeolite A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33: 217-222.

KÜHL, G.H.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Source materials for zeolite synthesis 1998, 22, 515., G.H.; *Microporous Mesoporous Mater.*, Source materials for zeolite synthesis 1998, 22, 515.

LIU, K.; FENG, Q.; YANG, Y.; ZHANG, G.; OU, L.; LU, Y.; *J. Non-Cryst. Solids*, Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile, 2007, 353, 1534.

LOIOLA, A. D., 2006. Diagenese Acelerada de Caulim à Zeólita NaA para o uso no Abrandamento de águas. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2006.

LU, B., T. TSUDA, T. SASAKI, H., OUMI, Y., ITABASHI, K., TERANISHI, T and SANO T., Chem. Mater. 16 (2004) 286.

LUZ A. B. 1995. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral. n. 68, 35 p.

MACHIDA, M.; AIKAWA, M.; TATSUMOTO, H. Prediction of simultaneous adsorption of Cu (II) and Pb (II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. Journal of Hazardous Materials, v. 120, n. 1-3, p. 271–275, 2005.

MAGDYA, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. Waste Management, v.18, n. 4, p. 219-226, 1998.

MAIA A. A. B. 2007. Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia: Aplicação como Adsorvente. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 93p.

MAIA A. A. B., SALDANHA E, ANGÉLICA R. S., SOUZA C. A. G., NEVES R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. Cerâmica, 53: 319- 324.

MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. 2008. Estabilidade Térmica da Zeólita A Sintetizada a partir de um Rejeito de Caulim da Amazônia. Cerâmica, 54: 345- 350.

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, TESE DE DOUTORADO, Universidade Federal do Pará.

MALAVOLTA, E., 1994, Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos . São Paulo, Produquímica, 153pp.

MARANGON, A. G. S., “Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada”, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba (2008).

MARTINS, J. M. G. F, QUADROS, M.L. E.S., BEZERRA, O. V, SOUZA Jr, C. M. 1991. Sobre o registro do icnofóssil *Ophimorpha* no Grupo Barreiras, nordeste do estado do Pará e suas implicações na reconstituição paleoambiental. In: SIMP. GEOL. AMAZÔNIA, 3. Belém. Breves comunicações. SBG/NO. p.600.

MASON, K.E., 1979, “A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man”. *Journal of nutrition*, v. 109, pp. 1979-2006.

MATOSO, S.Q. & ROBERTSON, F.S. 1959. Uso Geológico do termo Barreiras. *Boletim Técnico da Petrobrás* 2(3): 37-43. Rio de Janeiro.

McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W., 1997, “Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils”. *European Journal of Soil Science*, v. 48, n.2, pp. 379-386.

McBRIDE, M.B., 1994, *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994.

McBRIDE, M. B., 1989, “Reactions controlling heavy metal solubility in soils”. *Advances in Soil Science*, New York, v. 10, pp. 1-56.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P., “Unit Operations of Chemical Engineering: Cap.25”, McGraw-Hill, 5ª edição, 1993.

MCCONNELL J. D. C., FLEET S. G., *Clay Minerals* 8 (1970) 279.

MEISE, W.; SCHWOCHOW, F.E.; IN W.M. MEIER, Uytterhoeven J.B. (Edt.): *Adv. Chem. Ser.* Vol 121. Washington 1973. P. 169.

MELO, C. R, RIELLA, H. G. SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO NaA PARTIR DE CAULIM PARA OBTENÇÃO DE ZEÓLITA 5A ATRAVÉS DE TROCA IÔNICA. *Revista Cerâmica* 56 (2010) 340-346.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H.L; FERREIRA, H.C. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica* vol.53 n°. 326 São Paulo Apr./June 2007

MENEZES, R. R. *et al.* Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. *Revista Matéria*, v. 12, n. 1, p. 226-236, 2007a.

MIKOWSKI, A; PROPRIEDADES NANOMECÂNICAS E PROCESSOS DE FRATURA DE MATERIAIS LAMELARES, 2008. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2008.

MONTE, M.B.M.; RESENDE, N.G.A.M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Ed). *Rochas e Minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: Editora CETEM. 2005. p. 699-720.

MORAES C. G. 2010. Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: Estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 107 p.

MURAYANA, T. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCHWITS, J. I., eds.;2nd ed.,John Wiley & Sons: New York, 1988. p. 299-312.

MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE J. P.; MONTANARO, L. *Clay Min.* 1992, 27, 119.

MURRAY H. H. (ed.) 2007. *Applied Clay Mineralogy*. 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Elsevier, Amsterdam, 180 pp.

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.

NOLL, K.E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control. Chelsea: Lewis Publishers Inc., 1992. 347 p.

PAPROCKI, A. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina. 2009, 156p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS, Porto Alegre.

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: 579-583.

PERCIVAL H. J., DUNCAN J. F, FOSTER P. K, J. AM. CERAM .SOC. **57** (1974) 57.

PRODANOVIC D., ZIVKOVIC Z. B., RADOSAOLJEVIC S., Appl.Clay Sci. 12 (1997) 267

QUEROL, X; UMAÑA, J. C.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LÓPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M. J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Example of potential environmental applications. Fuel, v. 80, p. 857-865, 2001.

RABO, J.A.; Zeolite Chemistry and Catalysis, Washington, American Chemical Society, 1974.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, Journal of Hazardous Materials, B138, 116 - 124, 2006.

RAUPP-PEREIRA. F, HOTZA. D, A. M. SEGADÃES, A. M, LABRINCHA, J. A., CERAM. INT. 32, 2 (2006) 173.

RENZO, F. DI. Catal. Today 41 (1998) 37.

RIBEIRO, J.A.S., 2001, Cobre . Balanço Mineral Brasileiro 2001. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Brasília, 52pp. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>> (Acessado em 20/05/2010).

RIGO, R. T. & PERGHER, S. B. C. 2009. Um novo procedimento de síntese de zeólita A empregando argilas naturais. Química Nova, 32:21.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. 2010. Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Cd}^{+2}$ . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia.

RUTHVEN, D. M. & DERRAH, R. I. 1975. Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 71:2031–2044.

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, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará.

RODRIGUES, S. **Estudo da síntese da zeólita modernita, em escala de laboratório a partir de matérias-primas nacionais, visando ao seu emprego na concentração de oxigênio do ar atmosférico.** 1984. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

RODRÍGUEZ-FUENTES, G., BARRIOS, M.A., IRAIZOZ, A., PERDOMO, I., E CEDRÉ, B. Enterex: Anti-diarreic drug based on purified natural clinoptilolite. Zeolites. 19, 441-448, 1997.

ROSSETTI D. F. Reconstituição paleoambiental do Grupo Barreiras no Nordeste do Pará. Brasília: CNPq – Aperfeiçoamento Científico, 1988. 84 f. (Relatório final).

ROUSSEAU, R.W. Handbook of separation process technology. New York: John Wiley & Sons, 1987. 1010 p.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHEVEN, D.M. Encyclopedia of Separation Technology. Kirk-Othmer Encyclopedia. John Wiley & Sons, New York, 1997.

SANTANA, D. L, 2010. UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITO DE BENEFICIAMENTO DE CAULIM DO ESTADO DO PARÁ COMO MATERIAL ADSORVEDOR DO METAL  $\text{Cu}^{2+}$  EM SOLUÇÃO, 2010. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia, 2010.

SANTANA, G.P., 2008, “Elemento-traço ou metal pesado?”. Disponível em: [http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento\\_metal\\_pesado/Elemento\\_metal\\_pesado.html](http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html) (Acessado em 21/03/2012).

SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 2.ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1989, v.1.

SANTOS H. S, KIYOHARA P. A. C. V. COELHO A. C. V, SANTO P. S; Estudo por microscopia eletrônica das transformações durante a queima de argilas altamente aluminosas brasileiras. Revista Cerâmica 52 (2006) 125-137.

SANTOS, E.J, COUTINHO, M.G.N; COSTA, M. P.A., RAMALHO, R. 1984. A região de dobramento nordeste e Bacia do Parnaíba, incluindo o Cráton São Luís e as Bacias Marginais, geologia do Brasil. Brasília, DNPM.

SANZ J, MADANI A, SERRATOSA J. M., MOYA J. S, AZA S, J. Am. Ceram. Soc. 71(1988) C 418.

SEMMENS M. J., SEYFARTH M. 1978. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals, in: L. B. Sand & F. A. Mumpton (eds.), Natural Zeolites: Occurance, Properties, Use. Pergamon Press Ltd., Oxford, p.: 517-526.

SHIMIZU, S. and HAMADA, H.; Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2725.

SHINZATO, M.C., MONTANHEIRO, T.J., JANASI, V.A., ANDRADE, S., E YAMAMOTO, J.K. Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, Bacia Sedimentar do Paraná. Química Nova. 32(8), 1989-1994, 2009.

SINGER, F.; SINGER, S.S.; SANZ, J. D. 1971. Cerâmica Industrial. Espanha. Ediciones Urmo.vol.1, cap.1, p.30.

SONUPARLAK B., SARIKAYA M., AKSAY I. A; J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 837.

SOUSA, D. J. L. Caracterização Geológica, Mineralógica, Química e Física do Caulim da Mina da RCC - Rio Capim Caulim (PA). Dissertação de Mestrado apresentada no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2000.

SOUZA SANTOS. P, H. SOUZA SANTOS, S. P. TOLEDO, MATER. Res. 4 (2000) 104.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

SZOSTAK, R. Molecular sieves: Principles so synthesis and indentification. New York: van Nostrand Reinhold, 1999.

TAFFAREL, S.R; Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas, 2010. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TULYAGANOV. D. U, OLHERO. S. M. H, RIBEIRO. M. J, FERREIRA J. M. F, LABRINCHA J. A., J. MATER. SYNTH. PROC. 10, 6 (2002) 311.

UNDERWOOD, E.J., 1977, trace elements in human and animal nutrition , 4 th ed. New York, Academic Press, 558pp.

VAUGHAN, D. Properties of natural zeolites. In: SAND, L., MUMPTON, F. (Eds), Natural Zeolites: Ocurrence, Properties, Use. New York, Pergamon Press, p. 353- 372, 1978.

VILASECA, M.; S. MINTOVA, S.; VALTCHEV, V.; METZGER, T.H. and BEIN, T.; J. Mater. Chem. 13(2003) 1526.

ZEÓLITA A. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: <[http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_3d.php](http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d.php)> (Acessado em 22/10/2012).

YANG, R. T. Adsorbentes. Fundamentals and Applications. Wiley Interscience, (ed.) 2003.

YU, J. 2007. Synthesis of Zeolites. In: J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth (eds.) Introduction to zeolite science and practice. Elsevier Amsterdam, p.: 39-103.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) (1998). Copper. Geneva: WHO. Environmental Health Criteria 200.

WYPYCH, F. **Fundamentals and applications**, Clay Surfaces. Editado por F.Wypych, F.; Satyanarayana, K. G. Amsterdam: Elsevier Science/Academic Press, 2004, pp. 1-56.

<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>. (Acessado em 22/10/2012).

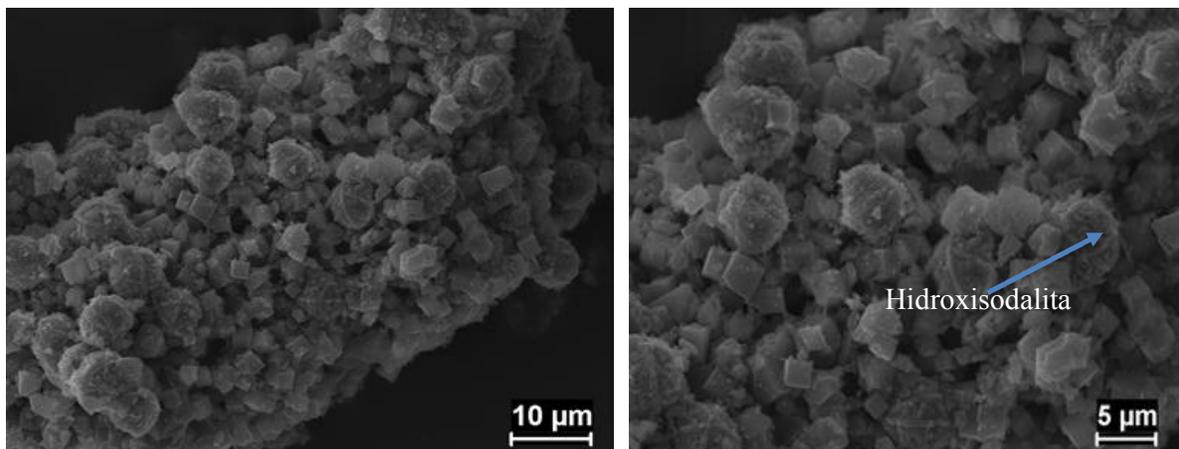
[www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br). (Acessado em 25/01/2013).

## APÊNDICE I

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ZEÓLITA A (PROCESSO ESTÁTICO)

No processo de síntese da zeólita A em sistema estático, no tempo de 12 horas (ZA-1,65-12); temos as micrografias na Figura A.I.1, onde observa-se os cristais de morfologia cúbica da zeólita A e as formas esféricas bem definidas que são características da zeólita Hidroxisodalita, conforme constatadas no trabalhos de BRECK (1974) e MAIA *et al.* (2007).

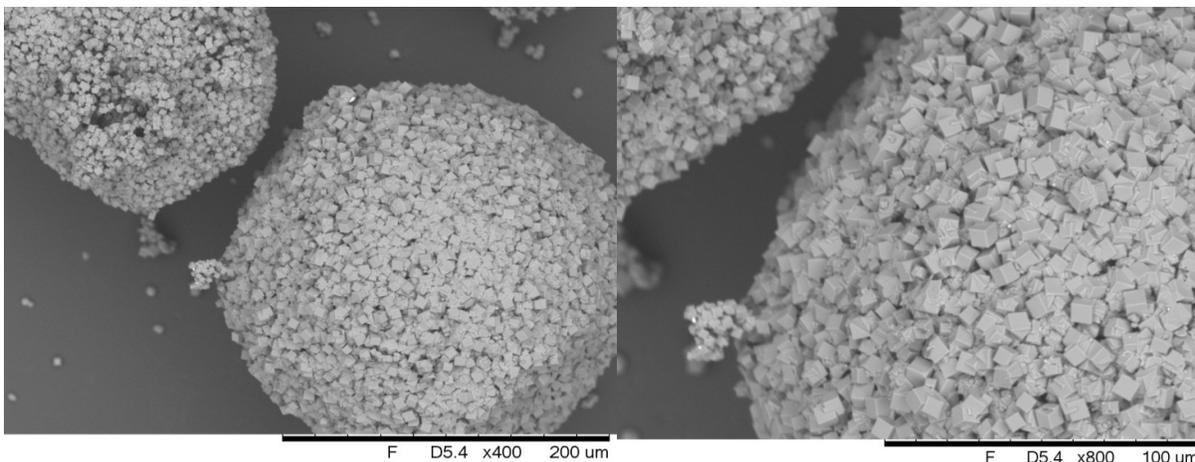
As zeólitas geralmente são fases metaestáveis que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma, portanto, é necessário conhecer a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras. Muitos são os fatores que influenciam a síntese de zeólitas, entre eles cabe destacar: pressão, temperatura e tempo de reação, alcalinidade do meio, etc.



**Figura A.I.1:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,65-12.

O produto da síntese ZA-1,71-12 está representado na Figura A.I.2, onde temos os cristais cúbicos de morfologia da zeólita A e cristais esféricos característicos da zeólita Hidroxisodalita.

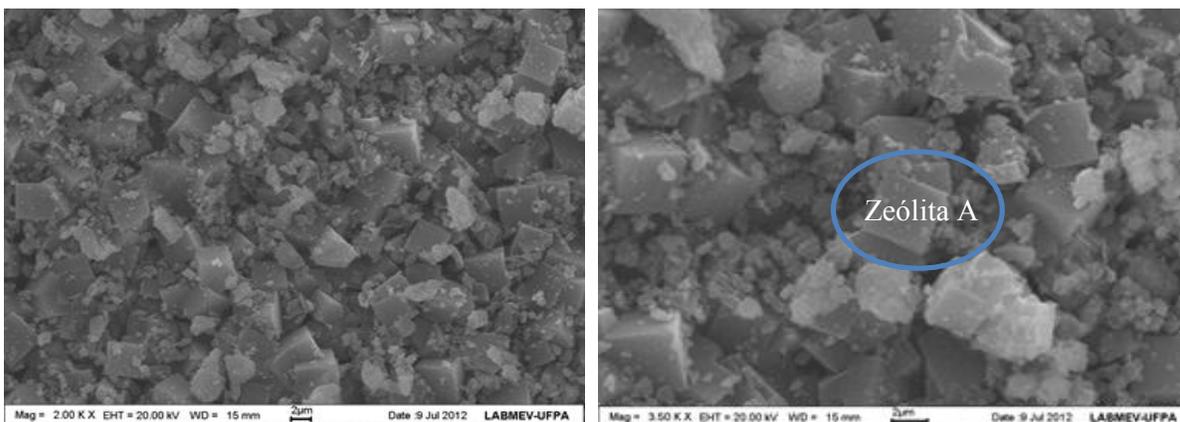
Temos na Figura A.I.2 um grande aglomerado de cristais cúbicos da zeólita A; alguns cristais isolados, e há alguns cristais esféricos típicos de zeólita Hidroxisodalita.



**Figura A.I.2:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,71-12.

Observa-se na micrografia da A.I.3 da síntese estática de 12 horas (ZA-1,77-12) onde temos material não cristalino (metacaulim) e, ainda os cristais cúbicos bem formados da zeólita A, além de alguns cristais esféricos característicos da zeólita Hidroxisodalita.

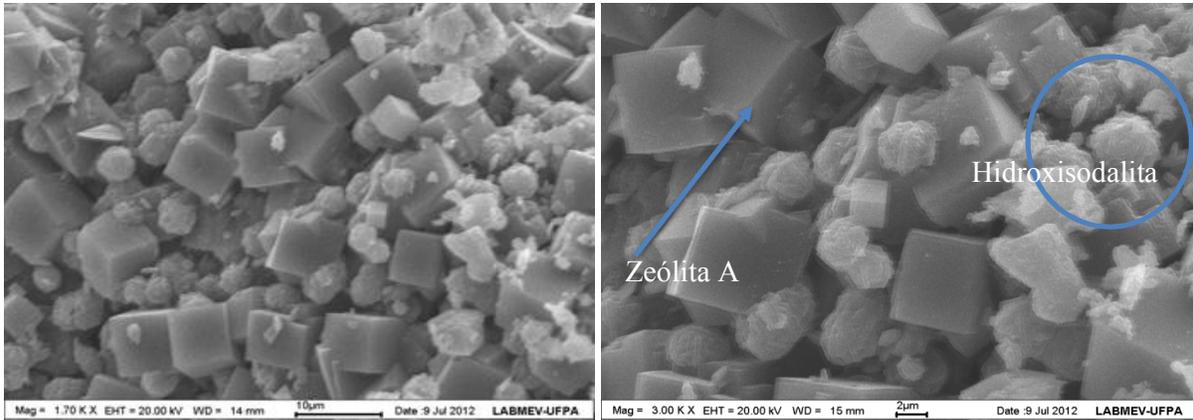
Evidência a presença do material não cristalino também na Figura A.I.3, onde há cristais esféricos de Hidroxisodalita e cristais bem formados de zeólita A



**Figura A.I.3:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,77-12.

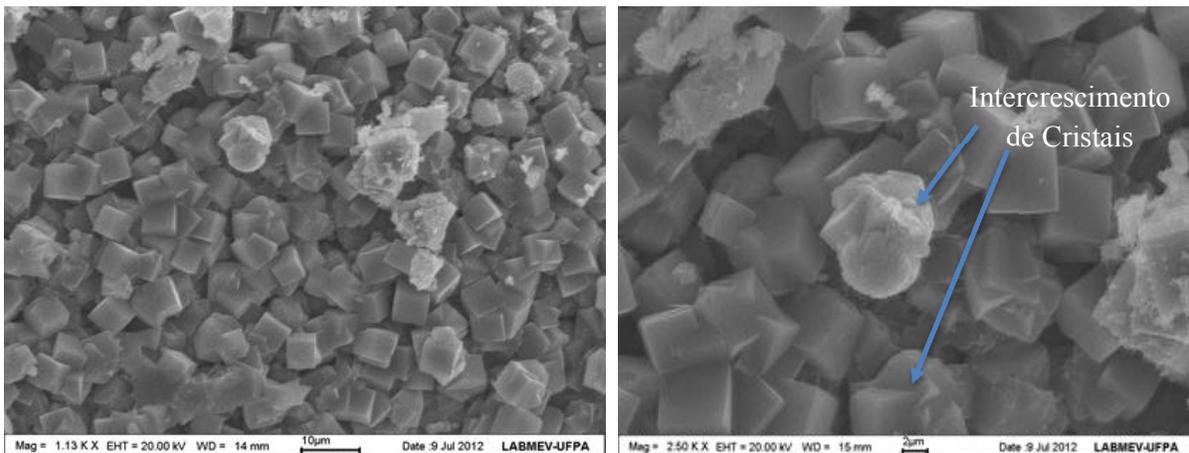
A zeólita ZA-1,90-12 é o produto sintetizado no tempo de 12 horas, como observa-se na Figura A.I.4, onde temos a morfologia dos cristais cúbicos da zeólita A, há cristais esféricos de Hidroxisodalita e a presença de material não cristalino em pequenas quantidades. Na Figura A.I.4 há

cristais cúbicos de zeólita A, sendo alguns de tamanho grande e pequeno e cristais esféricos de hidroxisodalita.



**Figura A.I.4:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,90-12.

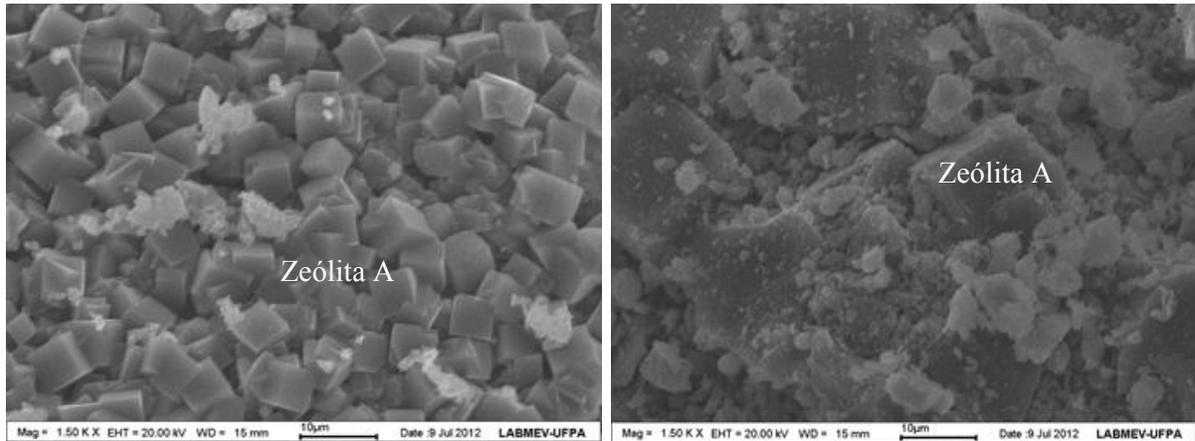
Com o aumento de síntese para 14 horas temos o produto ZA-1,65-14, onde é observado na Figura A.I.5 há concentração de cristais de forma cúbica de zeólita A e alguns cristais da zeólita Hidroxisodalita, nota-se um intercrescimento dos cristais da zeólita A, existe também vestígio de material não cristalino.



**Figura A.I.5:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,65-14.

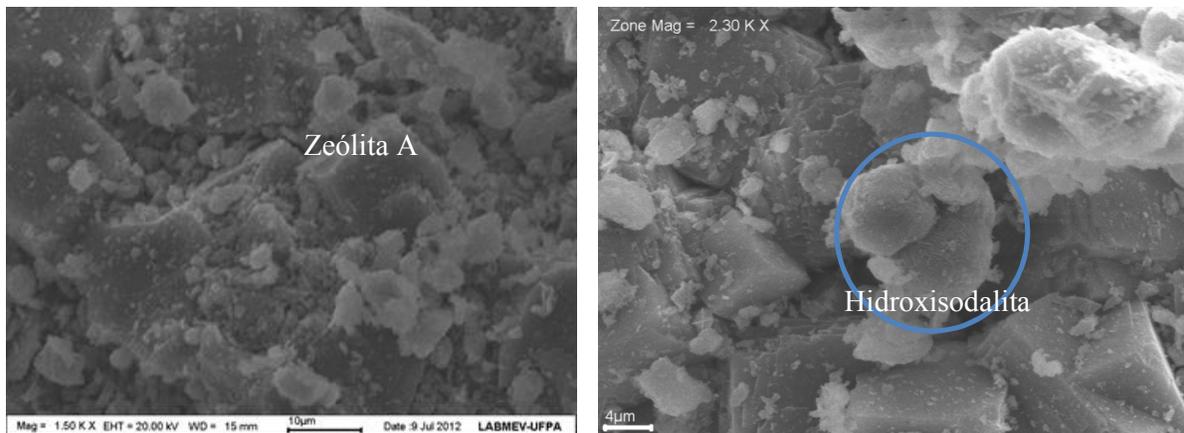
A micrografia que está na Figura A.I.6 temos o produto zeolítico sintetizado em 14 horas, há a presença de cristais cúbicos bem formados de zeólita A, com material amorfo da síntese.

Existe a presença de zeólita A, com a morfologia cúbica, com os seus cristais aglomerados e isolados, observa-se também a morfologia esféricas características da zeólita hidroxissodalita que está bem evidente na Figura A.I.6.



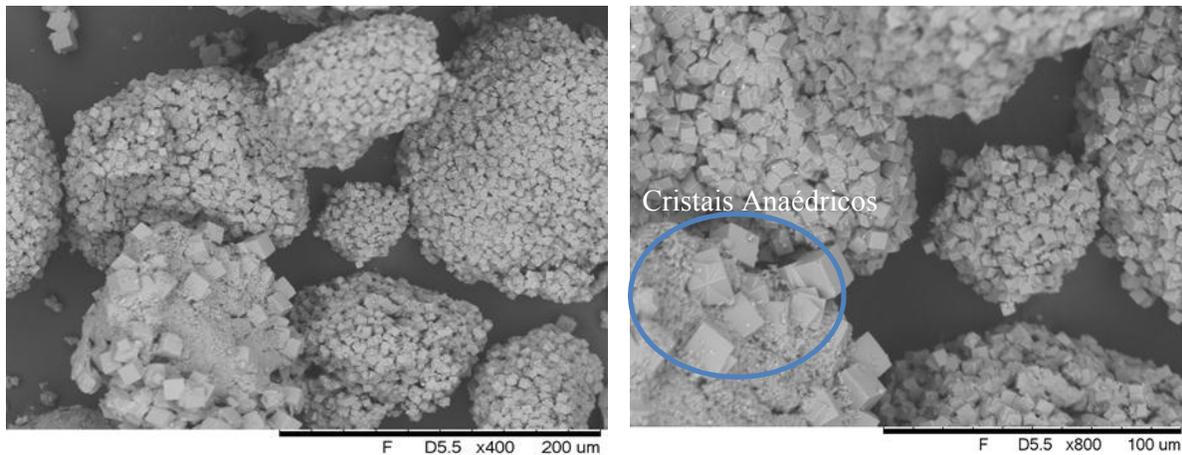
**Figura A.I.6:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,71-14.

Há a presença dos cristais de morfologia cúbicas, de zeólita A bem formados, como comprova-se através da micrografia da Figura A.I.7 e também temos material amorfo entre os cubos da zeólita A. Observa-se na Figura A.I.7 temos os cristais esféricos da Hidroxissodalita, de formado grande e alguns pequenos e os cristais cúbicos da zeólita A, em todas as micrografias.



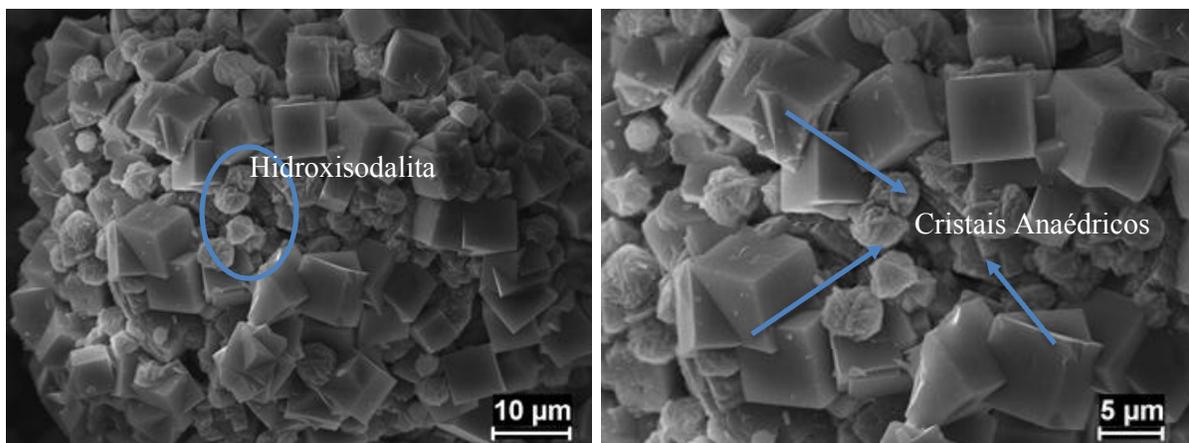
**Figura A.I.7:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,77-14.

Observa-se na Figura A.I.8 o produto ZA-1,90-14, sintetizado estaticamente no tempo de 14 horas, grandes aglomerados de cristais cúbicos de zeólita A, de formato grande e pequeno, existe material amorfo em pequenas proporções que não reagiu, no processo de síntese. Nestas imagens também foram observados agregados de morfologia não definida (aglomerados de cristais anédricos; sobre os cubos de zeólita A), que possivelmente pode ser a fase amorfa precursora de mesma composição química da zeólita A (MAIA, 2011).



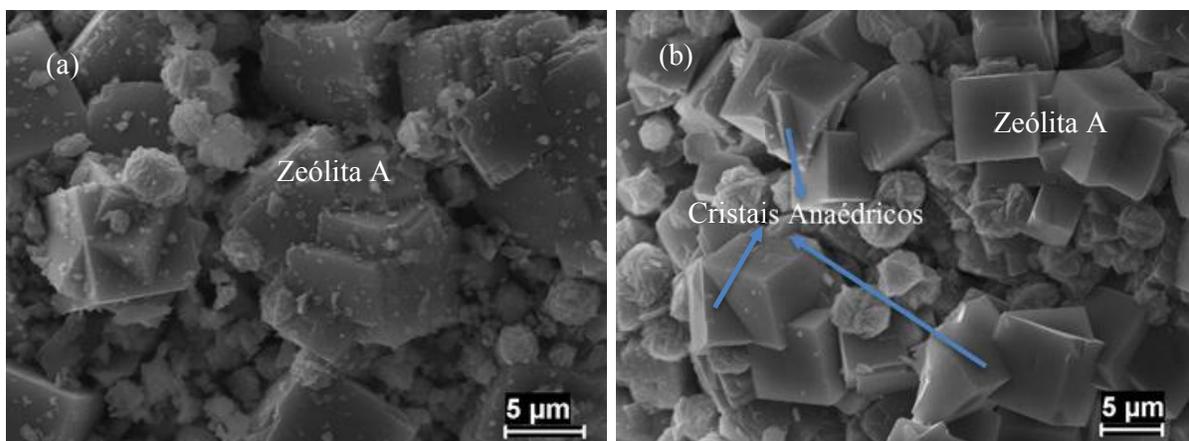
**Figura A.I.8:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,90-14.

No tempo estudado de 16 horas temos na micrografia do produto sintetizado ZA-1,65-16, onde observa-se na Figura A.I.9, os cristais de morfologia cúbica da zeólita A, e há cristais esféricos e em grande quantidades. Há também agregados de morfologia não definida (aglomerados de cristais anédricos; sobre os cubos de zeólita A), que possivelmente pode ser a fase amorfa precursora de mesma composição química da zeólita A (MAIA, 2011).



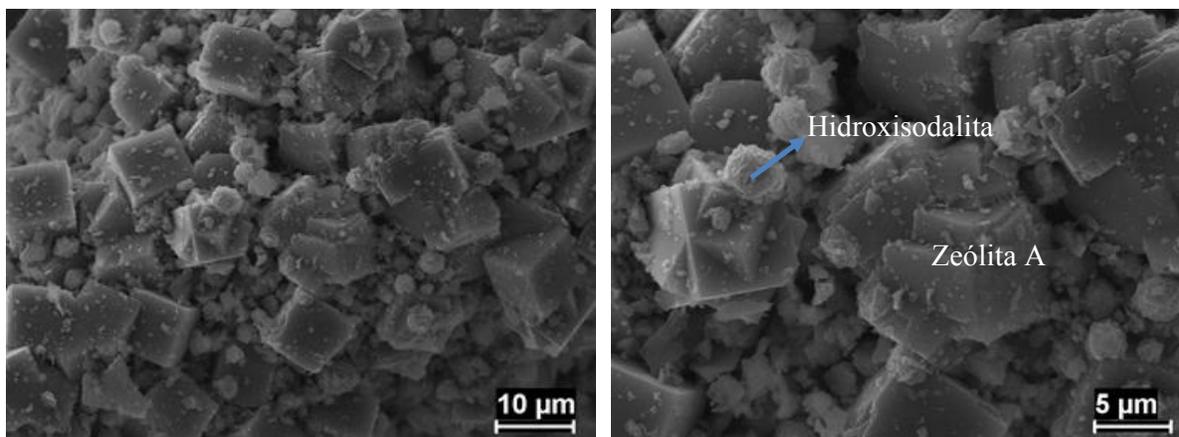
**Figura A.I.9:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,65-16.

Os cristais de morfologia cúbica, da zeólita A são apresentados na Figura A.I.10, do produto ZA-1,71-16, onde nota-se a presença das esferas da Hidroxisodalita e de material não cristalino, que é a metacaulinita e há esferas da Hidroxisodalita intercaladas entre os cristais da zeólita A e alguns cubos da zeólita A ainda em fase de crescimento.



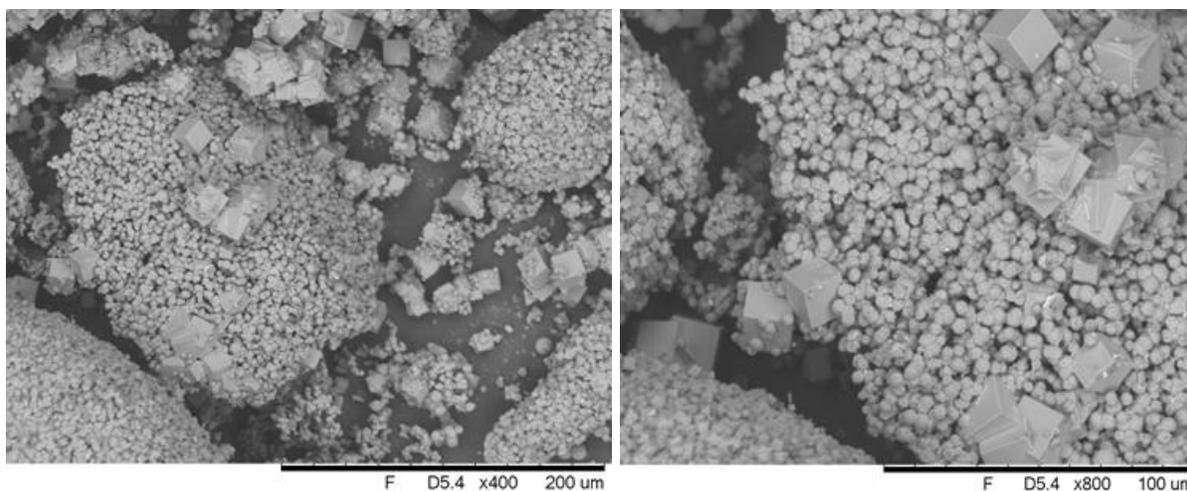
**Figura A.I.10:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,71-16.

Na Figura A.I.11 temos a micrografia da zeólita A, os cristais cúbicos e esféricos das zeólitas A e Hidroxisodalita respectivamente, há material não cristalino ainda na síntese de 16 horas. Perceber que o aumento da concentração de sódio e da tempo de reação há uma tendência para a formação dos cristais esféricos da zeólita Hidroxisodalita.



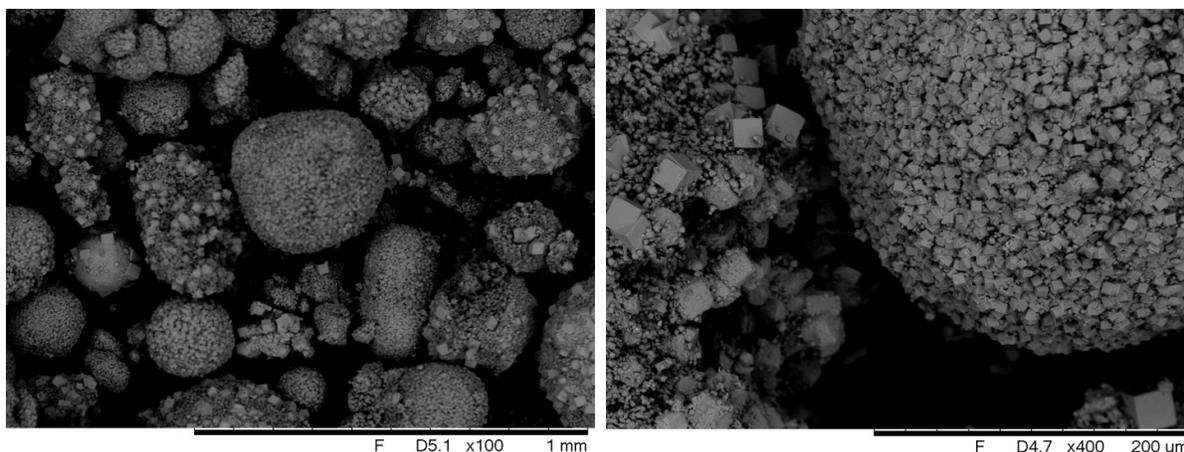
**Figura A.I.11:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,77-16.

Com relação ao produto ZA-1,90-16 as micrografias são apresentadas na Figura A.I.12, onde observa-se a presença de grande aglomerados de esferas de morfologia da zeólita Hidroxisodalita, e cristais cúbicos da zeólita A. Tem-se cristais cúbicos de zeólita A bem formados, alguns ainda em fase de intercrescimento e grande quantidades de cristais de Hidroxisodalita.



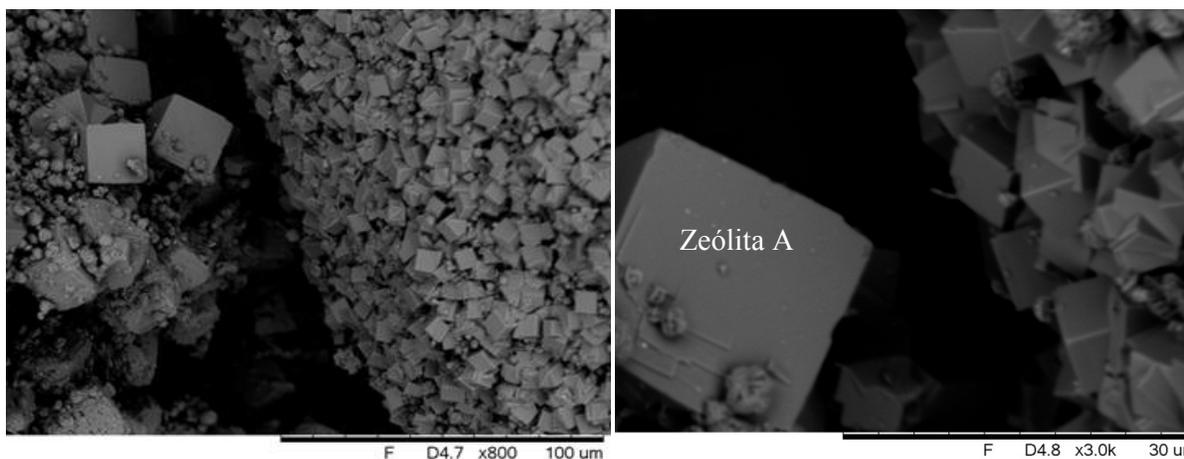
**Figura A.I.12:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,90-16.

Para o tempo de síntese de 18 horas, há o produto ZA-1,65-18, onde observa-se através da micrografia da Figura A.I.13 vários aglomerados de cristais de morfologia cúbicas, zeólita A e muitas esferas de Hidroxisodalita.



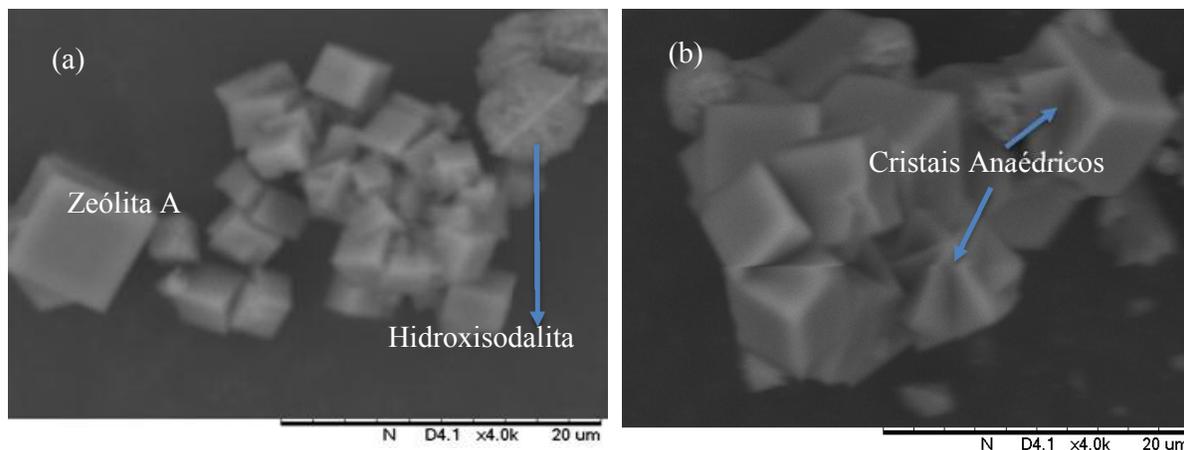
**Figura A.I.13:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,65-18.

A micrografia da zeólita A, do produto ZA-1,71-18, está representada na Figura A.I.14 observa-se os seus cristais cúbicos característicos, e também as esféricas da zeólita Hidroxisodalita. Existem cristais bem formados da zeólita A e algumas esferas de Hidroxisodalita.



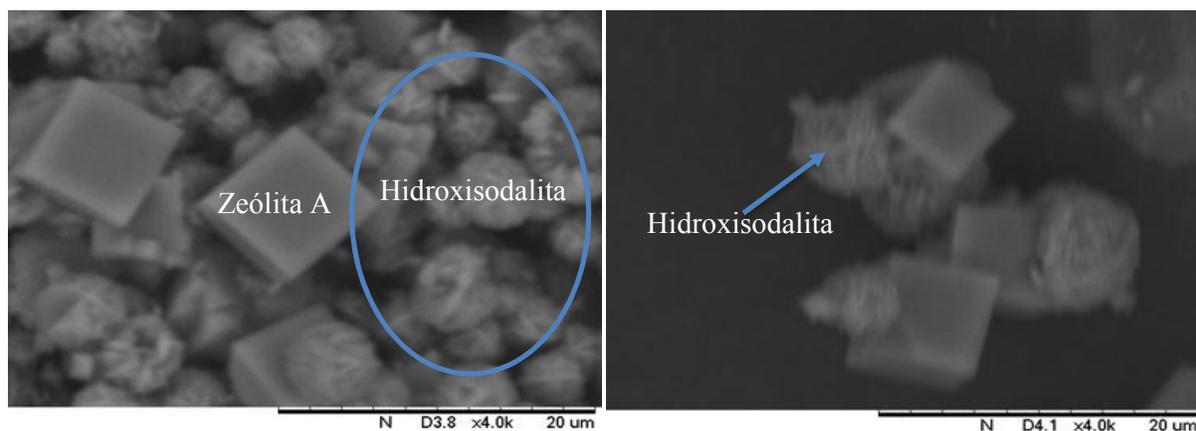
**Figura A.I.14:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,71-18.

ZA-1,77-18 é produto sintetizado no tempo de 18 horas com mostra a Figura A.I.15, tem-se a morfologia cúbica da zeólita A, com cubos grandes e pequenos, e há esferas de Hidroxisodalita presente no material. Nessas imagens também foram observados agregados de morfologia não definida (aglomerados de cristais anédricos; sobre os cubos de zeólita A), que possivelmente pode ser a fase amorfa precursora de mesma composição química da zeólita A (MAIA, 2011).



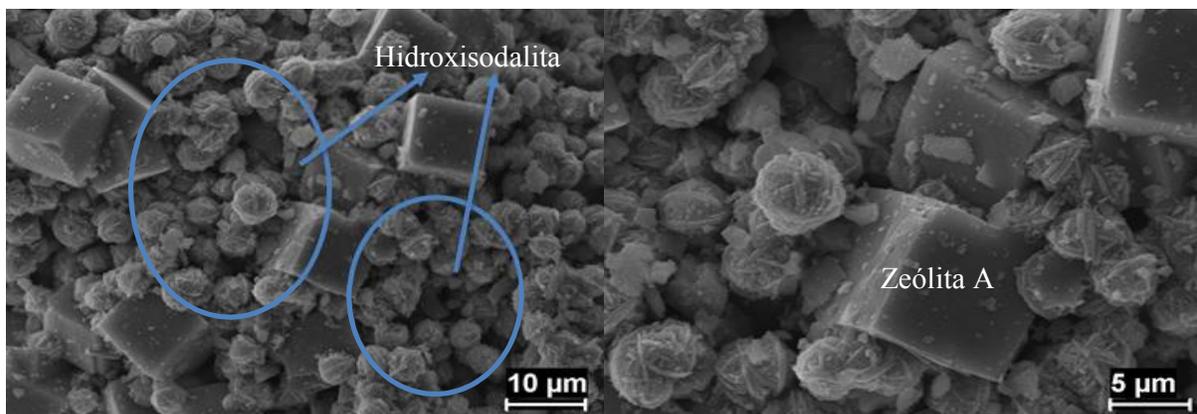
**Figura A.I.15:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,77-18.

O produto zeolítico ZA-1,90-18 sintetizado no tempo de 18 horas é mostrado na Figura A.I.16, observa-se cristais cúbicos de zeólita A, bem formados e também cristais esféricos da zeólita Hidroxisodalita.



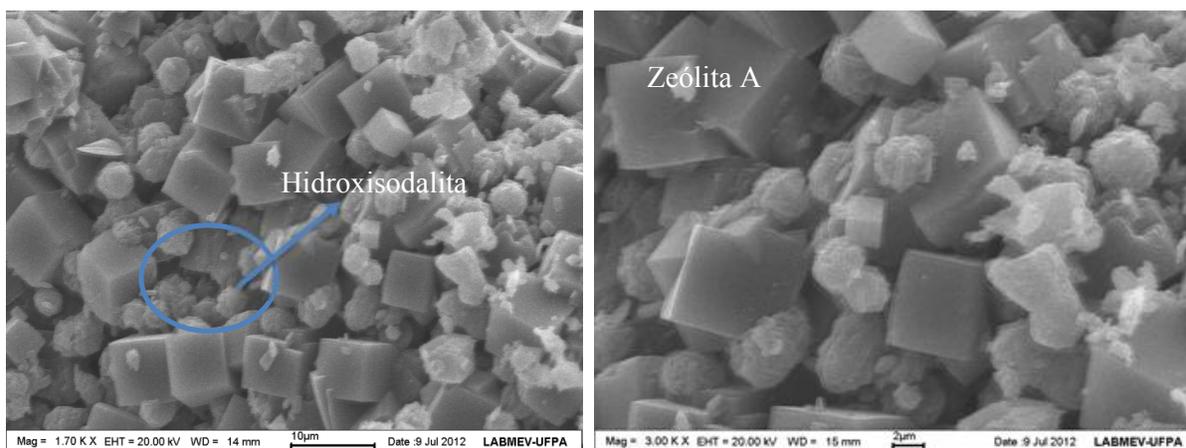
**Figura A.I.16:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,90-18.

No tempo estudado de 20 horas, observa-se no produto ZA-1,65-20, uma quantidade maior de cristais de morfologia esférica de zeólita Hidroxisodalita, e cristais cúbicos da zeólita A. Na Figura A.I.17 há uma pequena quantidade de material não cristalino, cristais esféricos (Hidroxisodalita) em grande quantidades e cristais cúbicos de zeólita A.



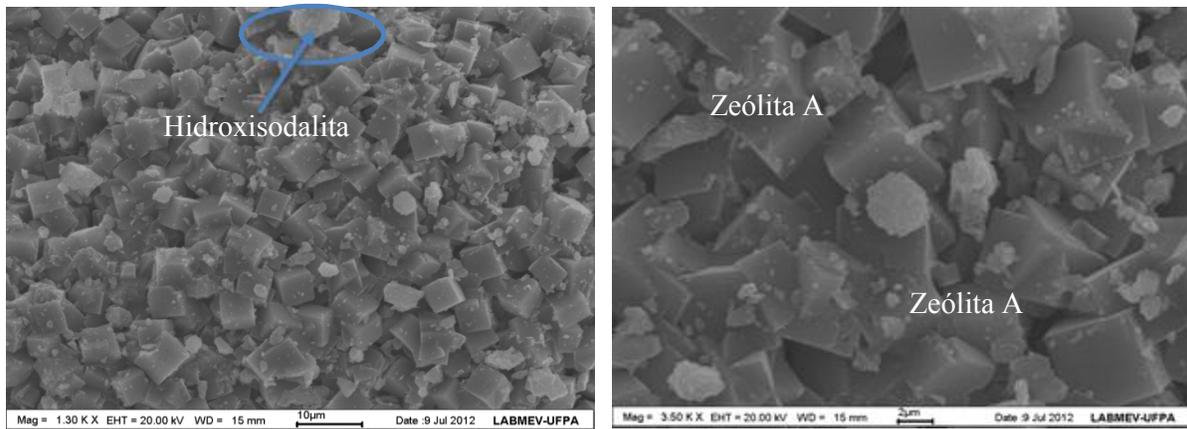
**Figura A.I.17:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,65-20.

O produto sintetizado ZA-1,71-20 mostra através da micrografia da Figura A.I.18, os cristais de forma cúbicas (zeólita A), sendo de tamanhos grandes e pequenos, há material amorfo em pequena quantidade e cristais esféricos típicos de zeólita Hidroxisodalita.



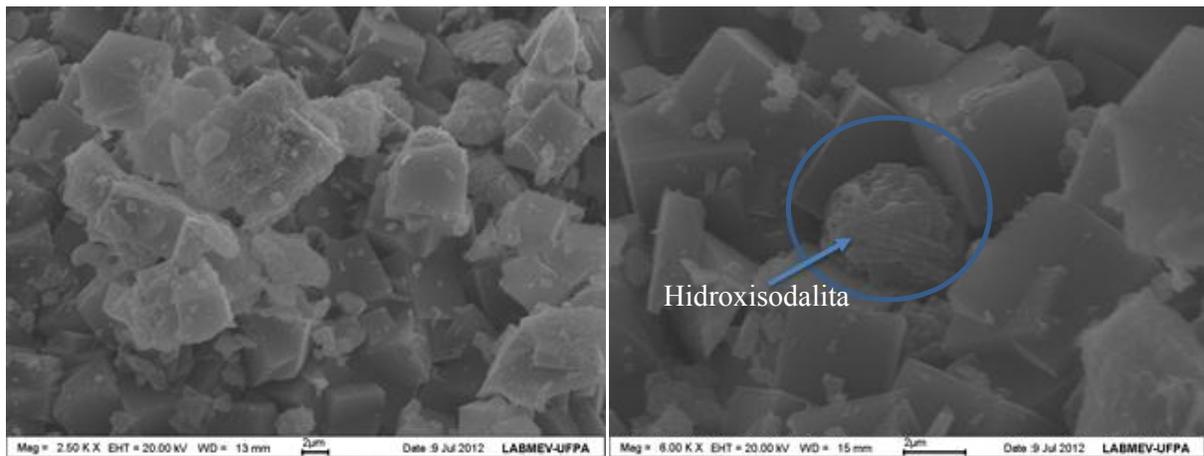
**Figura A.I.18:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,71-20.

Observa-se na Figura A.I.19, os cristais cúbicos da zeólita A, do produto ZA-1,77-20, onde ter-se também cristais esféricos de Hidroxisodalita e a presença de material não cristalino, na síntese de 20 horas.



**Figura A.I.19:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,77-20.

Para o produto ZA-1,90-20 temos na Figura A.I.20 onde os cristais cúbicos da zeólita A estão bem formados, temos também material amorfo na síntese e alguns cristais esféricos de Hidroxisodalita.

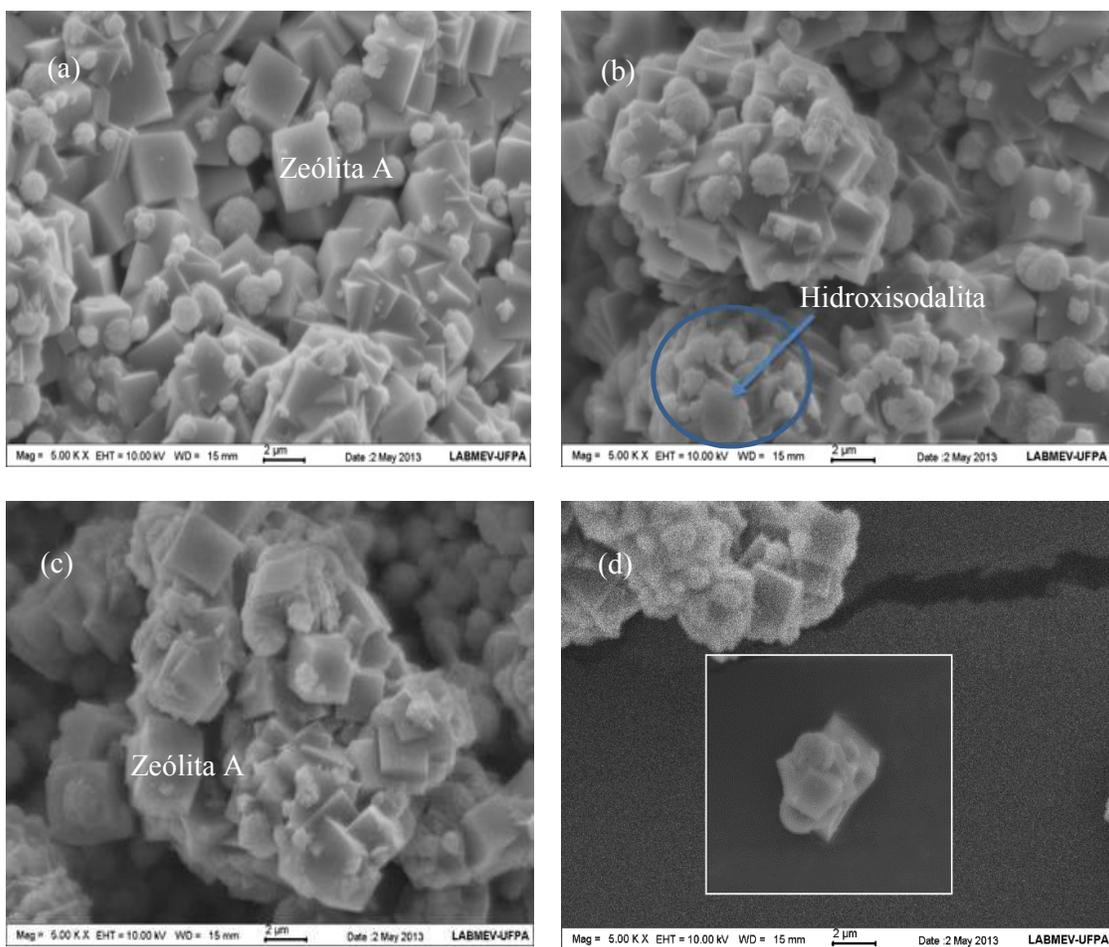


**Figura A.I.20:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema estático ZA-1,90-20.

## APÊNDICE II

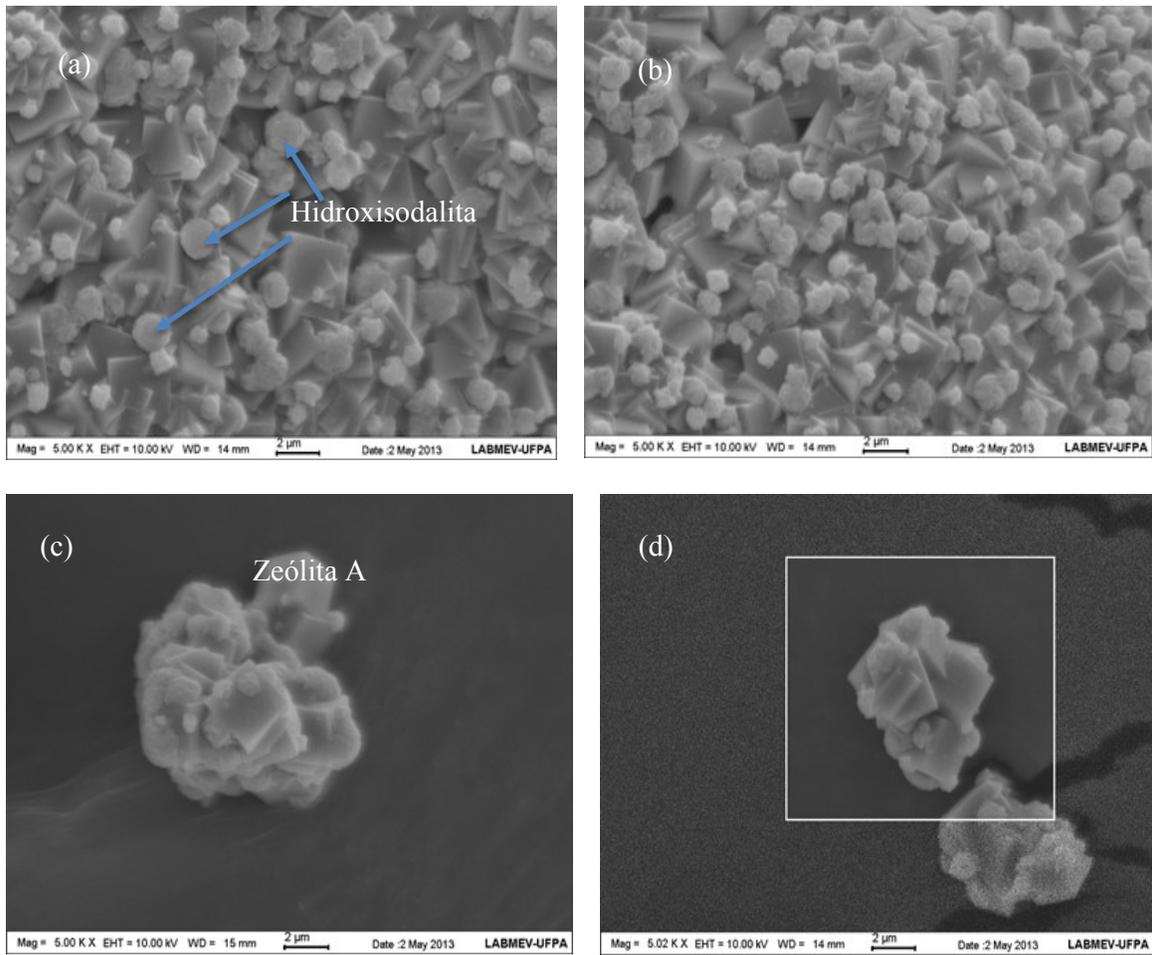
### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ZEÓLITA A (PROCESSO DINÂMICO)

Os resultados do produto ZA-1,66-180 sintetizado a temperatura de 95°C, estão nas Figuras A.II.1 (a, b, c e d) as micrografias da síntese. Nas Figuras A.II.1 (a e b) observam-se os cristais cúbicos da zeólita A e os esféricos da zeólita Hidroxisodalita em grande quantidade em relação ao produto ZA-1,66-60. Na Figura A.II.1(c) temos um aglomerados de cristais cúbicos e esféricos, como observa-se, também, na Figura A.II.1 (d).



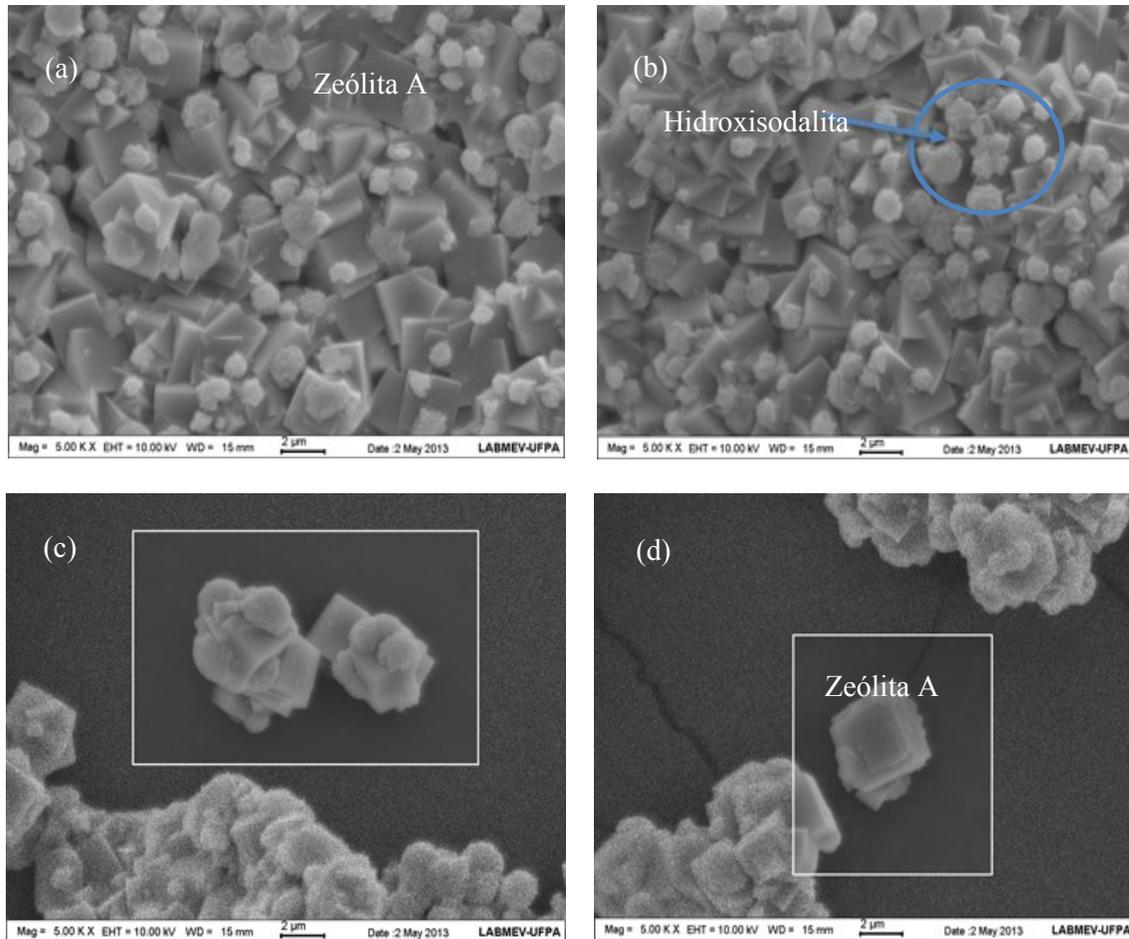
**Figura A.II.1:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-180.

As micrografias do material zeolítico sintetizado no tempo ZA-1,66-240 são apresentadas nas Figuras A.II.2 (a, b, c e d). Observa-se nas Figuras A.II.2 (a e b) uma quantidade grande de cristais cúbicos e esféricos de Zeólita A e Hidroxisodalita, conforme observado por (Paz *et al.* 2009), respectivamente. Enquanto, na Figura A.II.2 (c) nota-se cristais cúbicos de zeólita A e os cristais de Hidroxisodalita ao redor e na Figura A.II.2 (d), também, há cristais cúbicos e cristais esféricos aglomerados como pode ser observar.



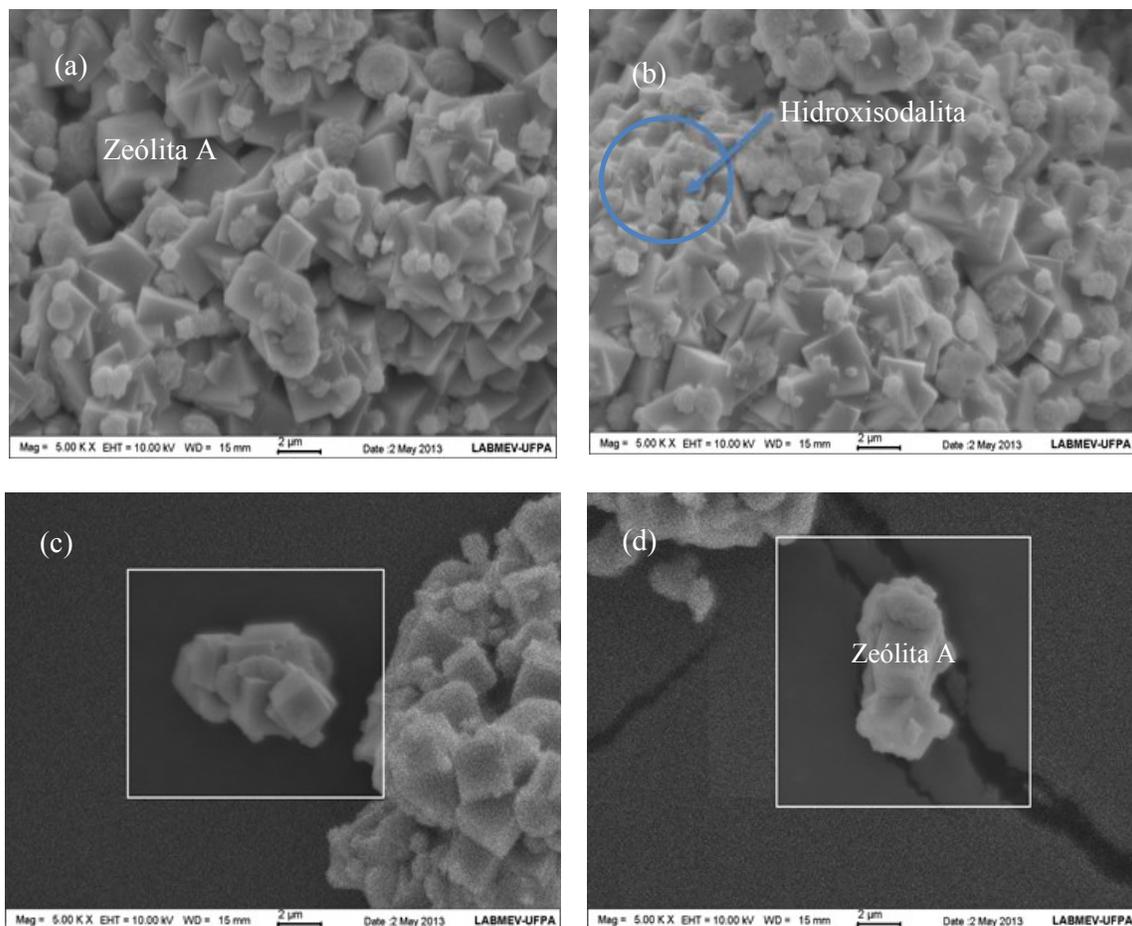
**Figura A.II.2:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-240.

O produto ZA-1,66-300 tem as micrografias destacadas nas Figuras A.II.3 (a, b, c e d), onde observa-se os cristais das zeólitas. Nas Figuras A.II.3 (a e b) observa-se os cristais cúbicos e esféricos da zeólita A e Hidroxisodalita, respectivamente. Na micrografia das Figuras A.II.3 (c e d) tem-se os cristais cúbicos da zeólita A e as esferas da Hidroxisodalita. As morfologias observadas são similares da zeólita A encontrada na literatura.



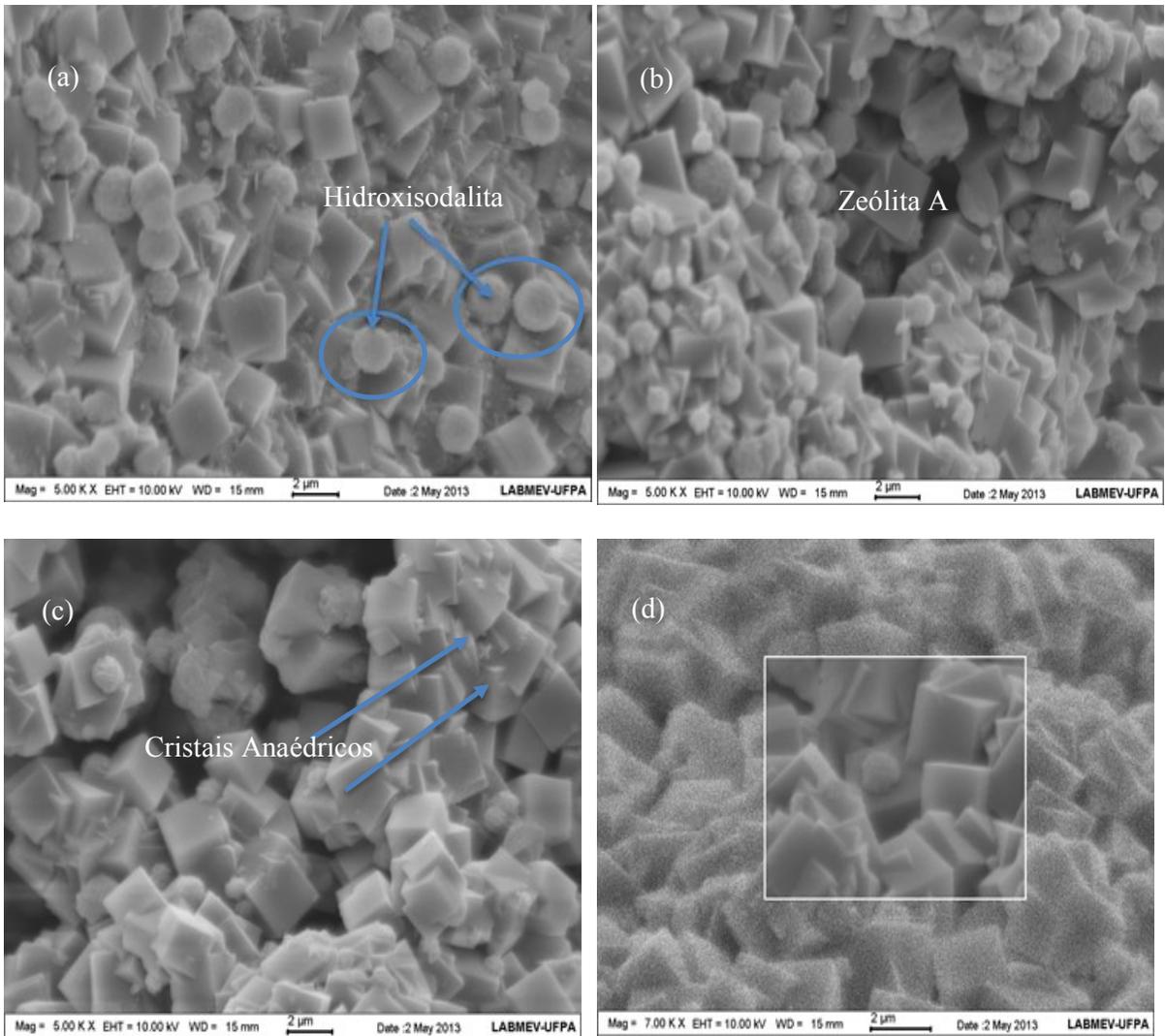
**Figura A.II.3:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-300.

ZA-1,66-360 é o produto sintetizado a 95°C em sistema de agitação onde observa-se nas Figuras A.II.4 (a, b, c e d) os resultados dos MEV. Há dois tipos de morfologia bem definida que são os cristais cúbicos característicos da zeólita A e esferas que correspondem a hidroxisodalita, com predominância maior dos cúbicos, como mostra as Figuras A.II.4 (a e b). As imagens mostram agregados de cristais cúbicos coexistindo com as esferas, indicando que a nucleação secundária está ocorrendo (transformação de fases), como observa-se nas Figuras A.II.4 (c e d). Estes resultados estão de acordo com os observados por Gualtiere *et al.* (1997), que apresentaram imagens semelhantes a estas em seu trabalho.



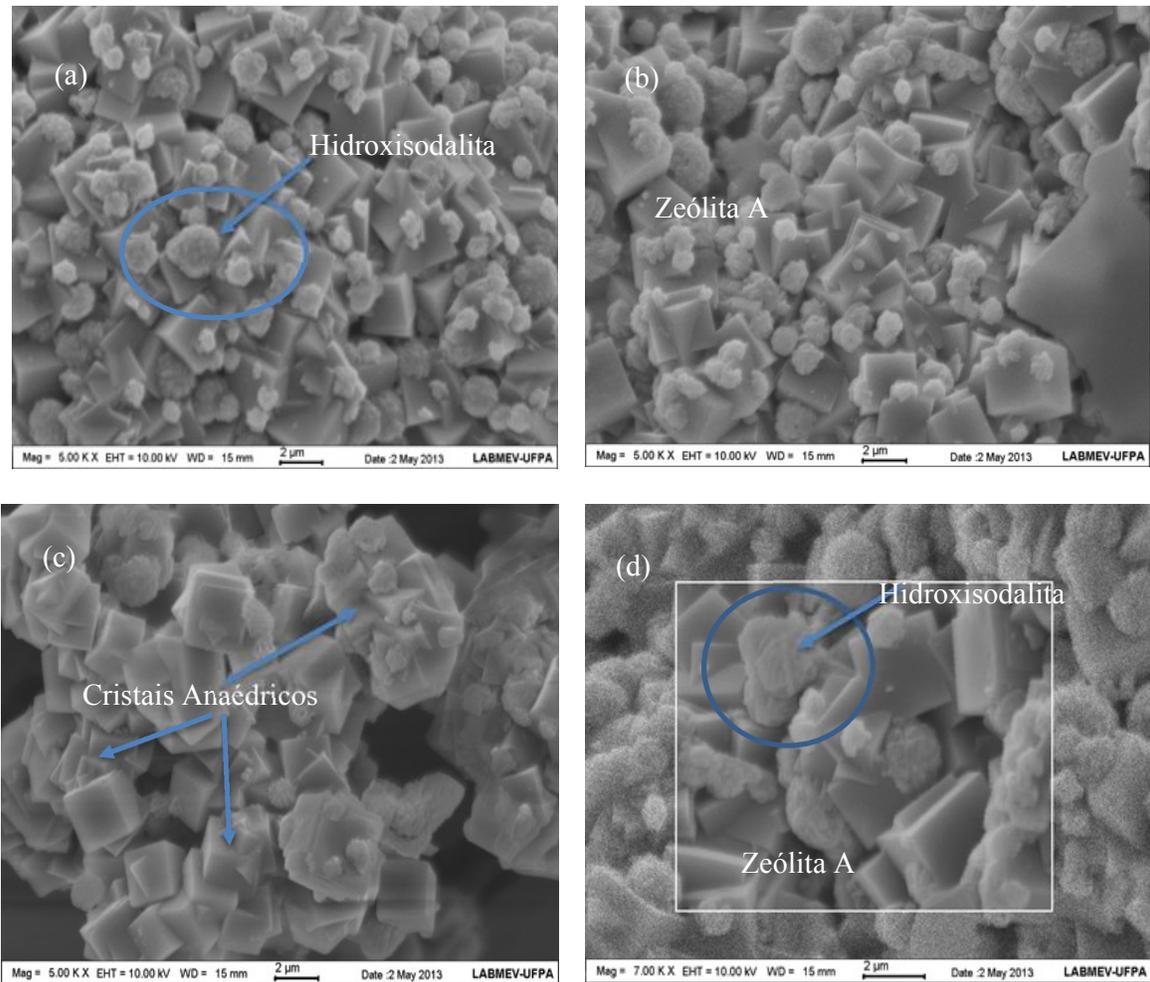
**Figura A.II.4:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-360.

Observa-se na Figura A.II.5 (a e b) que há os cristais bem formados de morfologia cúbicos característicos das zeólitas A e as esferas pequenas e grandes de Hidroxisodalita em quantidades variáveis. Na Figura A.II.5 (c) temos a micrografia de intercrescimento de cristais cúbicos da zeólita A e cristais esféricos de Hidroxisodalita. Enquanto que na Figura A.II.5 (d) há um cristal esférico de Hidroxisodalita bem em cima de um cristal cúbico de zeólita A.



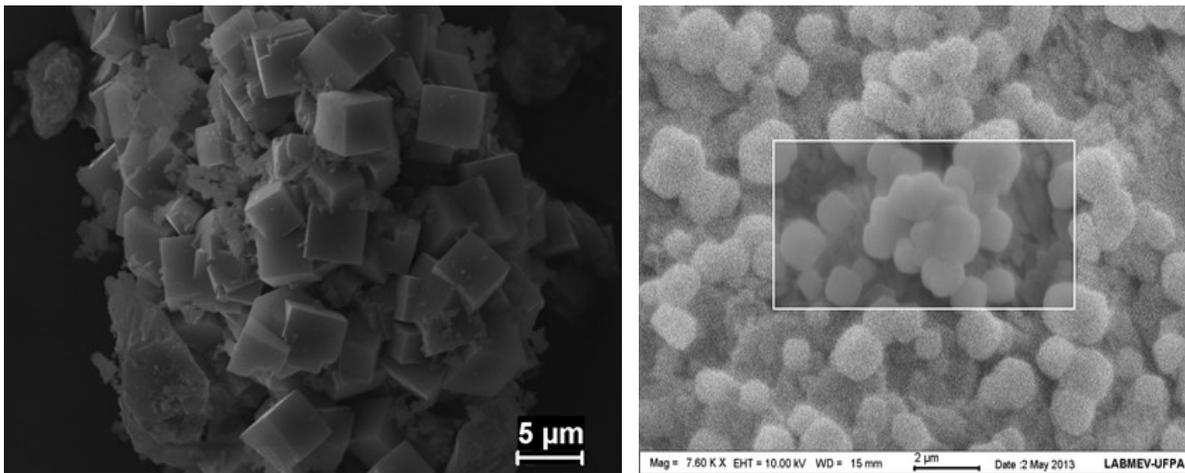
**Figura A.II.5:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-420.

Nas Figuras A.II.6 (a, b, c e d) temos as micrografias relacionadas ao produto ZA-1,66-480, onde observa-se os cristais cúbicos em fase de intercrescimento (Cristais Anaédricos), alguns cristais cúbicos bem formados e também uma quantidade de cristais grandes e pequenos de esferas de Hidroxissodalita. Observa-se na Figura A.II.6 (c) um aglomerados de cristais cúbicos e esferas de zeólita A e Hidroxissodalita. Enquanto na Figura A.II.6 (d) destaca-se cristais cúbicos de zeólita A e esferas pequenas e grandes de cristais de Hidroxissodalita.



**Figura A.II.6:** Micrografias da zeólita A sintetizada em sistema dinâmico ZA-1,66-480.

Comparando as micrografias do sistema estático e dinâmico do processo de síntese da zeólita A, observa-se que em ambas há a formação dos cristais característicos da zeólita A. No sistema estático com o tempo de 10 horas temos a formação da zeólita A, sem predominância de cristais de Hidroxisodalita entretanto há presença de material não cristalino (metacaulim), que não reagiu completamente no processo. Enquanto que no processo dinâmico também há formação da zeólita A, com o tempo de 30 minutos, como pode observar na Figura A.II.7; contudo para produção em escala maior optou-se pelo sistema dinâmico.



**Figura A.II.7:** Micrografias da zeólita A em sistema estático e dinâmico respectivamente.