



**PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DA
AMAZÔNIA EM ESCALA SEMI PILOTO: APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
COBRE**

Emerson Cardoso Rodrigues

**Belém-PA
2019**



**PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DA
AMAZÔNIA EM ESCALA SEMI PILOTO: APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
COBRE**

Emerson Cardoso Rodrigues

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, do Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito necessário à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza.

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo.

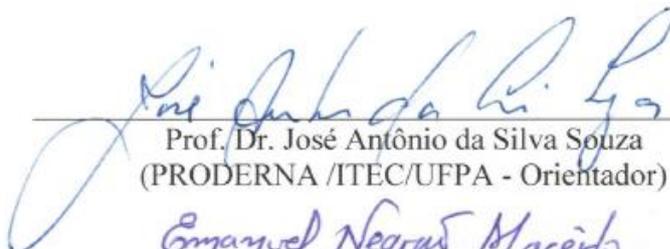
**Belém-PA
2019**

**PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEOLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DA
AMAZÔNIA EM ESCALA SEMI PILOTO: APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
COBRE**

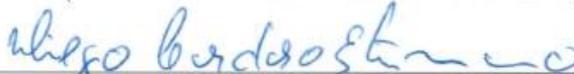
Emerson Cardoso Rodrigues

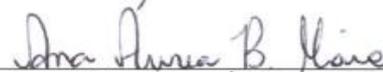
TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA, DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO NECESSÁRIO À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:


Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PRODERNA /ITEC/UFPA - Orientador)

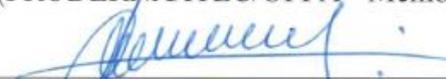

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PRODERNA/ITEC/UFPA – Orientador)


Prof. Dr. Diego Cardoso Estumano
(PPGEP/ITEC/UFPA – Membro)


Prof.ª. Dr.ª. Ana Áurea Barreto Maia
(FEI/CABAE/UFPA - Membro)


Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)


Prof. Dr. Roberto Tetsuo Fujiyama
(PRODERNA/ITEC/UFPA - Membro)


Prof. Dr. Luiz Mariano Pereira
(UNIVASF – Membro Externo)

**Belém-PA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C268p Cardoso Rodrigues, Emerson
Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia
em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre / Emerson
Cardoso Rodrigues. — 2019.
xvii, 92 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientador(a): Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais na Amazônia, Instituto de Tecnologia,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Caulim. 2. Síntese. 3. Zeólitas. 4. escala semi piloto. 5.
adsorção. I. Título.

CDD 620

*“Esse rio é minha rua
Minha e tua, mururé
Piso no peito da lua
Deito no chão da maré*

*Pois é, pois é
Eu não sou de igarapé
Quem montou na cobra grande
Não se escancha em poraqué*

*Rio abaixo, rio acima
Minha sina cana é
Só em falar na mardita
Me alembrei de abaeté*

*Pois é, pois é...
Eu não sou de igarapé
Quem montou na cobra grande
Não se escancha em puraqué*

*Me arresponde boto preto
Quem te deu este piché
Foi limo de maresia
Ou inhaca de mulher?*

*Pois é, pois é...
Eu não sou de igarapé
Quem montou na cobra grande
Não se escancha em puraqué”*

Paulo André Barata

AGRADECIMENTOS

“ANTES DE tudo, Deus”! Toda honra e toda glória à Ele!

Ao meu pai Janir Rodrigues, que não mediu esforços para que eu buscasse o conhecimento necessário em todas as etapas de minha vida!

A minha mãe Nazaré Rodrigues, por sua dedicação e amor incondicional em todos os momentos que precisei de sua ajuda, por acreditar e me cobrar nos momentos que precisei.

A Bruna Farias, minha esposa, por todo carinho, atenção, incentivo e pelo apoio incondicional em todos os momentos. Obrigado pela compreensão, amor dedicado e por me fazer acreditar que tudo é possível quando acreditamos em Deus.

A minha irmã Emanuellen Rodrigues, que durante todos os anos de nossas vidas me apoio, que ainda, no maternal estava ao meu lado para que eu pudesse estudar, mesmo quando eu não queria.

A toda minha família, os quais contribuíram direta e indiretamente para que eu pudesse alcançar mais este objetivo na minha vida.

Ao Orientador Prof. José Antônio, por todo conhecimento adquirido, o qual foi fundamental para a realização desse trabalho.

Ao Orientador e amigo Prof. Emanuel Macêdo, pela confiança, ajuda e conhecimento repassado.

Ao amigo Carlos Junior, também contribui na forma de orientação, pela paciência, compreensão e colaboração científica em todos os momentos em que necessitei de sua opinião.

Ao amigo Bruno Farias, aluno de Iniciação Científica, companheiro de pesquisa e grande colaborador desse trabalho.

Aos amigos Diego Estumano e Jonas que foram fundamentais para a determinação dos modelos de adsorção com a simulação dos dados experimentais.

Aos amigos de caminhada desde a graduação, em especial aos amigos Iara, Romero, Wenderson e Dilson, por todo o apoio ao longo de mais essa etapa.

Agradeço também aos colegas e amigos de Laboratório, em especial ao Prof. Deibson, Danilo e Alice e outros que sempre ajudaram quando solicitados para a conclusão do trabalho.

Agradeço ao Programa de Doutorado em Engenharia de recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC/UFPA), pela estrutura disponibilizada para a pesquisa.

Ao Laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, por fornecer estrutura necessária para a realização de diversas análises contidas nesse trabalho.

A todos os meus amigos, em especial ao Luis Henrique que me auxiliou na utilização dos softwares Corel Draw e Revet Arcteted para a montagem dos fluxogramas apresentados nesse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

DEDICATÓRIA

*Aos meus amados pais Janir Rodrigues e Nazaré Rodrigues, por tudo que
representam na minha vida.
À minha esposa Bruna Farias pelo amor e apoio demonstrados.*

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

PRODUÇÃO DE MATERIAL ZEÓLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DA AMAZÔNIA EM ESCALA SEMI PILOTO: APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE COBRE

Emerson Cardoso Rodrigues

Orientador: José Antonio da Silva Souza, D. Eng.

Orieador: Emanuel Negrão Macêdo, D. Eng.

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Este trabalho objetiva sintetizar um produto zeolítico composto por zeólita tipo “A” mais sodalita utilizando como material de partida caulim de enchimento. A síntese das Zeolitas foi realizada em curto tempo e em um sistema com agitação, em um reator de aço inox com volume aproximado de 0,001 m³, ou seja, em escala semi piloto. O sistema foi aquecido por vapor oriundo de uma caldeira. Os materiais de partida e o produto obtido foram identificados e caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Granulométrica e Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA e TG). No processo de síntese foi utilizado como fonte de sílica e alumina o metacaulim, que foi obtido na temperatura de 600 °C, por 2 horas de patamar de calcinação em um forno tipo mufla. Como fonte de sódio se utilizou uma solução de hidróxido de sódio 5 M. Foram realizadas diversas sínteses com duração máxima de 180 minutos. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas do produto para o estudo da cinética de reação. Os resultados das sínteses das zeólitas se mostraram satisfatório e o produto obtido foi aplicado na adsorção de íons Cu²⁺, em que se avaliou a influência das variáveis: tempo, temperatura, pH e quantidade de adsorvente. A determinação do melhor modelo de adsorção foi realizada pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov e por meio do Critério de Informação de Akaike foram estabelecidas as isotermas que mais se aproximavam dos resultados apresentados. Os resultados obtidos foram comparados com outras pesquisas disponíveis na literatura e apresentaram valores significativos, o que caracteriza o processo de produção das zeólitas e a adsorção como promissores e eficazes.

Palavras-Chaves: Caulim, metacaulim, síntese, zeólita A, sodalita, escala semi piloto, adsorção.

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.)

PRODUCTION OF ZEOLITE MATERIAL FROM CAULIM OF AMAZON IN SEMI PILOT SCALE: APPLICATION IN COPPER ADSORPTION

Emerson Cardoso Rodrigues

Advisor: José Antonio da Silva Souza, D. Eng.

Advisor: Emanuel Negrão Macêdo, D. Eng.

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

This work aims to synthesize a zeolite product composed of zeolite type "A" plus sodalite using as filler kaolin starting material. The synthesis of Zeolites was carried out in a short time and in a system with agitation, in a reactor of stainless steel with a volume of approximately 0.001 m³, that is, in semi-pilot scale. The system was heated by steam from a boiler. The X ray diffraction (XRD), X ray Fluorescence Spectrometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), Granulometric Analysis and Differential and Gravimetric Thermal Analysis (DTA and TG) were identified and characterized. In the synthesis process the metakaolin was used as the source of silica and alumina, which was obtained at 600 ° C for 2 hours of calcination in a muffle furnace. A 5M sodium hydroxide solution was used as the sodium source. Several syntheses were carried out for a maximum duration of 180 minutes. Every 30 minutes aliquots of the product were taken for the study of reaction kinetics. The results of the zeolite syntheses were satisfactory and the product obtained was applied to the adsorption of Cu²⁺ ions, in which the influence of the variables: time, temperature, pH and adsorbent quantity were evaluated. The determination of the best adsorption model was performed by the Monte Carlo method via Markov Chain and through the Akaike Information Criterion the isotherms that were closest to the presented results were established. The results obtained were compared with other studies available in the literature and showed significant values, which characterize the process of zeolite production and adsorption as promising and efficient.

Keywords: Kaolin, metakaolin, synthesis, zeolite A, sodalite, semi-pilot scale, adsorption.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
DEDICATÓRIA	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
SUMÁRIO	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xiii
LISTA DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURAS	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 - CONTEXTO GERAL	01
1.2 – ESTUDOS ANTERIORES E INEDITISMO	03
1.3 - OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	04
1.3.1 - Objetivo Geral	04
1.3.2 - Objetivos Específicos	04
1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	05
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	06
2.1 - CAULIM	06
2.1.1 - Constituição	06
2.1.2 - Aplicações	07
2.1.3 – Produção e o Processo de Beneficiamento	09
2.2 - METACAULIM	13
2.3 - ZEÓLITAS	14
2.3.1 – Estrutura e Classificação das Zeólitas	16
2.3.2 – Propriedades e Utilização das Zeólitas	19
2.3.3 - Síntese do Material Zeolítico	22
2.4 – ZEÓLITA TIPO A	24
2.4.1 – Síntese da Zeólita A	26
2.4.2 - Aplicações da Zeólita A	27
2.5 – ZEÓLITA TIPO SODALITA	28
2.6 - ADSORÇÃO	30
2.6.1 - Tipos de Adsorção.	32

2.6.2 – Tipos de Adsorventes.	32
2.6.3 - Isotermas de adsorção.	33
2.6.4 - Isotermas de Langmuir.	35
2.6.5 – Isoterma de Freundlich.	36
2.6.6 – Isoterma de Dubinin-Radushkevich	37
2.6.7 – Isoterma de Tempkin	37
2.6.8 – Isoterma de Redlich-Peterson	38
2.6.9 – Isoterma de Sips	39
2.6.10 – Isoterma de Toth	39
2.6.11 – Isoterma de Khan	40
2.6.12 – Isoterma de Radke-Prausnitz	40
2.7 - COBRE	41
2.8 – MÉTODOS DE SIMULAÇÃO	42
2.8.1 - Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov	42
2.8.2 – Critério de Informação de Akaike (AIC)	43
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 - MATERIAIS	45
3.1.1 - Caulim	45
3.1.2 – Metacaulim (caulim calcinado)	45
3.1.3 - Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH)	46
3.1.4 - Solução de Sulfato de Cobre (CuSO ₄)	46
3.1.5 - Solução de Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	46
3.2 - PRODUÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO	46
3.3 – MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTOS DE SÍNTESE	50
3.3.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X	50
3.3.2 - Difração de Raios X	51
3.3.3 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG)	51
3.3.4 - Análise Granulométrica	51
3.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.4 - APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE	52
3.5 - ESTIMATIVAS DE PARÂMETROS PARA OS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	53

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CAULIM	55
4.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X) DO CAULIM	55
4.3 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO CAULIM	57
4.4 – GRANULOMETRIA DO CAULIM E DO METACAULIM	57
4.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO METACAULIM	59
4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAULIM E DO METACAULIM	60
4.7 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRODUTO ZEOLÍTICO	62
4.8 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PRODUTO ZEOLÍTICO	62
4.9 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS	66
4.10 – ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE	70
4.11 – MODELOS DE ISOTERMAS E SEUS COEFICIENTES POR TEMPERATURA	74
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	78
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Retículo cristalino da caulinita: constituído por uma folha tetraédrica (SiO_2) e uma folha octaédrica $\text{Al}(\text{OH})_3$	07
Figura 2.2 -	Principais mercados do caulim beneficiado.....	10
Figura 2.3 -	Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica. Fonte: Adaptado de Barata, 1998.....	11
Figura 2.4 -	Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.....	12
Figura 2.5 -	Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA.....	13
Figura 2.6 -	Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al.....	17
Figura 2.7 -	(a) Estrutura da zeólita A com a célula unitária e (b) Estrutura da zeólita A com seu sistema de canais.....	18
Figura 2.8 -	Unidades Secundárias de Construção.....	19
Figura 2.9 -	Unidades secundárias de construção da Zeólita A.....	25
Figura 2.10 -	(a) Estrutura da zeólita A e (b) Estrutura da zeólita A com seu sistema de canais.....	26
Figura 2.11 -	(a) Estrutura da sodalita e (b) Estrutura da sodalita com seu sistema de canais.....	29
Figura 2.12 -	Os seis tipos de isotermas de fisissorção.....	33
Figura 3.1 -	Fluxograma do processo de calcinação do caulim em metacaulim.....	45
Figura 3.2 -	Sistema semi piloto de produção do material zeolítico.....	48
Figura 3.3 -	Fluxograma do processo de produção do material zeolítico.....	49
Figura 4.1 -	Difração de raios X do caulim.....	55
Figura 4.2 -	Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim.....	57
Figura 4.3 -	Análise granulométrica do caulim.....	58

Figura 4.4 -	Análise granulométrica do metacaulim.....	59
Figura 4.5 -	Difração de raios X do metacaulim.....	60
Figura 4.6 -	Microscopia eletrônica de varredura do caulim de enchimento.....	61
Figura 4.7 -	Microscopia eletrônica de varredura do metacaulim.....	61
Figura 4.8 -	Análise termogravimétrica (TG) do produto zeolítico.....	62
Figura 4.9 -	Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas em 30 min.....	63
Figura 4.10 -	Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas em 60 min.....	63
Figura 4.11 -	Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas em 120 min.....	64
Figura 4.12 -	Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas em 180 min.....	65
Figura 4.13 -	Difratogramas de raios X do produto zeolítico obtido em três tempos distintos.....	66
Figura 4.14 -	Micrografia dos produtos (a) sintetizado em 30 min com Al/Na = 0,57 e (b) sintetizado em 60 min com Al/Na = 0,57.....	67
Figura 4.15 -	Micrografia das zeólitas sintetizadas em 120 minutos com Al/Na = 0,57.....	68
Figura 4.16 -	Micrografia das zeólitas sintetizadas em 120 min com Al/Na = 0,57.....	68
Figura 4.17 -	Micrografia das zeólitas sintetizadas em 16 horas com Al/Na = 0,57.....	69
Figura 4.18 -	Micrografia do material zeolítico (a) e (b) foram sintetizadas em 180 minutos com relação Al/Na = 0,57.....	70
Figura 4.19 -	Curva padrão para adsorção de íons cobre.....	70
Figura 4.20 -	Adsorção de íons cobre (concentração x tempo).....	71
Figura 4.21 -	Isotermas de adsorção de Cu ²⁺ em zeólita A em diferentes temperaturas.....	73
Figura 4.22 -	Variação da capacidade de adsorção com a quantidade de adsorvente.....	73
Figura 4.23 -	Variação da capacidade de adsorção com o pH em concentrações diferente de adsorbato.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Estrutura das zeólitas.....	17
Tabela 2.2 -	Síntese da zeólita NaA com material de partida e sistema de produção.....	27
Tabela 4.1 -	Composição Química do caulim.....	56
Tabela 4.2 -	Modelos de Isotermas e parâmetros de simulação.....	75
Tabela 4.3 -	Modelos de Isotermas com os valores d Akaike obtidos.....	76
Tabela 4.4 -	Valores mínimos de Akaike para as temperaturas analisadas.....	77

NOMENCLATURAS

AIC – Critério de Informação de Akaike
Ce – Concentração da Solução de Equilíbrio (mg/L)
C_m – Concentração Inicial (mg/L)
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
DR X – Difração de raios X
DTA - Análise Térmica Diferencial
FR X – Fluorescência de Raios X
IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA - International Zeolite Association
K – Constante de Proporcionalidade (L/mg)
K_F – Constante Empírica ((mg/g) (L/mg)^{1/n})
K_L – Constante de Langmuir (L/mg)
LTA - Linde Type A
MCMC- Método Monte Carlo via Cadeia de Markov
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
n – Constante Empírica
NaA – Zeólita sódio A
PZ – Produto Zeolítico
q – Quantidade Adsorvida (mg/g)
R_L – Parâmetro de equilíbrio
TG - Análise Térmica Gravimétrica
UFPA – Universidade Federal do Pará

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – CONTEXTO GERAL

A grande quantidade de resíduos gerados pelas indústrias mineradoras tem motivado vários estudos para o aproveitamento desses materiais. Especificamente os resíduos provenientes do consumo de recursos minerais tem motivado pesquisadores a buscar soluções adequadas com o intuito de atender tanto questões técnicas quanto econômicas e ambientais.

Os minerais são extraídos da natureza há bastante tempo. No passado essa prática era feita de maneira rudimentar, e visava apenas suprir as necessidades de poucos, como por exemplo, para a construção de casas, uma vez que não havia tecnologia necessária para grandes projetos. Hoje, devido o avanço tecnológico e o crescimento populacional, os minerais vêm sendo extraídos e beneficiados por grandes companhias de mineração. O que tem gerado números expressivos e significativos para a contribuição econômica e o desenvolvimento dos países onde é extraído, como o Brasil. Contudo, esse desenvolvimento está acompanhado da geração de resíduos, questão esta que necessita de atenção por parte das empresas, governantes e pesquisadores.

Estudos apontam alternativas para o uso de resíduos industriais. Isso pode ser observado a partir de resultados satisfatórios que são apresentados e na maioria das vezes passam despercebidos pelas grandes empresas e instituições governamentais. Nas literaturas há contribuições que comprovam ser possível sua utilização em diversas áreas do conhecimento.

Um fator bastante enfatizado por ambientalistas é a quantidade de rejeitos gerados nos processos industriais, necessitando de grandes áreas de armazenagem. No estado do Pará pode-se destacar alguns desses materiais, por exemplo, a lama vermelha, gerada a partir da digestão da bauxita em hidróxido de sódio em uma série de operações conhecidas como Processo Bayer. Além disso o rejeito de caulim que é gerado através do processo de beneficiamento de caulim para papel. O rejeito de caulim, assim como, os produtos de caulim, são excelentes materiais de partida para a produção de zeólitas, as quais apresentam diversas propriedades e aplicações.

O Brasil, em 2017, foi o quinto maior produtor de caulim, os Estados Unidos são os maiores produtores globais. O Brasil exportou 1.661.987 toneladas de caulim, segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM, 2017 e IBRAM, 2018).

As empresas de beneficiamento de caulim, exclusivamente na indústria de papel são a Imerys Rio Capim Caulim S/A, Caulim da Amazônia S/A (CADAM), Pará Pigmentos S/A (PPSA) e outras (MORAES, 2014).

O nome caulim é atribuído ao minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como o quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela halloysita, dickita e nacrita (SANTOS 1989; MURRAY e KELLER, 1993 e BARATA, 1998).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1973).

As aplicações tecnológicas de zeólitas estimularam o desenvolvimento destes materiais. Os primeiros processos de fabricação de zeólitas em larga escala, foram aqueles partindo de hidrogéis como matérias-primas.

A Zeólita A apresenta uma morfologia cúbica e geralmente é sintetizada na forma sódica. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A (BRECK, 1973).

A síntese da zeólita A a partir de caulim é fundamentada em dois processos. O primeiro denominado de calcinação, que é a desidroxilação da caulinita, produz um material amorfo, o metacaulim. O segundo processo é a síntese hidrotermal, quando o metacaulim reage com hidróxido de sódio e água destilada para que ocorra o processo de cristalização.

As zeólitas são usadas, principalmente, como adsorventes, tanto para purificação de gases como trocadores iônicos em detergentes, e são também extremamente úteis como catalisadores na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Diferentes tipos de zeólitas podem ser encontrados na natureza. No entanto, mesmo existindo várias zeólitas naturais, a indústria vem investindo na síntese de materiais zeolíticos, visto que as zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e no mesmo veio não há como se obter

zeólitas de mesma composição. Assim, a indústria pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para a obtenção de compósitos que sejam otimizados e específicos aos seus interesses (QUEROL *et al.*, 2002; BRAGA & MORGON, 2007).

O grande desempenho das zeólitas se deve a algumas características, entre elas a área específica e a capacidade de adsorção, além de uma rede complexa de canais que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma, tais como seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, apresentam baixa densidade e grande volume de poros, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, que seletivamente podem separar moléculas de acordo com suas formas e tamanhos (MONTE; REZENDE, 2005).

Com base no exposto, o presente trabalho propõe a aplicação de caulim de enchimento, um dos produtos do beneficiamento de caulim, como fontes alternativas de aluminossilicatos na síntese de um produto zeolítico composto por zeólita A e sodalita e sua aplicação na adsorção de cobre, por se tratar de um metal que quando consumido em elevadas concentrações causa danos à saúde dos seres vivos.

1.2 – ESTUDOS ANTERIORES E INEDITISMO

O estudo da síntese de zeólitas a partir de caulim vem sendo apresentado ao longo dos anos por vários autores, por se tratar de um material com enorme potencial e uma produção com valor agregado considerável. Em trabalhos anteriores, foi estudado a temperatura de calcinação do caulim e do rejeito de caulim, a fim de obter dados para economia de energia. O metacaulim é o material de partida para a produção de variados tipos de zeólitas.

Foi verificado também a formação de zeólitas em sistema estático, em quantidades pequenas, em que se possibilita um maior controle do processo, o que permite analisar variáveis como tempo de reação e temperatura.

Estas definições foram importantes, ao passo que, nas próximas etapas, já será possível determinar condições precisas em relação a quantidade de sódio necessária para a obtenção de zeólitas tipo A, com a menor quantidade possível de sodalita presente no

produto. Foi também observado as melhores condições para a formação dessa outra fase zeolítica conhecida como hidroxisodalita.

A partir daí, tornou – se possível a síntese em tempos menores por sistema agitado em escala laboratorial e a aplicação desse material em sistemas de adsorção e processos de troca catiônica, o que proporcionou a obtenção da zeólita 5 A.

Este trabalho apresenta como ineditismo o processo de produção em escala semi piloto, em reator de aço inox, com capacidade de produção de quantidades consideráveis de produto zeolítico. Um processo que se assemelha mais com um eventual processo industrial para obtenção de adsorventes a partir de argilominerais, que são tão comuns em nossa região.

A aplicação deste produto na remoção de íons cobre vem comprovar a eficiência e resultados desta pesquisa, uma vez que o cobre é um metal pesado que em altas concentrações é prejudicial ao ser humano.

1.3 - OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

1.3.1 - Objetivo Geral

Produzir um produto zeolítico (zeólita A + sodalita) a partir de caulim de enchimento em um sistema de escala semi piloto com controle de temperatura e pressão com aquecimento a vapor gerado por uma caldeira.

1.3.2 - Objetivos Específicos

- a) Propor um sistema novo de síntese de zeólitas com aquecimento a vapor e volume de produção maior.
- b) Aplicar o produto pulverizado na adsorção de íons cobre e estudar a capacidade de adsorção do material quando se varia: tempo, temperatura, pH e quantidade de adsorvente.
- c) Estabelecer qual o melhor modelo de adsorção é aplicável ao processo de acordo com a literatura.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 1 buscou-se enfatizar os fundamentos das motivações e da proposição dos objetivos que levaram à pesquisa sobre a produção e caracterização do material zeolítico obtido com a utilização de um caulim da Amazônia.

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica acerca de materiais zeolíticos, suas definições, classificações, processos de síntese, propriedades e outros elementos importantes para esta pesquisa. Faz-se também uma revisão bibliográfica sobre adsorção e isotermas de adsorção.

O Capítulo 3 aborda os materiais e as metodologias experimentais utilizadas neste trabalho. No Capítulo 4 apresenta os resultados do trabalho fazendo as análises, interpretações e discussão sobre os resultados apresentados. No Capítulo 5 são apresentadas conclusões obtidas, resultantes de todo o desenvolvimento do trabalho. O Capítulo 6 apresenta sugestões para futuras pesquisas. No Capítulo 7 o referencial bibliográfico utilizado durante a pesquisa e na escrita.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - CAULIM

2.1.1 - Constituição

Caulim é uma rocha formada por um grupo de silicatos hidratados de alumínio, principalmente caulinita e haloisita. Contém outras substâncias sob forma de impurezas como areia, quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e titânio, etc (DNPM, 2009).

Embora o mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) seja o principal constituinte do caulim, outros elementos além do alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio acham-se geralmente presentes sob forma mais complicada por vezes desconhecida.

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, como o seu principal constituinte, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento. Caulim é uma rocha de granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca (GRIM, 1958).

Outras classificações definem o caulim como o nome atribuído ao minério constituído principalmente pelo argilomineral caulinita (ou outro mineral pertencente ao grupo da caulinita), além de outros minerais acessórios como, por exemplo, quartzo, mica, feldspato, óxidos de Fe, Ti, Al. A caulinita é o mineral de argila considerado o mais importante e comum do grupo da caulinita, que é composto também pela haloisita, dickita e nacrita (SANTOS, 1989; MURRAY & KELLER, 1993 e BARATA, 1998).

Esses minerais apresentam estruturas cristalinas, de modo geral, similares entre si. No entanto, existem pequenas diferenças que podem ser observadas nos arranjos dos íons nas posições octaédricas, assim como empilhamento das folhas, no hábito dos cristais, entre outras, e que por isso são utilizados nomes distintos (MURRAY, 1986). A caulinita e a haloisita são normalmente os únicos membros desse grupo que ocorrem na forma de depósitos considerados economicamente viáveis, embora, deve-se destacar que há relatos de um depósito de dickita que é explorada para as aplicações em refratários no Japão e um de nacrita no território do México (KELLER, 1981).

A estrutura cristalina da cela unitária da caulinita consiste de duas folhas superpostas unidas por oxigênios comuns às duas folhas. Uma folha apresenta tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, é caracterizada por ser formada por alumínio, oxigênio e hidroxila (MAIA, 2011).

Na Figura 2.1 é possível observar o retículo cristalino da caulinita e suas constituições de folhas tetraédricas e octaédricas.

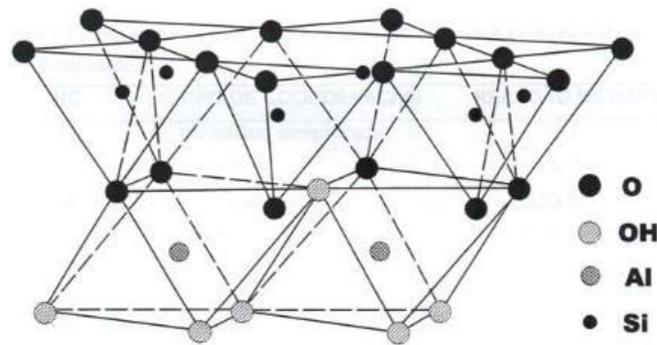


Figura 2.1: Retículo cristalino da caulinita: constituído por uma folha tetraédrica (SiO_2) e uma folha octaédrica $\text{Al}(\text{OH})_3$. Fonte:

(<https://www.google.com.br/search?q=Ret%C3%ADculo+cristalino+da+caulinita&dcr=0&hdhdS>, acessado em 16 de outubro de 2017).

Teoricamente, a fórmula estrutural da caulinita é $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição química teórica, na forma de óxidos é a seguinte: 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; todavia, esses valores são raramente encontrados naturalmente (KLEIN e HURLBUT, 1993).

2.1.2 - Aplicações

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH; tem cor branca, apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (DNPM, 2017).

Apresenta também algumas propriedades como a alta reflectância, os elevados índices de refração, na forma e a distribuição granulométrica das partículas, a reologia e

a compatibilidade com outros materiais, fazem com que esse mineral encontre aplicabilidade na indústria de papel, de tintas, de cerâmica, na construção civil, de borracha e plásticos, de fertilizantes, de inseticidas e farmacêuticas (GIRÃO, MAIA, SILVA, 2002).

A maior consumidora de caulim é a indústria de papel. Na fabricação de papéis comuns e/ou papéis revestidos, principalmente aqueles do tipo *light weight coated* (LWC), o caulim pode apresentar as funções de carga (*filler*) ou revestimento (*coating*). Durante certo período, o caulim se apresentou como o mineral mais utilizado por essa indústria. Entretanto, a necessidade de redução dos custos de produção, aliada à possibilidade de produzir um papel de melhor qualidade, cuja cor não degradasse com o tempo, fizeram com que muitas indústrias de papel passassem a utilizar um processo de produção por rota alcalina ou básica, em vez do tradicional por rota ácida. Um papel produzido em meio ácido apresenta rápida deterioração após 50 anos, o que é evidenciado pelo amarelamento e fragilidade de documentos antigos, enquanto aquele produzido por meio alcalino pode resistir por mais de um século, sem sofrer qualquer alteração. A adoção da rota alcalina fez com que o carbonato de cálcio pudesse ser utilizado, tanto como carga quanto como cobertura, na fabricação do papel (CARVALHO e ALMEIDA, 1997).

As grandes empresas de caulim oferecem uma gama bastante diversificada de produtos para diferentes tipos de mercado (ROSKILL, 2004). Em contrapartida, as pequenas empresas são capazes de especializar-se em pequenos nichos de mercados, como cerâmicas, borracha e catalisadores que, por seu consumo relativamente baixo, não se mostram atraentes para as grandes.

Em virtude de o caulim apresentar em sua estrutura cristalina silício e alumínio é utilizado como material de partida em vários processos e para diferentes tipos de aplicação. Assim, foi utilizado em pesquisas na Universidade Federal do Pará como pozolanas para indústria de cimento por BARATA & DAL MOLIN (2002), BARATA (2007), LIMA (2004), LIMA (2006); agregados na construção civil por FLORES (1997, 2000); produção de refratários por MARTELLI (2004) e sua mais recente utilização, na produção de zeólitas por SALDANHA (2006), MAIA (2007), MAIA *et al.* (2007, 2008), Paz (2010), MORAES (2008), SERRA (2009), MORAES (2010), RODRIGUES (2010), MENEZES (2011), SANTOS (2011), SANTANA (2012), SILVA (2011), MAIA (2011), ROCHA JUNIOR (2011), HILDEBRANDO *et al.* (2012), RODRIGUES (2013),

RODRIGUES *et al.* (2014), ROCHA JUNIOR (2015), FARIAS (2016), COELHO (2016) E PINHEIRO (2016).

O caulim utilizado como material precursor é composto essencialmente pelo mineral caulinita, que é constituído pelos elementos Si e Al, mostrando ser fonte em potencial para o processo de síntese de zeólitas (SANTANA, 2012).

2.1.3 – Produção e o Processo de Beneficiamento

A atividade mineraria do caulim, no Brasil, é de grande importância socioeconômica e em virtude desse aspecto o país se destaca pela grandeza de suas reservas e pela qualidade de seu caulim secundário.

No caso do caulim, o Pará é responsável por mais de 90% da produção do Brasil. O país é o quinto maior produtor de caulim do mundo. No ano de 2017, o país exportou 1.661.987 toneladas de caulim, o que representa um valor de \$ 181.799.682 (IBRAM, 2018).

Aproximadamente, 98% das reservas brasileiras de caulim apresentam características de um minério que pode ser utilizado como cobertura na indústria de papel. Das reservas brasileiras (medidas e indicadas), aproximadamente 93% encontram-se na região norte do País, nos estados do Pará (Imerys S/A e PPSA), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda). Os Estados Unidos, juntamente com a Comunidade dos Estados Independentes, Coreia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 62% do caulim produzido no mundo.

Embora se trate de um mercado produtor bastante concentrado e competitivo, é destacável a posição que o Brasil possui, pois é o único que disponibiliza o minério já beneficiado para o mercado interno e externo a ser utilizado na indústria de papel, o qual responde por 5% da produção mundial (IBRAM, 2018).

Além do Amapá e Pará, que produzem caulim para revestimento e cobertura de papel, são estados produtores: São Paulo, Paraná, Bahia, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Santa Catarina que utilizam o caulim, principalmente no setor de cerâmicas brancas (vasos em geral, porcelanas, etc.). O Estado do Amazonas detém expressivas reservas, de caulim (MAIA, 2007 e MORAES, 2014).

A existência de grandes reservas de caulim no Brasil e as qualidades do minério asseguram os investimentos contínuos no aumento da capacidade instalada, melhorando a infra-estrutura e a logística nos principais mercados consumidores mundiais.

O processo de beneficiamento praticado é basicamente o mesmo em todas as indústrias. Somente são encaminhados às unidades de beneficiamento, os caulins com menos de 10% de areia (resíduo com tamanho acima de 44 μm) e alvura a 78 %. Da unidade de dispersão e desareamento, em que se proporciona uma recuperação em massa do caulim em torno de 88 %, a polpa é transportada para a usina de beneficiamento onde ocorrem as etapas de centrifugação, separação magnética, alveamento químico/floculação, filtragem, redispersão, separação e secagem (MONTE *et al.* 2001).

Na centrifugação, são removidas partículas maiores que 2 μm . Em seguida, o produto das centrífugas (solução de partículas finas < 2 μm) será submetido ao separador magnético, para que impurezas como os óxidos de ferro e titânio, que dão a coloração rosa ao caulim, sejam removidas. A polpa de caulim com partículas menores que 2 μm e não-magnética é aglomerada através de soluções ácidas para melhorar eficiência da etapa de branqueamento químico. Depois, a polpa é filtrada em filtro-prensa e, em seguida, redispersa para ser seca em secadores do tipo “spray-dryer”. A etapa final do beneficiamento consiste no armazenamento do caulim seco e pulverizado em silos de concreto (BARATA, 2007).

Uma empresa que beneficia caulim, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará, apresenta em seu site uma ilustração com os principais mercados no mundo do caulim beneficiado. A Figura 2.2 apresenta os principais mercados.

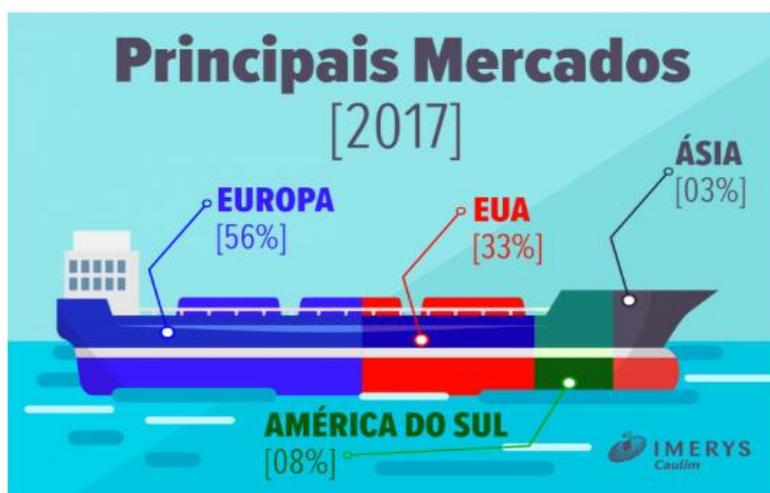


Figura 2.2: Principais mercados do caulim beneficiado. Fonte:

http://www.imersynopara.com.br/pagina/?id=3&id_categoria=35 (Acesso: 04/10/2018)

A Figura 2.3 apresenta o processo simplificado de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica.



Figura 2.3: Fluxograma do processo de beneficiamento de uma indústria exploradora de caulim localizada na região amazônica. Fonte: Adaptado de Barata, 1998.

As indústrias de beneficiamento geram dois tipos de rejeitos, o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cerca de 10% é repostado no próprio local da lavra. O segundo tipo, a quantidade resultante é mais significativa, em torno de 26% da produção, devido ser originado das etapas de

centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtração, sendo o mesmo bombeado para grandes lagoas de sedimentação (MAIA, 2007).

O armazenamento desse rejeito é o problema a ser resolvido, uma vez que, é necessário desmatar grandes áreas para a construção das lagoas de contenção, além do custo de fabricação e de manutenção. Pelo fato de o resíduo de caulim ser bastante volumoso, essas lagoas já se tornaram um problema ambiental de grandes proporções (MORAES, 2014).

As Figuras 2.4 e 2.5 mostram o problema que as lagoas de sedimentação geram, pois estas chegam a ser maiores que a própria indústria e que as lagoas de sedimentação aumentam em número rapidamente.



Figura 2.4: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA. Fonte: Elaborado a partir da base de imagem do “software” Google Earth, acessado em 03/11/2018.



Figura 2.5: Imagem obtidas por satélite das instalações da IRCC S/A, no Distrito de Murucupi, Município de Barcarena-PA. Fonte: Elaborado a partir da base de imagem do “software” Google Earth, acessado em 03/11/2018.

2.2 - METACAULIM

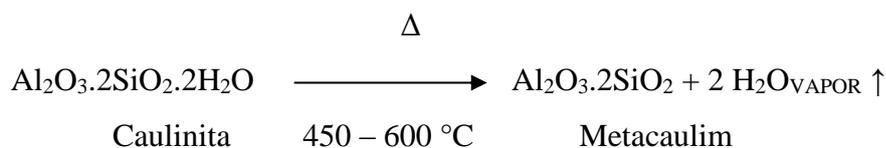
O metacaulim ou metacaulinita é o resultado do processo de ativação da caulinita, o qual é produzido através de tratamento térmico ou mecânico. É a eliminação da água através do grupo OH na estrutura do mineral, mais especificamente na folha octaédrica (BRINDLEY & GIBBON 1968, STOCHE WACLAWSKA, 1981).

Baseados em estudos cristalográficos e por microscopia eletrônica, Brindley e Nakahira, 1959, propuseram uma seqüência de fases para a transição térmica da caulinita em mulita e cristobalita. Os resultados obtidos são discutidos, investigados e usados em revisões até hoje. E ainda, estudos recentes sobre a transformação térmica da caulinita vêm sendo realizados por outros métodos físico-químicos, por exemplo, por colisão de partículas em moinhos de bolas.

Com o aquecimento da caulinita até 200 °C é iniciada a produção de metacaulim, ocorrendo à eliminação da água adsorvida à superfície das partículas. Segundo Brindley e Nakahira (1959) no intervalo de 450-600 °C ocorre desidroxilação, convertendo-se em uma forma não cristalina denominada caulim calcinado ou metacaulinita.

Brindley e Nakahira, 1959, aqueceram metacaulinita, produzida pela desidroxilação da caulinita entre 450°C e 600°C, na faixa de 850°C e 925°C e caracterizaram a transformação desta em “espínélio Al/Si” e em sílica não-cristalina, ou seja, sílica amorfa.

O processo de desidroxilação da caulinita constitui-se em uma reação endotérmica que pode ser representada pela equação química abaixo:



ou



A perda teórica de hidroxila sob a forma de água é de 13,95% e, como produto obtém-se o metacaulim.

A remoção da água livre e das hidroxilas ocorre pela ativação térmica, que oferece a vantagem de destruir matérias orgânicas que possam estar presentes nas argilas, como o caulim. Esse tratamento transforma o caulim em uma excelente fonte de Al_2O_3 e SiO_2 reativos para a utilização em sínteses de alguns processos inorgânicos (BRINDLEY & NAKAHIRA, 1959).

2.3 - ZEÓLITAS

Já se passaram 263 anos, mais especificamente em 1756, com a descoberta da estilbita, o mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted reconheceu pela primeira vez a existência das zeólitas, onde foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido. Essa nova classe de minerais foi designada por zeólita (zéo e lithos) que vem do grego e significa pedra que ferve. Durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram utilizadas pela beleza de seus cristais como jóias, mas com a descoberta de grandes reservas zeolíticas e o advento do processo de síntese, ocorreu uma alteração dessa

situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações (GUINET, 2004 e MAIA, 2007).

A primeira síntese de zeólita foi relatada por St. Clair Deville em 1862, que produziu a zeólita levynita em um experimento que consistia no aquecimento de um tubo de vidro, a 170 °C, contendo uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (BRECK, 1974).

Apenas em 1951, oitenta e nove anos depois que a primeira zeólita foi sintetizada, quando Barrer sintetizou pela primeira vez a analcima, foi utilizada a técnica de difração de Raios X para sua caracterização, conseguindo reprodutibilidade de resultados, o que antes não havia sido obtido por falta de técnicas adequadas (LUZ, 1994 e MORAES, 2014).

Ao longo dos anos, vários pesquisadores baseados em estudos e dados de caracterização classificaram as zeólitas e contribuíram para o desenvolvimento desses materiais, os quais são interessantes em virtude de possuir diversas aplicações.

Para KIRK (1978), estruturalmente, as zeólitas são polímeros inorgânicos cristalinos baseados em uma armação estendida infinitamente de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio.

BARRER (1978) definiu as zeólitas como tectosilicatos, pois são formados por união simultânea dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , resultando em uma espécie aniônica tridimensional, na qual o átomo de oxigênio é compartilhado por esses tetraedros.

Em uma classificação mais geral, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio. Situado dentro dos sítios tetraédricos, formados pelo oxigênio pode estar um íon Si^{+4} ou um Al^{+3} (SILVA, 1999). Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions intersticiais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}) e formam uma estrutura aberta, com grandes canais, onde a água e outras moléculas podem se alojar e apresentar considerável liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e uma hidratação reversível (DANA, 1981). Por isso, quando aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, deixando a estrutura intacta, após a desidratação completa da zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água ou outras substâncias (DEER, 1975).

MCCUSKER *et al.* 2001, classifica zeólitas como um material microporoso ou mesoporoso ordenado que pode ser descrito em termos de uma estrutura hospedeira, que define uma estrutura de poros, que pode conter espécies visitantes. A terminologia

descreve as características pertinentes do hospedeiro e dos poros porque esses materiais são frequentemente usados como catalisadores ou peneiras moleculares, características que controlam a difusão de espécies e restrições de espaço para intermediários de reações.

Outra definição sobre zeólitas é descrito pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (MONTE e RESENDE, 2005), a qual extrapola o universo dos tectosilicatos (tetraedros SiO_4 e AlO_4), 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 (COOMBS *et al.*, 1997).

Em relação ao mercado mundial de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares, foi verificado um crescimento imenso desde sua introdução como material industrial, em 1954, sendo que em 2008 sua comercialização alcançou $1,8 \times 10^6$ toneladas. A maior parte (72%) foi destinada para a produção de detergente, em que zeólita A (e recentemente a fase P) é utilizada no processo de troca iônica. O preço das zeólitas muda consideravelmente conforme sua aplicação. Nos Estados Unidos, para catálise, os preços variam de US\$ 3- 4/kg (para os processos catalíticos no refinamento de petróleo) para cerca de US\$ 20/kg (para catalisadores especiais). Para adsorventes, de US\$ 5- 9/kg para acima de US\$ 10/kg, no caso de adsorventes especiais. Para produção de detergente o preço tem valor de cerca de US\$ 2/kg. Já as zeólitas naturais para aplicações gerais são vendidas por US\$ 0,04 – 0,25/kg e como adsorventes industriais por US\$ 1,50 – 3,50/kg (DAVIS & INOBUCHI, 2009).

2.3.1 – Estrutura e Classificação das Zeólitas

A Figura 2.6 mostra a estrutura das zeólitas, que é formada por tetraedros do tipo TO_4 e, sendo que a letra T representa os átomos de Al e Si (BRECK, 1973).

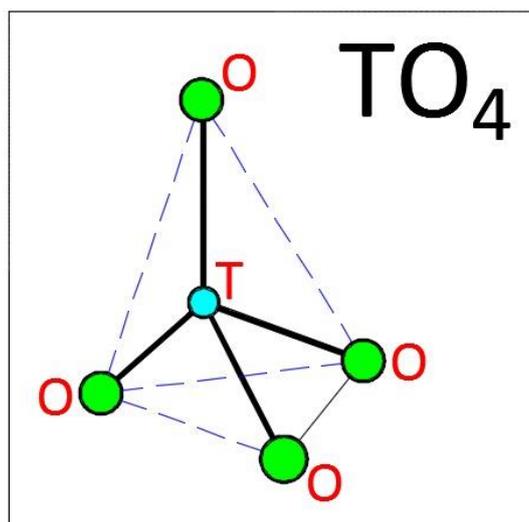


Figura 2.6: Estrutura básica das zeólitas: tetraedro de Si e Al. Fonte: Adaptado de Breck (1973).

Ao compartilhar os átomos de oxigênio, os tetraedros ligam – se uns aos outros formando unidades secundárias de construção. As unidades secundárias de construção (*SBU*, do inglês *Structural Base Units*), possuem até 16 átomos em tetraedro, sendo que pode haver a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, S8R, D8R) (BRECK, 1973; LUZ, 1995 e MORAES, 2014).

Na Tabela 2.1, está descrita a classificação das zeólitas segundo BRECK (1973).

Tabela 2.1: Estrutura das zeólitas segundo BRECK (1973).

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 – 1 T ₅ O ₁₀	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 – 4 – 1 T ₁₀ O ₂₀	Heulandita, Stilbita

Fonte: LUZ, 1995.

As superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares resultam de arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção (BRECK, 1973). O sistema poroso pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A susceptibilidade de uma zeólita à desativação é determinada pela

dimensão do sistema de canais, já a mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita, contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais (ARENDS, 1997).

As estruturas da zeólita tipo A, com os átomos de silício ligados aos átomos de oxigênio, formando tetraedros, bem como a célula unitária (a) e o sistema de canais (b), são mostradas na Figura 2.7.

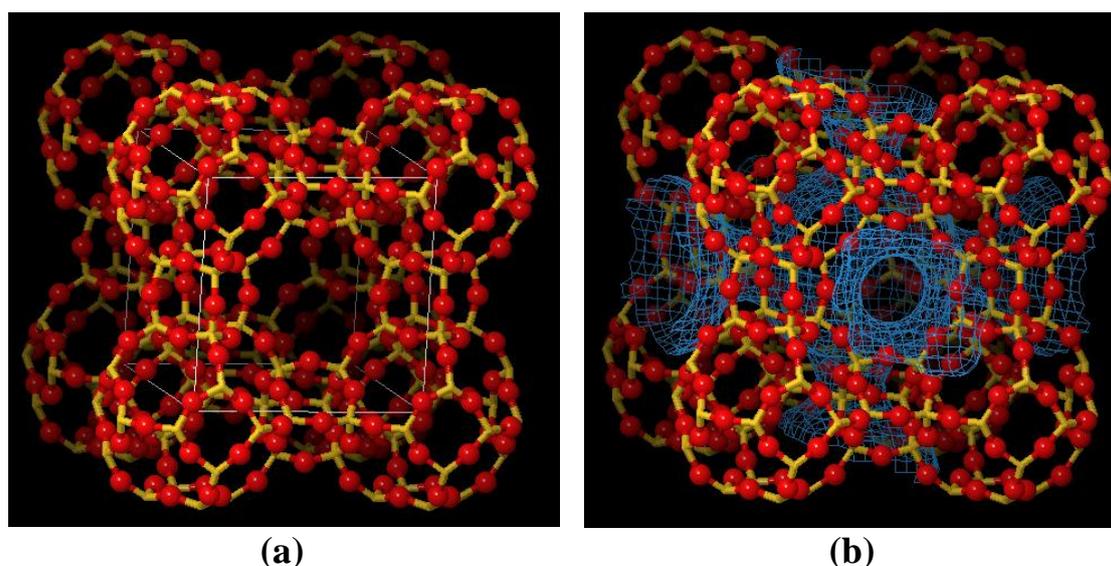


Figura 2.7: (a) Estrutura da zeólita A com a célula unitária e (b) Estrutura da zeólita A com seu sistema de canais. Fonte: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=LTA, acessado em 03 de novembro de 2018).

Os centros dos tetraedros de TO_4 das zeólitas são ocupados por átomos de silício e de alumínio, numa proporção Si/Al que pode variar de 1 : 1 até ∞ : 1. Essa razão é definida segundo a regra de Löwenstein.

A fórmula estrutural expressa pela cela unitária pode ser representada da seguinte forma: $M_{x/n}^{n+} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y]_z H_2O$, em que 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 célula unitária, e a porção entre colchetes, representa a composição da armação estrutural (LUZ, 1995; FERNANDES, 2006; MAIA, 2011 e MORAES, 2014).

As unidades de construção secundárias (SBU's), são mostradas na Figura 2.8.

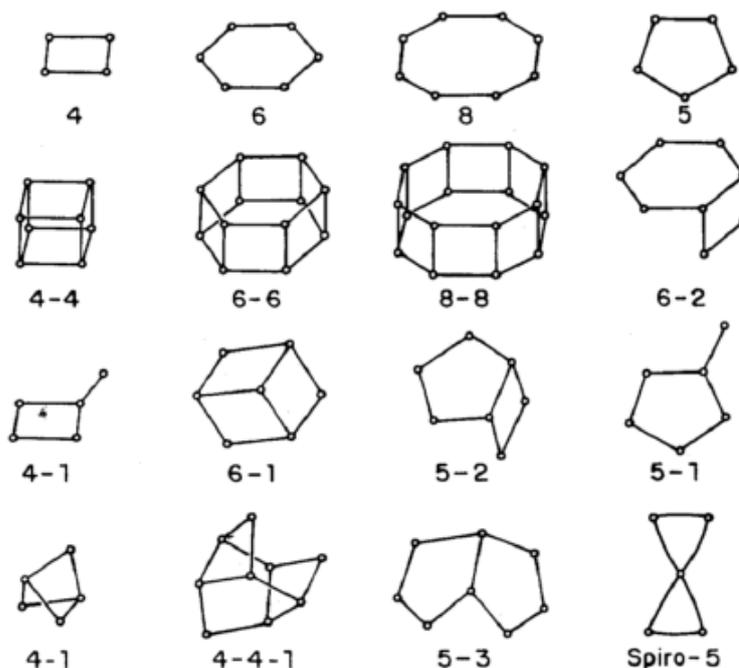


Figura 2.8: Unidades Secundárias de Construção. Fonte: Meier & Olson (1992).

Para a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as zeólitas são parte da família das peneiras moleculares, que são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. As zeólitas apresentam poros com abertura de até 2 nm, sendo dessa maneira classificada como material microporoso (MCCUSKER *et al.* 2001).

2.3.2 – Propriedades e Utilização das Zeólitas

Na natureza estão presentes mais de 80 espécies de zeólitas, e devido às diversas aplicações tecnológicas em que as zeólitas são empregadas, as mesmas vêm ganhando uma importância econômica que estimula a sintetização desses materiais em laboratórios, de forma artificial, já existe centenas de tipos de famílias desses minerais com composição química e propriedades industrialmente importantes (MONTE e RESENDE, 2005).

Em relação às importantes propriedades estruturais pode-se destacar alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais e poros uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores

e propriedades catalíticas que tornam essa estrutura útil em um vasto número de processos industriais (LUZ, 1995 e ROCHA JUNIOR, 2015).

As zeólitas possuem uma estrutura microporosa com poros de dimensões bastante definidas, por consequência dessa estrutura são minerais que apresentam grande capacidade de adsorção e por isso recebem o nome de peneiras moleculares. Os poros permitem a entrada de moléculas pequenas e impedem a entrada de moléculas grandes, ou seja, nada mais é do que um processo seletivo (FERRET, 2004).

A capacidade de troca catiônica das zeólitas está relacionada com a razão Si/Al, a qual apresenta uma proporção de 1:1, pois quando um átomo de Si é substituído por um átomo de Al, é gerada uma carga negativa que por conseguinte é compensada por cátion. Os cátions podem entrar ou sair das estruturas zeolíticas e é por isso que quando as zeólitas são imersas em líquidos pode haver troca catiônica entre ambos. A capacidade como peneira molecular de uma determinada zeólita é que define a preferência por um determinado cátion. Essa preferência pode ocorrer também pela competição da zeólita com a fase aquosa pelos cátions presentes. Quanto às propriedades catalíticas das zeólitas, estas estão relacionadas à substituição do Si pelo Al nas suas estruturas cristalinas com a consequente formação de sítios ativos, bem como à seletividade de forma de suas estruturas (FERRET, 2004).

As zeólitas possuem propriedades catalíticas não encontradas nos catalisadores convencionais amorfos. Essas propriedades são consequência da morfologia, da superfície ativa, do sistema interno de passagens e vazios, do tamanho das cavidades internas, da estabilidade térmica e a propriedade de troca catiônica (MORAES, 2014).

A estabilidade térmica das zeólitas pode ser observada com descoberta de que as zeólitas podem ser aquecidas passando de seu ponto de desidratação sem colapso de sua estrutura. Essa propriedade atraiu a atenção de muitos pesquisadores. A geometria das redes cristalinas é indiscutivelmente o maior fator na estabilidade, contudo não há uma relação quantitativa para prever a estabilidade de certas estruturas. Até mesmo correlações empíricas entre estabilidade e estrutura, são dificultadas devido a outros fatores existentes que fazem contribuições simultâneas (RABO, 1974).

Em geral, existe uma relação entre razão sílica-alumina e sua estabilidade; zeólitas com maior quantidade de sílica tendem a ser mais estáveis. Muitos autores atribuem a alta estabilidade relativamente às zeólitas como mordenita, clinoptilolita, e erionita, aos seus altos conteúdos de sílica. Porém, essa relação não foi convincente para outras zeólitas

com baixo teor de sílica em sua composição, como a zeólita A, que apresenta pouca variação de sua estrutura, ao ser exposta a alta temperatura (RABO, 1974).

A natureza e o número de cátions que estão presentes na estrutura das zeólitas, contribuem significativamente para a sua estabilidade. Alguns pesquisadores observaram que a temperatura está associada ao colapso da estrutura, e aumenta quando um determinado cátion é trocado por outro na zeólita. Para a Chabazita, a temperatura na qual ocorre o colapso estrutural para a série de cátion trocável, é dada na seguinte ordem: 731°C para Li, 921°C para Na e 1064°C para K. O mesmo comportamento geral de aumento de estabilidade térmica com o tamanho do íon, na série álcali, foi observado para zeólita A e Analcima. Alguns autores atribuem esta relação à habilidade de vários cátions em ocupar os vazios dos cristais, depois da desidratação (RABO, 1974).

Ao se tratar da estabilidade das zeólitas em meio ácido, deve-se mostrar que essa propriedade é uma das grandes restrições encontradas nas zeólitas. Essa restrição é devido à solubilidade do alumínio presente na estrutura zeolítica, ou seja, as zeólitas, por sua natureza, possuem estrutura extremamente aberta e seu alumínio está, conseqüentemente, sujeito ao ataque ácido (MAIA, 2007).

Algumas zeólitas podem suportar a remoção de algum, ou todo alumínio da sua estrutura, sem total colapso, não levando à modificação substancial no padrão de raios X. Isso leva alguns autores, equivocadamente, a concluir que a zeólita permaneceu inalterada. Provavelmente a exposição ao meio ácido, muitas vezes modifica a estrutura das zeólitas. O efeito de tais modificações é bem estabelecido em alguns casos, suspeito em outros e incontestavelmente não detectável em muitos (MAIA, 2007).

A ação ácida sobre a zeólita pode alterar sua estrutura, através de um completo colapso da mesma para a produção de sua forma ácida, sendo esse processo acompanhado por um elevado ou baixo teor de remoção de alumínio estrutural ou desaluminação, dependendo do tratamento ácido utilizado. A desaluminação, obviamente reduz o número de sítios trocáveis, resultando em uma série de adsorventes com propriedades modificadas. A desaluminação não é bem entendida e depende de uma variedade de fatores, incluindo tipo de ácido, tempo e temperatura de tratamento e histórico térmico da zeólita (MORAES, 2010).

COELHO (2016) explana diversas aplicações para as zeólitas, dentre elas: Abrandamento de água, aplicação em petróleo, aquicultura, área ambiental, condicionadores de solo, construção civil, controle de odores, filtragem de ar, nutrição animal, produção de papéis, resíduos radioativos, utilização na agropecuária, etc.

2.3.3 - Síntese do Material Zeolítico

Há duas maneiras usadas comercialmente na produção de zeólitas. O processo hidrogel, que é a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado, e a cristalização a partir de caulim calcinado, conhecido como processo hidrotermal (DNPM, 2009).

O processo hidrotermal é o mais utilizado por pesquisadores do mundo todo, uma vez que a disponibilidade de matéria-prima, caulim, é abundante. Além do mais se trata da transformação de um resíduo da indústria mineral.

A cristalização de zeólitas, na síntese hidrotermal, ocorre a partir de sistemas aquosos, os quais contêm os componentes químicos necessários, em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado (BRECK, 1974), formando o que se conhece como mistura reacional, que será mantida por um período de tempo a uma determinada temperatura e pressão constantes. Na mistura reacional, pode-se encontrar um gel co-precipitado ou um sólido amorfo com uma base forte ou uma solução com alto pH, introduzida na forma de um hidróxido de metal alcalino (MAIA, 2007).

A mistura reacional, ou seja, o gel é cristalizado em um sistema hidrotérmico fechado, a uma temperatura variando da temperatura ambiente a cerca de 175 °C. Em alguns casos, temperatura elevada, de 300 °C, é usada. A pressão é geralmente a pressão autógena, aproximadamente equivalente à pressão de vapor saturado de água, na temperatura correspondente. O tempo requerido para cristalização varia de poucas horas a vários dias (BRECK, 1973).

Vários são os problemas na química da síntese de zeólitas. Porém, as impurezas presentes nos materiais de partida (matéria-prima) são bastante estudadas. Esses contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar um produto não desejado. Eles, também, podem ser solúveis e resultar na formação de silicato diferente ou espécie de metalossilicato em solução, ou ainda podem ocasionar a formação de uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar (PETKOWICZ, 2004 e MORAES, 2010).

O caulim é empregado como material de partida em vários processos importantes de síntese de zeólita. Se o mesmo for usado puro, ou seja, não calcinado, quando misturado com hidróxido de sódio, geralmente o produto será o feldspatóide hidratado, que são silicatos qualitativamente semelhantes aos feldspatos, porém deficientes em sílica

como: Albita – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; Nefelina – $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou hidroxisodalita. Porém, se o caulim for convertido para metacaulim através de tratamento térmico e esse, por sua vez, reagir com a mesma base, zeólita A será formada (BRECK, 1973).

Muitas são as fontes para os reagentes das sínteses hidrotermais. BARRER (1978) utilizou nas sínteses, soluções de silicatos e aluminatos. O gel de sílica também é muito empregado como fonte de sílica (RODRIGUES, 1984).

Os primeiros estudos de síntese de zeólitas no Brasil foram realizados por PUCCI & SOUZA SANTOS, 1989. Duas zeólitas de sódio foram sintetizadas a partir de caulinita e de metacaulinita e de aluminato com características físicas diferentes. De 1978 a 1979 no convênio IPT-EPUSP, foi retomado o estudo da síntese da zeólita X e Y em escala de laboratório, visando seu emprego como armazenadora de gás natural (RODRIGUES, 1984 e MORAES, 2010).

Na síntese de zeólitas, diversas variáveis termodinâmicas são importantes a serem controladas: Temperatura, pressão e composição dos reagentes.

No entanto, nas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser determinada e controlada cineticamente, só o controle das variáveis não determina se os produtos obtidos serão os desejados. Há a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, a princípio haverá a cristalização da fase menos estável, para em seguida haver a transformação das outras fases, consideradas mais estáveis. (Regra de Ostwald das transformações sucessivas) (ROCHA JUNIOR, 2015).

Outros fatores não termodinâmicos tais como, tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “templates” (Cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influem decisivamente na síntese de zeólitas. A fase intermediária de pré-nucleação, onde os núcleos de vários espécimes de material zeolítico podem se formar ou desaparecer sem tornar viável o crescimento cristalino é de importância decisiva, pois essas flutuações podem determinar em alguns casos, o aparecimento de mais uma espécie de germe em seus pontos críticos de crescimento e conseqüentemente a cristalização de mais de uma espécie de zeólita (SALDANHA, 2006).

Um exemplo de formação de mais de uma espécie zeolítica é durante a síntese da zeólita A, quando se estuda a influência de variáveis, como: tempo de síntese, temperatura e concentração de sódio, no material sintetizado pode ocorrer a formação de outra fase conhecida como hidroxisodalita. Isto faz com que seja possível determinar quais

condições são mais favoráveis para produzir uma ou outra espécie zeolítica (BRECK, 1974).

2.4 – ZEÓLITA TIPO A

Em 1956 REED & BRECK sintetizaram a zeólita A pela primeira vez. Normalmente é sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrometros de tamanho, possui relação Si/Al igual a 1 e alta capacidade de troca de catiônica (BRECK,1974).

A zeólita A apresenta uma proporção Si/Al de 1:1, a mesma proporção é característica do caulim e do metacaulim, assim sendo sua fórmula oxida pode ser representada da seguinte maneira: $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$.

A zeólita A é conhecida comercialmente por zeólita 4A, devido o sódio ser o cátion de compensação, o que faz com que o diâmetro efetivo do poro da zeólita seja aproximadamente 4Å.

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 $\text{M}_{12/m} [(\text{AlO})_{12} (\text{SiO})_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, em que 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 (MAIA, 2007).

São várias as finalidades que podem ser dadas as zeólita A, por exemplo, na indústria química e de petróleo. Ela pode ser utilizada como catalisador, peneiras moleculares, troca iônica, etc. Ou seja, estas aplicações possibilitam o uso da zeólita A no tratamento de efluentes industriais, na construção civil, como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergentes, na remoção de água na secagem de gás refrigerante, etc.

A zeólita A chama a atenção por causa de suas aplicações, uma vez que, apresenta 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). É uma daquelas substâncias cristalinas que não possuem um equivalente mineral, porém, pelo número de publicação, há um grande interesse no seu processo de síntese devido às suas características (MAIA, 2011).

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: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot X SiO_2 \cdot Y H_2O$. 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).

A estrutura porosa é constituída por redes tridimensionais de cavidades de adsorção. Essa cavidade é aproximadamente esférica com um diâmetro de 11,4 Å. Moléculas podem entrar nesta cavidade através de seis canais, cada uma com uma abertura de 4,2 Å. Essas aberturas são quase circulares na forma (RABO, 1974).

A célula unitária da zeólita A contém 24 tetraedros, $12AlO_4$ e $12SiO_4$. Quando completamente hidratada, existem 27 moléculas de água. Quando desidratada, a célula unitária constante da zeólita A diminui para aproximadamente 0,02 Å, assim confirmando a natureza muito rígida da estrutura do aluminossilicato (BRECK, 1974).

As unidades secundárias de construção são o anel duplo de 4 tetraedros (D4R), estes apresentam uma cadeia- β , também conhecida como Cavidade Sodalita, com 24 átomos T, seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6. As cavidades sodalita são fundidas por anéis de 4, formando eixos de conexão cúbicos e a α - cavidade com doze anéis de 4 membros, oito anéis de 6 e seis anéis de 8. A estrutura resulta em uma super cavidade com 11,4 Å, cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros (aproximadamente) esféricos com oito oxigênios de 4,1 Å (BRAGA & MORGON, 2007 e MAIA, 2011). Na Figura 2.9 é possível observar as unidades secundárias de construção.

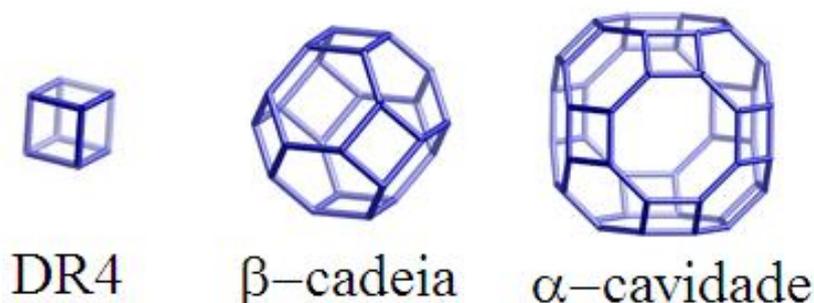


Figura 2.9: Unidades secundárias de construção da Zeólita A. Fonte: (<http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=LTA>, acessado em 03 de novembro de 2018).

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

A Figura 2.10 apresenta a estrutura da zeólita A, assim como seu sistema de canais.

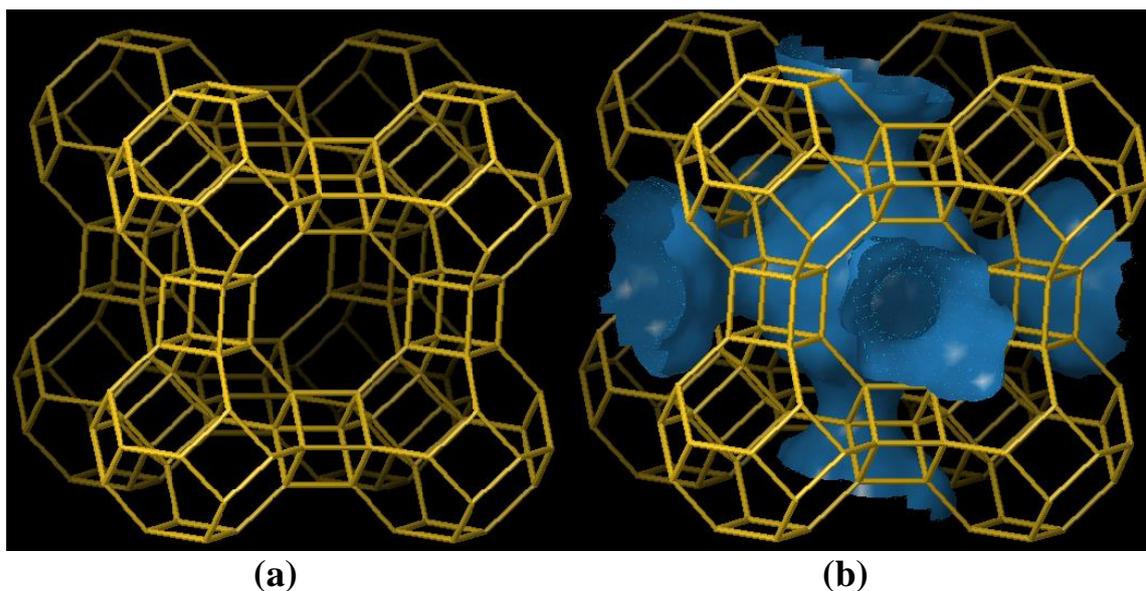


Figura 2.10: (a) Estrutura da zeólita A e (b) Estrutura da zeólita A com seu sistema de canais. Fonte: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=LTA, acessado em 03 de novembro de 2018).

2.4.1 – Síntese da Zeólita A

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 μm , 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 (MAIA, 2007).

A síntese da zeólita tipo A vem sendo motivo de estudo e publicação para vários autores. A Tabela 2.2 apresenta alguns trabalhos que produziram a zeólita A.

Tabela 2.2: Síntese da zeólita NaA com material de partida e sistema de produção.

Autor (a), ano	Material de Partida	Forma de Produção
Kim, 2000	Caulim	Dinâmico
Mahir, 2005	Caulim	Dinâmico
Jingxi, 2005	Gel de Alumino silicato	Estático e Dinâmico
Maia, 2007	Resíduo de caulim	Estático
Rodrigues, 2010	Resíduo de caulim	Estático
Maia, 2011	Resíduo de caulim	Estático
Rodrigues, 2013	Caulim de enchimento	Estático
Moraes, 2014	Caulim de enchimento	Estático e dinâmico
Farias, 2016	Caulim de enchimento	Dinâmico
Pinheiro, 2016	Resíduo de caulim	Dinâmico

2.4.2 - Aplicações da Zeólita A

As zeólitas sintéticas foram utilizadas comercialmente pela primeira vez nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina.

Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica;
- i) química inorgânica.

A zeólita A é utilizada em processos de catálise, pois a cavidade interna é grande o suficiente para mudar a estrutura das reações para ocorrer, mas o poro pequeno significa que apenas uma estrutura específica pode entrar na cavidade para a reação, normalmente n-parafinas e olefinas.

A zeólita A, assim como outras zeólitas sintéticas, apresenta considerável capacidade de troca catiônica, têm poucas impurezas e seus poros possuem canais com dimensões definidas (CLIFTON, 1987).

Na produção de detergentes, houve a substituição dos fosfatos (antes utilizados) por zeólitas A. A principal função dos fosfatos é a redução da dureza da água, contudo o uso dessa substância gera danos ao meio ambiente. A grande capacidade de troca catiônica da zeólita A faz dela o substituinte mais indicado, sendo adicionada na forma de pó durante a formulação (HARRIES, 1992).

Zeólitas do tipo A também apresentam potencial para aplicação na área ambiental, mais especificamente como adsorventes, e podem ser utilizadas em vários processos (LUZ, 1995):

- a) remoção de nitratos contidos em urinas de animais (áreas de criação confinada), visando evitar a contaminação de lençóis freáticos;
- b) remoção de metais pesados (Pb, As, Cd, Hg, Zn) em efluentes minero-metalúrgicos;
- c) tratamento de esgotos urbanos;
- d) uso em detergentes de lavanderia, em regiões de água dura;
- e) abrandamento de águas industriais e domésticas;
- f) purificação de gases e efluentes industriais (adsorção).

2.5 – ZEÓLITA TIPO SODALITA

O mineral zeólita tipo sodalita pode ser descrito pela fórmula geral $M_8[ABO_4]_6X_2$, onde M é um cátion monovalente, como Na^+ , Li^+ e Ag^+ . A e B são espécies capazes de formar tetraedros (Al e Si) e X pode ser uma variedade de ânions mono e bivalentes (JOHNSON *et al.* 1999). A estrutura está baseada em uma cadeia octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al ligado tridimensionalmente (ENGELHARDT *et al.* 1992).

A estrutura da sodalita, bem como seu sistema de canais está em evidência na Figura 2.11.

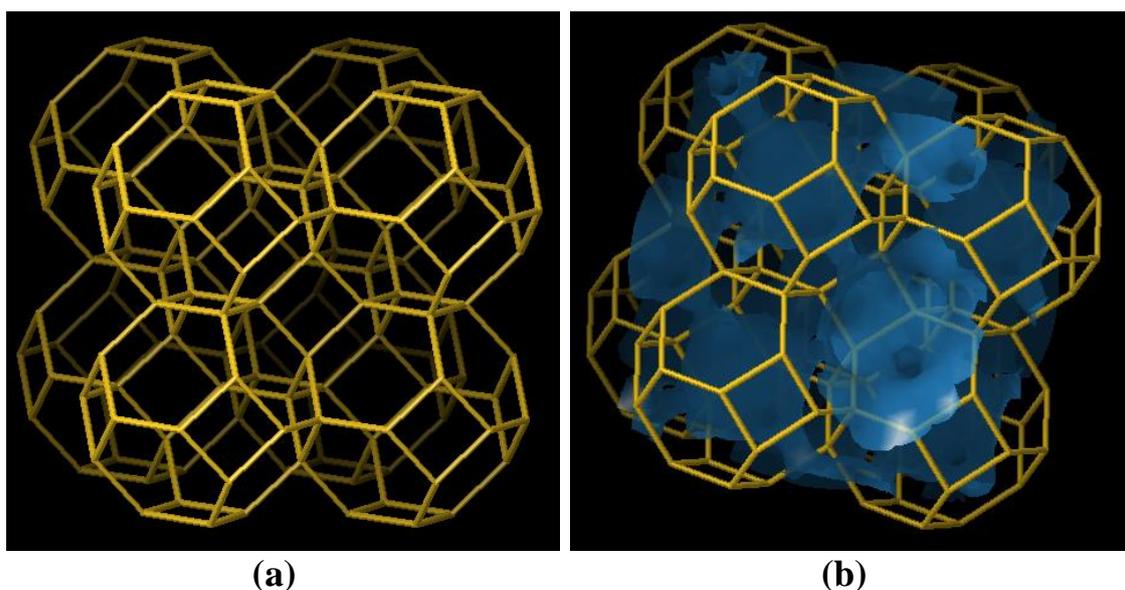


Figura 2.11: (a) Estrutura da sodalita e (b) Estrutura da sodalita com seu sistema de canais. Fonte: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=SOD, acessado em 03 de novembro de 2018).

A sodalita mais conhecida e caracterizada é aquela onde o ânion monovalente está no centro da cadeia- β e coordenado por íons sódio, formando aglomerados tetraédricos M_4X na cadeia- β (BRECK, 1974). A sodalita natural com cloreto, cristaliza no sistema cúbico, $a_0 = 0,887$ nm, grupo espacial $P\bar{4}3n$ com uma composição de célula unitária de $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$; na qual os oito sódios são estruturalmente equivalentes e o cloreto está no centro do octaedro truncado. Sodalitas que possuem ânions hidróxido para estabilizar cargas estruturais são denominadas de hidroxisodalitas, $Na_6(AlSiO_4)_6 \cdot 8H_2O$, mas possuem a mesma estrutura da sodalita com ordenamento cadeias- β e tamanho de poro de 0,28 nm (OCANTO *et al.* 2005).

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.* 1997, SMITH *et al.* 2008). Outros como Benharrats *et al.* (2003) e Kallai & 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 e cristaliza-se com mais facilidade a partir de metacaulinita. Como essas duas zeólitas são fases

metaestáveis, partindo-se de metacaulinita, a sodalita cristaliza-se após a zeólita A (MAIA, 2011).

Deve-se destacar que a síntese da sodalita parece não ser afetada pelas impurezas contidas no caulim. Oito tipos de caulins de diferentes localidades foram utilizados na síntese de zeólitas, e em todos os produtos foi verificada somente a síntese da hidroxisodalita (KALLAI & LAPIDES, 2007). 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, independentemente 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 (MAIA, 2011).

A zeólita sodalita é conhecida por ser um produto formado, de maneira involuntária, no processo Bayer (processo de transformação da bauxita em alumina). Muitas vezes, ela é descartada juntamente com o rejeito do processo conhecido como lama vermelha, o que corresponde a aspectos positivos e/ou negativos, pelo fato de que na sua estrutura são inseridas impurezas, contidas no licor, que são prejudiciais para o processo, mas por outro lado, a perda de sódio é um dos maiores custos nesse processo (MELO, 2103).

2.6 – 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. Esses processos recebem o nome de adsorção (ROSSEAU, 1987).

O processo de adsorção é uma operação unitária bastante importante, que vem acompanhando o acentuado desenvolvimento da indústria petroquímica. A adsorção somou-se aos vários processos de separação existentes, especialmente como uma alternativa em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente e/ou onerosa (GOMIDE, 1988).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a capacidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies,

substâncias existentes em soluções ou gases (GOMIDE, 1988). É um fenômeno espontâneo, a temperatura e pressão constantes, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial ($\Delta G^\circ < 0$). Uma vez que a liberdade de translação do adsorbato é reduzida na adsorção, ou seja, há uma diminuição da desordem do sistema, a variação de entropia (ΔS°) é negativa. Assim para que a equação 2.1 seja negativa a entalpia (ΔH°) do sistema também terá que diminuir ($\Delta H^\circ < 0$), isto é, a adsorção é um processo exotérmico (CIOLA, 1981 e ATKINS & PAULA, 2008). Porém podem ocorrer exceções, quando o adsorbato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície, por exemplo, a adsorção de H_2 em vidro é endotérmica. Neste caso, a variação de entropia no processo é suficientemente positiva para superar a pequena variação positiva de entalpia (ATKINS & PAULA, 2008).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (2.1)$$

De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CAVALCANTE JUNIOR, 1998).

A separação pelo processo de adsorção é baseada em três mecanismos distintos: estérico, equilíbrio e mecanismo cinético. No mecanismo de separação estérico, o sólido poroso como, por exemplo, as zeólitas têm seus poros com dimensões restritas que permitem apenas a passagem de pequenas moléculas com tamanho e forma adequada, ao passo que outras moléculas são totalmente excluídas. O mecanismo de equilíbrio é baseado nas diferentes capacidades que o sólido possui para acomodar diversas espécies, ou seja, as espécies mais fortemente afins ao adsorvente são preferencialmente removidas pelo sólido. O mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão de diversas espécies no interior dos poros. Portanto, pelo controle do tempo de exposição a espécie mais rapidamente difundida é preferencialmente removido pelo sólido (DO 1998, YANG 2003).

2.6.1 – Tipos de Adsorção.

A adsorção pode ser de dois tipos: física e química. Na adsorção física, também chamada de fisissorção 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 esta 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 (YANG, 2003).

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 *et. al.* 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 da temperatura. Considerando a natureza da ligação, este efeito pode ser esperado (HINES e MADDOX, 1985).

2.6.2 – Tipos de 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 três categorias: microporos (< 20Å), mesoporos (20 Å - 500 Å) e macroporos (> 500 Å).

As zeólitas são adsorventes microporosos e são empregadas em diversos processos. Outros adsorventes comumente utilizados são: carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada, peneiras moleculares e tetra-fuller.

2.6.3 – Isotermas de adsorção.

A IUPAC recomenda que a maioria das isotermas de fisissorção podem ser agrupadas em seis tipos, como mostra a Figura 2.12 (SING *et al.* 1985). Estas mostram a variação de Θ (grau ou fração de recobrimento) com a pressão, a uma temperatura constante que configura uma isoterma de adsorção (ATKINS & PAULA 2008).

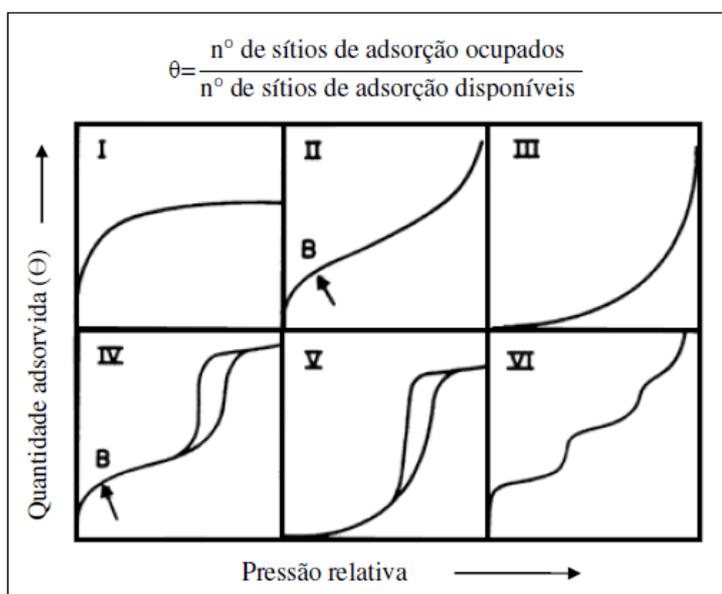


Figura 2.12: Os seis tipos de isotermas de fisissorção, Fonte: adaptado de (SING *et al.* 1985).

- a) **Isoterma tipo I:** são características de sólidos microporosos que possuem, relativamente, pequenas superfícies externas como carvões ativados, zeólitas e certos óxidos porosos (SING *et al.* 1985). Como pode ser visto é uma isoterma

hiperbólica, atingindo um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual a unidade. A explicação deste comportamento é que a adsorção está limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula (HOUGEN *et al.* 1973).

- b) **Isoterma tipo II:** é a forma normal de isotermas obtidas com sólidos adsorventes não porosos ou macroporosos. Representa sem restrição um processo de adsorção em monocamada. O início da seção quase linear da isoterma até o ponto B, indica a construção da monocamada sobre a superfície do sólido adsorvente, sendo o ponto B o final desse processo e também indica o início da adsorção em multicamadas de espessura indefinida (SING *et al.* 1985).
- c) **Isoterma tipo III:** apresenta curvatura convexa para o lado das abscissas, sendo que este tipo não é comum, mas existe um número de sistemas que dão isotermas com curvatura gradual e um ponto B indefinido como adsorção de nitrogênio em polietileno, cloreto de etila sobre carvão vegetal a -78°C e dos vapores de bromo e iodo sobre sílica gel a 19°C . Em tais casos, as interações adsorbato-adsorventes desempenham um papel importante (HOUGEN *et al.* 1973, SING *et al.* 1985).
- d) **Isoterma tipo IV:** são caracterizadas pelo seu *loop* de histerese, que está associado com a condensação capilar que ocorre nos mesoporos e pelo seu limite superior na faixa de altas pressões relativas. A parte inicial desta isoterma é atribuída para a adsorção monocamada – multicamada uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente no Tipo II (SING *et al.* 1985). Este tipo de isoterma é encontrado em muitos sistemas com adsorventes mesoporosos como adsorção do vapor de água sobre o carvão vegetal a 29°C e dos vapores de benzeno, sobre o gel de óxido férrico (HOUGEN *et al.* 1973).
- e) **Isoterma tipo V:** este tipo de isoterma é rara, é semelhante ao tipo III nos intervalos inferior e médio de saturação relativa, em que a interação adsorbato-adsorbato é fraca (SING *et al.* 1985). A curvatura convexa inicial pode justificarse, porque o calor de adsorção da primeira camada se torna menor do que o calor de condensação normal devido a interação. Este tipo pode ser encontrado, por

exemplo, na adsorção de água sobre carvão ativado a 100°C e de nitrogênio em gel de alumina-sílica (HOUGEN *et al.* 1973).

- f) **Isoterma tipo VI:** a nitidez dos passos (degraus) depende do sistema e temperatura, representa o passo a passo da adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa uniforme. A altura do passo agora representa a capacidade da monocamada para adsorver cada camada e, no caso mais simples, permanece quase constante durante duas ou três camadas adsorvidas. Entre os melhores exemplos de isotermas do tipo VI são aqueles obtidos com argônio ou criptônio em carbono grafitado à temperatura do nitrogênio líquido (SING *et al.* 1985).

2.6.4 – 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 & PALANIVELU, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.2:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.2)$$

Sendo C_e (mg/L) a concentração da solução no equilíbrio e q_e (mg/g) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros K (L/mg) e q_m (mg/g) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro q_m (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K (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 2.3 (MAGDYA & DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L \cdot C_m)} \quad (2.3)$$

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 adsorptivo é a relação entre as constantes de Langmuir do 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).

2.6.5 – Isotherma de Freundlich.

A isoterma de Freundlich é uma expressão empírica. É possível observar na equação dessa isoterma (Equação 2.4), 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).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Onde K_F ((mg/g) (L/mg)^{1/n}) 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 & AYDIN, 2006).

2.6.6 – Isoterma de Dubinin-Radushkevich (DRK).

É um modelo geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia gaussiana sobre uma superfície heterogênea. O modelo frequentemente ajusta com sucesso as atividades de alto soluto e a faixa intermediária de dados de concentração (DABROWSKI, 2001 e GUNAY, 2007).

$$q_e = q_s \exp(-k_{ad} \varepsilon^2) \quad (2.5)$$

O parâmetro ε pode ser calculado:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2.6)$$

Onde k_{ad} é a Constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2), ε é a Constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich, q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (mol/g), q_s é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol/g), R é a Constante dos Gases (J/mol K) e T é a Temperatura Absoluta (K).

Uma das características únicas do modelo isotérmico Dubinin-Radushkevich (DRK) reside no fato de que é dependente da temperatura, dessa forma, quando dados de adsorção em diferentes temperaturas são plotados em função do logaritmo da quantidade adsorvida em relação ao quadrado da energia potencial, todos os dados adequados estarão na mesma curva, denominada curva característica (FOO & HAMEED, 2010).

2.6.7 – Isoterma de Tempkin.

Essa isoterma contém um fator que explicitamente leva em conta as interações adsorvente-adsorvente. Ao ignorar o valor extremamente baixo e grande das

concentrações, o modelo assume que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente em vez de logarítmico com cobertura (TEMPKIN, 1940 e AHARONI, 1977).

A expressão da isoterma de Tempkin é representada pela Equação 2.7:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t C_e \quad (2.7)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol/K), T é a temperatura a 298K, A_t e b_t são constantes da isoterma de Tempkin.

2.6.8 – Isoterma de Redlich-Peterson.

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade (NAGY *et al*, 2014). O modelo de Redlich-Peterson é apresentado na Equação 2.8.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (2.8)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L), K_R a Constante de Redlich Peterson (L/g), a_R a Constante de Redlich Peterson (L/mg) e g o expoente do modelo de Redlich Peterson.

2.6.9 – Isoterma de Sips.

O modelo de Sips é a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. É um modelo derivado de Langmuir, considerando o caso em que uma molécula ocupe dois sítios de ligação (Ho *et al*, 2006). Quando o adsorvato estudado se encontra em baixas concentrações este modelo se reduz eficazmente ao modelo de Freundlich, ao passo que em elevada concentração de adsorvato, a adsorção ocorre em monocamada havendo a saturação do adsorvente, característica da isoterma de Langmuir (ROYER *et al*, 2009).

$$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}} \quad (2.9)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L), K_S a Constante de Sips, β_S o Coeficiente de heterogeneidade da superfície do biossorvente e a_S o Coeficiente de afinidade.

Assim, o parâmetro β_S fornece um valor médio da quantidade de moléculas/íons do adsorvato presentes por sítio do adsorvente (a pode ser fracionário). À medida que $\beta_S = 1$, o modelo de Sips se transforma no modelo de Langmuir.

2.6.10 – Isoterma de Toth.

É um modelo que obtém uma melhor concordância com os pontos experimentais em todo intervalo de variação de concentração do soluto. É um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido e baseado na adsorção sobre superfícies heterogêneas. Este modelo possui três parâmetros empíricos, e, assim como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizado em equilíbrio líquido-sólido. A constante adimensional de Toth pode assumir valores de 0 a 1 (NAGY *et al*, 2014).

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(1 + C_e)^{1/t}} \quad (2.10)$$

Sendo C_e (mg/L) a concentração da solução no equilíbrio e q_e (mg/g) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, K_t a constante de Toth e $1/t$ o expoente de Toth.

2.6.11 – Isoterma de Khan.

O modelo de Khan consiste em uma generalização sugerida para soluções puras (FOO & HAMEED, 2010). O modelo da equação de Khan é expresso na Equação 2.11, mostrada a seguir:

$$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{aK}} \quad (2.11)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; q_s é a capacidade teórica de saturação; b_K é constante de Khan; C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução e aK é o expoente isotérmico de Khan.

2.6.12 – Isoterma de Radke-Prausnitz.

Essa isoterma é uma relação empírica com parâmetros que descrevem a fase de equilíbrio sobre uma ampla faixa de concentração (NAGY *et al*, 2014).

$$q_e = \frac{a_{RP} r_R C_e^{\beta_R}}{a_{RP} + r_R C_e^{\beta_R - 1}} \quad (2.12)$$

Onde a_{RP} , r_R e β_R são constantes e $\beta_R < 1$.

Embora a equação seja empírica, ela tem importantes propriedades para que seja aplicável para muitos sistemas de adsorção. Em baixas concentrações, a equação se reduz à forma de Henry. Em altas concentrações de soluto, torna-se a forma da isoterma de Freundlich e para outros valores de concentrações pode representar a isoterma de Langmuir.

2.7 - COBRE

A forma metálica do cobre é pouco solúvel em água e em soluções salinas. Na forma iônica pode ocorrer tanto com valência +1 ou +2. O cobre é um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações, estando presente naturalmente no ambiente. Sua ausência no corpo humano causa disfunções no organismo. Entretanto, quando em concentrações elevadas, adquire propriedades tóxicas. Nos seres vivos, os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, quando em altas concentrações são a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas e a combinação com as membranas celulares. Esta última resulta no bloqueio do transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas (CORREIA, 2007).

Segundo AMANCIO (2011) a dieta normal de adultos tem de 2 a 5 mg de cobre para um bom funcionamento do metabolismo. Um organismo adulto de 70 kg contém por volta de 43 mg de cobre, distribuídos por todos os órgãos, estando a maior parte no fígado, cérebro e sangue.

A Legislação Brasileira que estava em vigor, através da Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005, dispunha sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, e estabelecia as condições e padrões de qualidade de água. De acordo com essa resolução as águas doces são classificadas em:

- a) Classe especial: águas destinadas para consumo humano com desinfecção;
- b) Classe 1: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- c) Classe 2: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- d) Classe 3: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado.

O limite permissível de cobre dissolvido em efluentes é 0,009 mg/L de cobre para água classe 1 e de 0,013 mg/L de cobre para água classe 3. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências desta resolução: cobre dissolvido 1,0 mg/L de cobre (CONAMA, 2005).

Em 2011, a Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução número 357, de 17 de março de 2005 e apresenta que os efluentes industriais contendo cobre só poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de 1,0 mg/L.

2.8 – MÉTODOS DE SIMULAÇÃO

A chamada estatística Bayesiana consiste fundamentalmente em utilizar-se toda informação disponível a fim de se reduzir a incerteza em problemas de inferência ou de tomada de decisão. À medida que nova informação se torna disponível, ela é combinada com a informação prévia a fim de formar a base dos processos estatísticos. O mecanismo formal para combinar a nova informação com aquela anteriormente disponível é o Teorema de Bayes. Portanto, o termo Bayesiano é normalmente usado para descrever as chamadas Técnicas Estatísticas de Solução de Problemas Inversos, que são baseadas nos seguintes princípios (KAIPPIO & SOMERSALO, 2004):

1. Todos os parâmetros que aparecem no modelo matemático são modelados como variáveis randômicas;
2. O grau de informação a respeito destas variáveis randômicas é codificado em distribuições de probabilidade;
3. A solução do problema inverso é a distribuição posterior de probabilidade.

Portanto, a solução do problema inverso não se reduz a um conjunto de valores pontuais estimados para os parâmetros, como nas técnicas tradicionais de solução, mas sim à obtenção de uma distribuição estatística para os mesmos (BARCELOS, 2011).

2.8.1 – Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC).

Em todos os métodos de simulação estudados obtém-se uma amostra da distribuição a posteriori em um único passo. Os valores são gerados de forma

independente e não há preocupação com a convergência do algoritmo, bastando que o tamanho da amostra seja suficientemente grande. Por isso estes métodos são chamados não iterativos. No entanto, em muitos problemas pode ser bastante difícil, ou mesmo impossível, encontrar uma densidade de importância que seja simultaneamente uma boa aproximação da posteriori e fácil de ser amostrada (BARCELOS, 2011).

O método de Monte Carlo via cadeias de Markov (MCMC) é uma alternativa aos métodos não iterativos em problemas complexos. A ideia ainda é obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais de características desta distribuição. A diferença é que aqui usaremos técnicas de simulação iterativa, baseadas em cadeias de Markov, e assim os valores gerados não serão mais independentes (EHLERS, 2004).

Uma Cadeia de Markov é um processo estocástico $\{X_0, X_1, \dots\}$ tal que a distribuição de X_t , dados todos os valores anteriores X_0, \dots, X_{t-1} , depende apenas de X_{t-1} (EHLERS, 2003).

Matematicamente,

$$P(X_t \in A | X_0, \dots, X_{t-1}) = P(X_t \in A | X_{t-1}) \quad (2.13)$$

para qualquer subconjunto A . Os métodos MCMC requerem ainda que a cadeia seja:

- a) homogênea, i.e. as probabilidades de transição de um estado para outro são invariantes;
- b) irredutível, i.e. cada estado pode ser atingido a partir de qualquer outro em um número finito de iterações;
- c) aperiódica, i.e. não haja estados absorventes.

2.8.2 – Critério de Informação de Akaike (AIC).

Para a seleção de modelo, Akaike (1973) desenvolveu o critério de informação de Akaike, AIC, que se origina da minimização da informação (ou distância) de Kullback-Leibler (K-L) como base para a seleção de modelos. Essa estimativa de informação é baseada na Função de Log-Verossimilhança (FLV) em seu ponto máximo, acrescida de uma penalidade associada ao número de parâmetros do modelo.

Este desenvolvimento pode ser visto em Burnham & Anderson (2002), os quais recomendam usar o AIC para selecionar modelos quando há um determinado número de observações, n para determinação de um valor de parâmetros, p .

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Caulim

O material utilizado no presente trabalho como fonte de silício e alumínio constitui-se no produto chamado de caulim de enchimento, proveniente do processo de beneficiamento do caulim produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, localizada no município de Barcarena, no estado do Pará.

3.1.2 – Metacaulim (caulim calcinado)

O caulim foi submetido a um processo de calcinação em vasos de argila, realizado em forno tipo mufla (Quimis) na temperatura de 600 °C por 2 horas no patamar de calcinação para a completa desidroxilação do material, sendo esta confirmada através da perda de massa e por difração de raios X.

O processo de calcinação do caulim é mostrado na Figura 3.1.

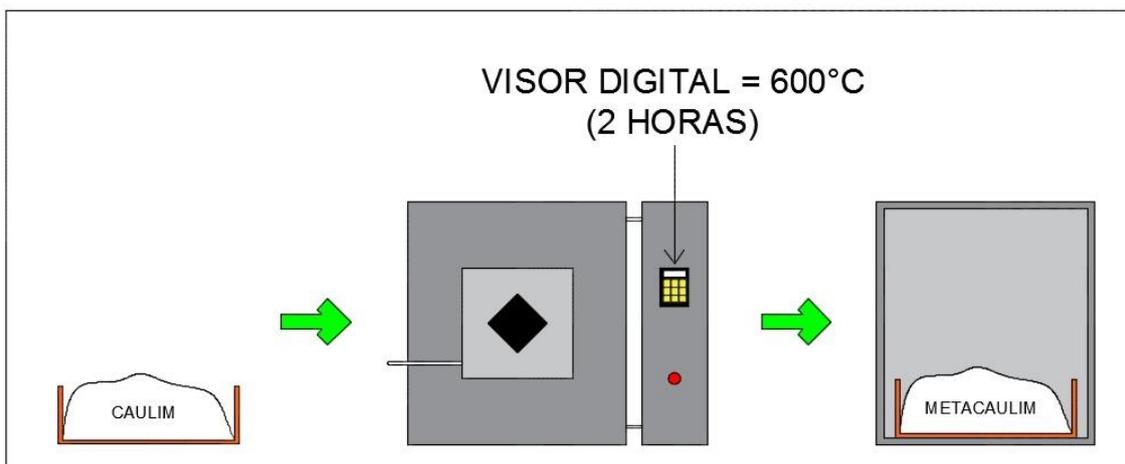


Figura 3.1: Fluxograma do processo de calcinação do caulim em metacaulim.

3.1.3 - Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH)

A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará a uma concentração de 5 Molar utilizando-se hidróxido de sódio e água destilada.

3.1.4 - Solução de Sulfato de Cobre (CuSO₄)

A solução aquosa de sulfato de cobre foi preparada no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará na concentração de 1000 ppm. Essa concentração foi utilizada para a produção de concentrações menores através da diluição de soluções. As várias concentrações foram necessárias para a realização dos ensaios de adsorção. Foi utilizado sulfato de cobre penta hidratado e água destilada.

3.1.5 - Solução de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

A solução aquosa de ácido sulfúrico foi preparada no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará na concentração de 1 M. Essa concentração foi utilizada para alterar o pH das soluções de sulfato de cobre utilizadas no processo de adsorção que estudou a capacidade de adsorção em função do pH. Foi utilizado ácido sulfúrico PA 65 – 98 % (1840 g) e água destilada.

3.2 - PRODUÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO

As condições adotadas para o método de síntese do produto zeolítico, que contém duas fases zeolíticas, sodalita e zeólita A, a qual possui a seguinte equação de óxidos: $\text{Na}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 4,5\text{H}_2\text{O}$ são uma continuação nos estudos realizados por RODRIGUES (2010), o qual sintetizou a zeólita A com elevado grau de pureza, utilizando como material de partida metacaulim, hidróxido de sódio e água destilada, e também RODRIGUES (2013), o qual estudou a produção de material zeolítico com variações no tempo de síntese e no teor de sódio.

O processo de síntese desenvolvido por RODRIGUES (2010) que utilizou a seguinte composição molar: $1,26 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$, foi realizado em autoclave com volume de aproximadamente 323,96 cm³, a qual foi submetida a aquecimento a

várias temperaturas (90 °C, 95 °C, 100 °C, 105 °C e 110 °C) estaticamente, em uma estufa, por um período de 24 horas, após o qual, a autoclave foi retirada da mesma, e resfriada em água corrente até atingir a temperatura ambiente.

Após a autoclavagem e resfriamento realizou-se o processo de separação por filtração da zeólita A, onde foi obtida a zeólita (fase sólida) e uma solução límpida de NaOH e água, a qual continha o restante do hidróxido de sódio empregado em excesso e não reagido, a qual era descartada no processo.

RODRIGUES (2013) utilizou para a síntese das zeólitas quatro composições molares para a seguinte relação: $Na_2O: Al_2O_3: 2SiO_2: nH_2O$ na mistura reacional para a obtenção do material zeolítico, com o objetivo de sintetizar a zeólita A na temperatura de 110°C, com variação na quantidade de sódio e no tempo de síntese. Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata. A temperatura de 110 °C foi determinada com base nos experimentos de RODRIGUES (2010), que apresenta este valor como propício para a formação da zeólita A. A síntese ocorreu em autoclaves com volumes aproximados de 47,89 cm³, adicionou-se 1,75 g de metacaulim, diferentes volumes da solução de NaOH 5 M (5,2 mL, 5,6 mL, 5,8 mL e 6,0 mL), mais 20 mL de água destilada, mistura essa que fornece as proporções molares da fórmula acima. A mistura foi introduzida na autoclave e vedada hermeticamente, sendo submetido a aquecimento em uma estufa para esterilização e secagem (Medicate MD 1.3) na temperatura de 110 °C por tempos diferentes (10 horas, 12 horas, 14 horas, 16 horas, 18 horas e 20 horas). Posteriormente foi resfriada sob água corrente até atingir a temperatura ambiente.

Após resfriamento, a zeólita A passou pelo processo de filtração utilizando erlenmeyers, funis e papel de filtro. A mesma foi submetida à lavagem com aproximadamente 800 mL de água destilada para tornar o pH neutro.

No presente trabalho foi utilizado para a síntese das zeólitas a seguinte composição molar: $1,26 Na_2O: Al_2O_3: 2SiO_2: nH_2O$ na mistura reacional para a obtenção do material zeolítico, com o objetivo de sintetizar material adsorvente em uma faixa de temperatura equivalente de 110 °C a 120 °C, pressão de aproximadamente 1,5 kgf/cm², em uma escala semi piloto. Os ensaios experimentais foram realizados em triplicata. A faixa de temperatura adotada foi determinada com base nos experimentos de RODRIGUES (2013), que apresenta estes valores como propícios para a formação da zeólita tipo A.

A produção ocorreu em um reator de aço inox com volume aproximado de 0,018 m³, adicionou-se 4,5 kg de metacaulim, mais a solução de NaOH 5 M, mistura essa que

fornece uma relação Al/Na igual a 0,57. A mistura foi introduzida no reator vedado, sendo submetido a aquecimento através de vapor gerado por uma caldeira (MODELO: VMV 1P 150), com capacidade de geração de 150 kg/h, superfície de aquecimento igual a 6,3 m² e consumo horário de 11 kg/h de óleo diesel. A faixa de temperatura de síntese foi de 110 °C a 120 °C por um tempo de 3 horas. A cada 30 minutos foi retirada uma alíquota de aproximadamente 500 mL de solução de NaOH com produto.

Temperatura e pressão foram controladas de acordo com a quantidade de vapor que era enviado para o reator através de uma válvula de esfera instalada na mangueira de transporte de vapor. Ao final do tempo de síntese o reator foi resfriado sob água corrente até atingir a temperatura ambiente.

A Figura 3.2 apresenta uma ilustração esquemática do sistema de produção do material adsorvente. Os equipamentos que compõem a estrutura são: caldeira, mangueira, reator, motor elétrico, manômetro e rotômetro.

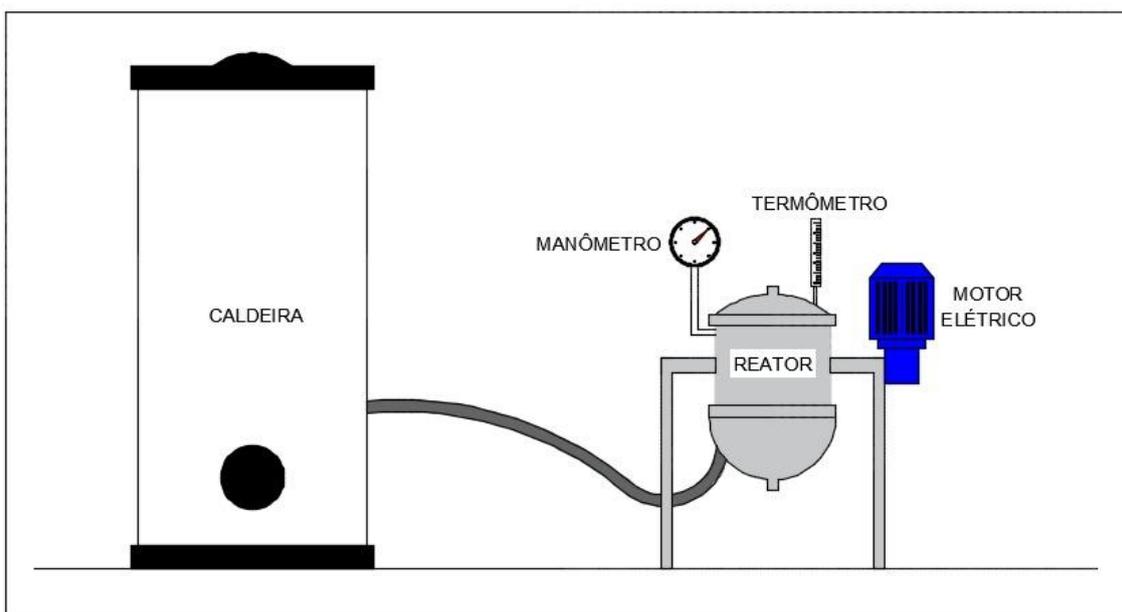


Figura 3.2: Sistema semi piloto de produção do material zeolítico.

O fluxograma de produção das zeólitas é ilustrado na Figura 3.3, apresentando as seguintes etapas: síntese hidrotérmal, neutralização do produto (filtração), secagem do produto e técnicas de caracterização.

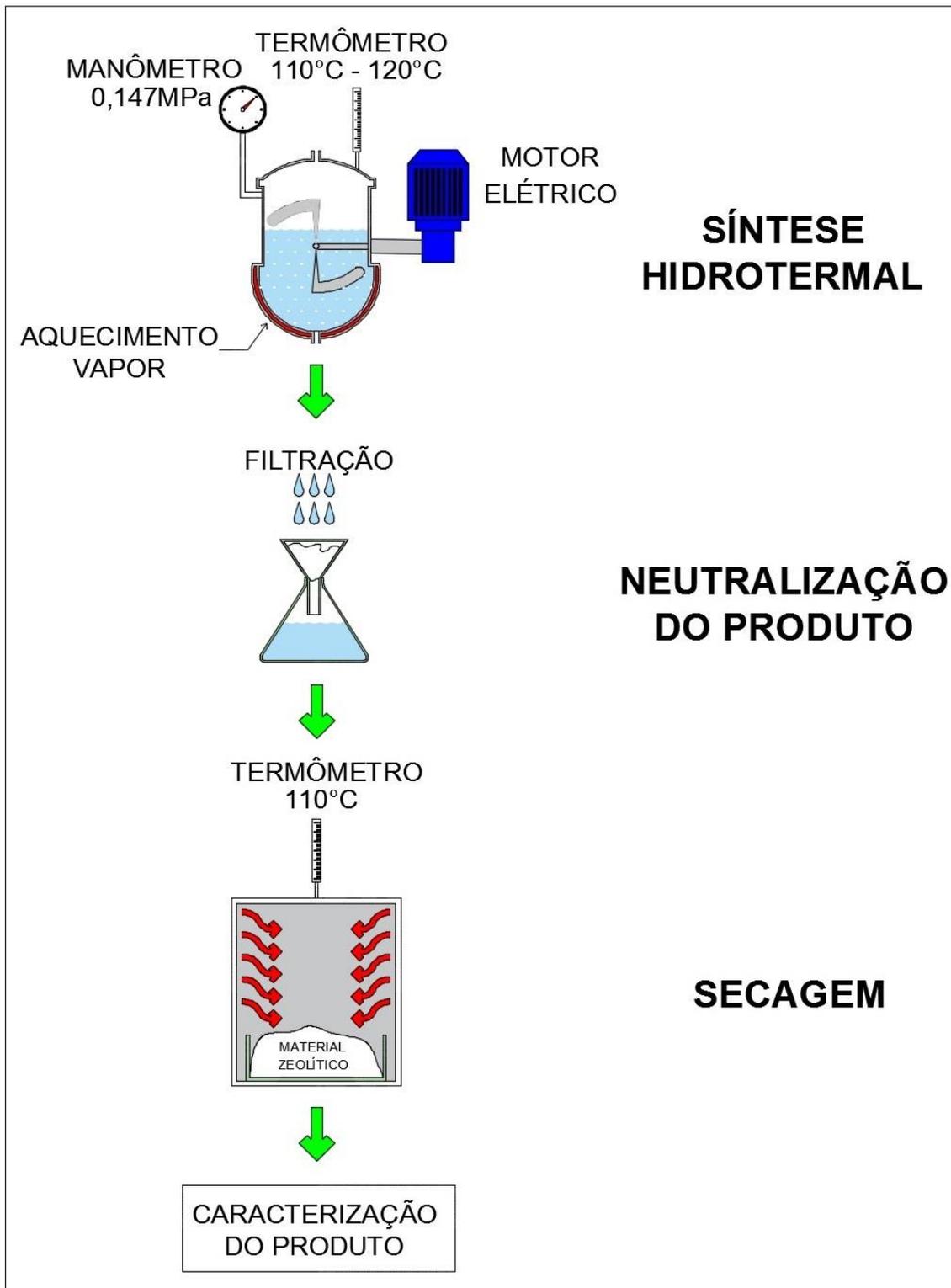


Figura 3.3: Fluxograma do processo de produção do material zeolítico.

A nomenclatura dos produtos foi feita de acordo com as condições de síntese adotadas, as quais foram realizadas com uma relação $(Al/Na) = 0,57$. A nomenclatura dos adsorventes pode ser descrita pela Equação 3.1.

$$PZ-X-Y-Z \quad (3.1)$$

Onde PZ refere-se a produto zeolítico, X a relação Al/Na, Y o tempo de reação em minutos e Z o experimento.

Terminada a etapa de preparo dos materiais de partida e a síntese do material zeolítico, os mesmos foram submetidos à caracterização por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios X, Análise Granulométrica, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (DTA e TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3 – MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E PRODUTOS DE SÍNTESE

3.3.1 – Difração de Raios X

Na identificação mineralógica dos materiais de partida, do metacaulim e do produto de síntese, foi utilizado um Difratorômetro 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, 60 kv. Foi utilizado filtro K_{β} de Ni. O detector utilizado foi o *X'Celerator*, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanninge* com um *active length* de $2,122^{\circ}$. Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de 5° 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 $1/2^{\circ}$ e anti espalhamento de 1° ; Máscara de 10 mm, movimento da amostra: *Spinning*, com 1 rotação/s.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências, 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*).

3.3.2 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X

As determinações da composição química das amostras de caulim foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando espectrômetro WDS seqüencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PAnalytical*, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

As amostras foram analisadas no seguinte modo de preparação: Disco Fundido: 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000°C por 10 min.

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

3.3.3 - Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimétrica (TG)

As análises térmicas diferenciais e termogravimétrica foram realizadas no Laboratório de Mineralogia Aplicada do IG/UFGA. As curvas de decomposição térmica do Caulim de enchimento e das amostras das zeólitas, foram obtidas no equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído 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 da ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

3.3.4 - Análise Granulométrica

Para a realização da análise granulométrica foi utilizado o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da *Fritsch GmbH* do Instituto de Geociências da UFGA, com o auxílio do “software” *MaScontrol* também da *Fritsch GmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica do caulim e do metacaulim.

3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudar a microestrutura, foram realizadas as análises por Microscopia Eletrônica de Varredura. Partes das análises foram realizadas no Laboratório de

Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss (modelo LEO 1430) para a amostra do Caulim da Imerys Rio Capim Caulim S/A, do metacaulim e do produto zeolítico.

As outras amostras sintetizadas da zeólita A, nos diferentes tempos de síntese, foram analisadas no Laboratório do Museu Paraense Emílio Goeldi. Essas amostras foram metalizadas com 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 $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 150 s, resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes 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 20 kV e registradas em alta resolução.

3.4 – APLICAÇÃO DO MATERIAL ZEOLÍTICO NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE

Para os ensaios de cinética de adsorção utilizou-se o produto zeolítico obtido no tempo de 180 minutos. O material foi submetido a calcinação em forno tipo mufla a 400 °C antes dos processos de adsorção. Como adsorbato, empregou-se 100 mL de solução de íon cobre a 80 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 500 ppm e 1000 ppm. Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação de 150 cliclos/min por um período de 240 min.

Nos ensaios de equilíbrio foram utilizadas seis soluções do íon cobre, nas concentrações de 20 ppm, 60 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm e 500 ppm, sendo usada a mesma taxa de agitação e período de tempo da cinética. O aquecimento do sistema solução/zeólita em 25 °C, 50 °C e 75 °C foi feito através de um banho termostático. Nos ensaios com aquecimento foram utilizadas duas soluções contendo 20 ppm e 500 ppm sem a presença de zeólita, para assegurar que a diminuição na concentração de cobre não fosse em decorrência da volatilização do íon.

Para avaliar a capacidade de adsorção em função da quantidade de adsorvente foram adotadas as concentrações de 80 ppm, 300 ppm e 1000 ppm foram utilizados quatro valores de massa do produto zeolítico (0,025 g, 0,20 g, 0,50 g e 1,0 g).

Nos ensaios de pH, para avaliar a capacidade de adsorção com a variação de pH, foram estudadas duas concentrações (60 ppm e 500 ppm) para três valores de pH (3, 4 e 5). O pH era controlado com a adição de gotas de ácido sulfúrico 1 molar.

Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados em duplicata para maximizar a confiabilidade do processo de adsorção.

Passado o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, cada sistema foi transferido para um funil com um papel de filtro quantitativo lento, em seguida, acondicionadas todas as soluções filtradas em frascos de vidro, para posterior análise química. As análises de absorvância foram realizadas no espectrofotômetro UV-1800 da *Shimadzu Corporation* no Laboratório de Espectrofotometria da Faculdade de Engenharia Química na UFPA.

A partir dos resultados obtidos para cada solução, quantidade de zeólita utilizada, temperatura e pH, foi possível construir isotermas de adsorção e elaborar os gráficos que apresentaram resultados satisfatórios para todas as variáveis estudadas.

3.5 – ESTIMATIVAS DE PARÂMETROS PARA OS MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a determinação das isotermas de equilíbrio, a cinética da quantidade de soluto adsorvido foi determinada através dos dados experimentais, com simulações computacionais de nove modelos de isotermas de adsorção presentes na literatura.

Os modelos adotados foram os mesmos estudados por NAGY *et al*, (2014), que realizaram regressão linear e não linear para estudar a eficiência da remoção de metais pesados, utilizando *Agaricus bisporus* macrofungo como adsorvente.

As Isotermas de adsorção analisadas foram: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Tempkin, Redlich-Peterson, Sips, Toth, Khan e Radke-Prausnitz.

Foi realizada a aplicação da técnica bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov no Software MATLAB para estimar os parâmetros dos nove modelos de isotermas e, através do critério de informação Akaike, foi possível determinar qual modelo melhor descreveu os experimentos realizados.

Os dados experimentais utilizados foram os valores da quantidade adsorvida no equilíbrio em função da concentração da solução no equilíbrio para quatro temperaturas (25 °C, 50 °C, 75 °C e 95 °C).

As simulações foram necessárias para a estimativa dos parâmetros cinéticos que não puderam ser diretamente medidos e são fundamentais para a determinação dos melhores modelos.

Na tentativa de representar os dados de um processo através de modelos, sempre haverá perda de informações em relação aos dados obtidos através do experimento pois nenhum modelo se encaixa com os dados experimentais com perfeita exatidão.

O Critério de Informação de Akaike (AIC) estimou a quantidade de informação perdida em cada modelo. Dessa forma, quanto menos informações o modelo perdeu, maior foi a qualidade do mesmo (AKAIKE, 1974). Neste trabalho, para a aplicação desta metodologia, utilizou-se um conjunto de modelos candidatos e foi localizado os valores AIC correspondentes a cada modelo, os melhores candidatos foram selecionados através dos valores mínimos de AIC.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CAULIM

O difratograma do caulim de enchimento é apresentado na Figura 4.1 e mostra que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, com a presença dos seus dois picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å, conforme a ficha PDF 14-0164. Esse material, também, apresenta picos de quartzo (PDF 05-0490): 4,26 Å de menores intensidades comparados aos principais da caulinita.

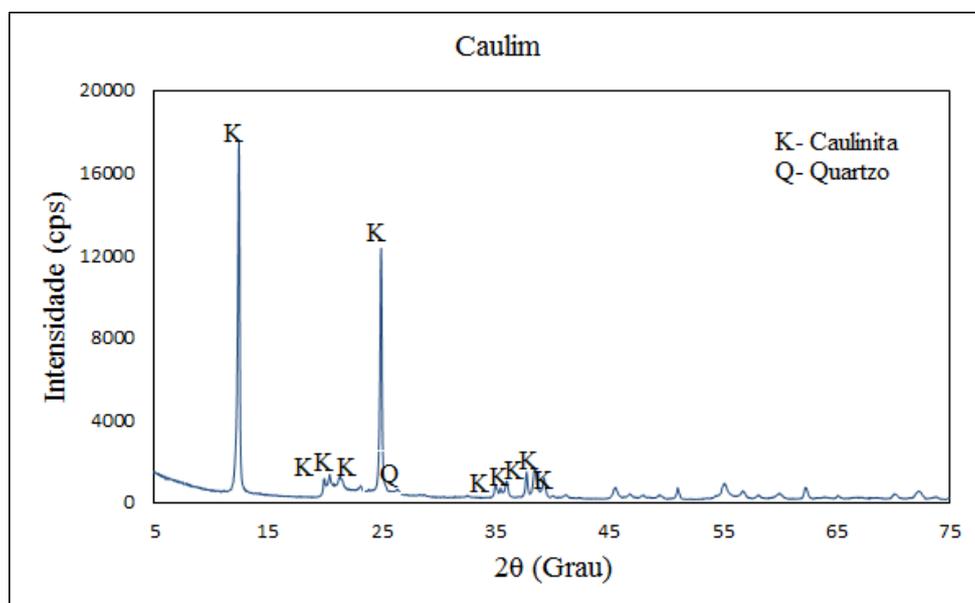


Figura 4.1: Difração de raios X do caulim.

4.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X) DO CAULIM

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise química por fluorescência de raios X e da perda ao fogo do caulim de enchimento utilizado nesse trabalho.

Tabela 4.1: Composição Química do caulim.

Óxidos	Concentração (%)	Valores Teóricos (%)
Al ₂ O ₃	37,32	39,95
Fe ₂ O ₃	0,53	-
Na ₂ O	0,19	-
P ₂ O ₅	0,10	-
SiO ₂	47,08	46,51
TiO ₂	0,42	-
Perda ao Fogo	14,36	13,95
Total	100	100

A comparação entre os valores do caulim de enchimento em relação aos valores teóricos do caulim, mostrou que os teores de SiO₂ e Al₂O₃ apresentam pequenas diferenças, as quais acontecem devido às impurezas presentes no caulim. Os resultados dos teores de SiO₂ (47,08 %), Al₂O₃ (37,32 %) e perda ao fogo (14,36 %) estão muito próximos do teórico apresentado pela caulinita, indicando que esse material é essencialmente constituído pelo argilomineral caulinita e apresenta apenas 1,24 % de impurezas.

Na quantidade de sílica está incluso o quartzo presente no material, observando-se 0,57 % a mais que o teórico da caulinita, que será detectado pela difração de raios X, mostrado na Figura 4.1.

Em relação ao teor de Al₂O₃, observa-se que este valor está 2,63 % abaixo do teórico da caulinita. Já no que se refere à perda ao fogo os valores são aproximados.

Através da análise química, pode ser constatado que o material apresenta apenas 1,24 % de impurezas, com as principais impurezas sendo 0,53 % de Fe₂O₃, 0,42 % de TiO₂ e 0,19 % de Na₂O.

O percentual (0,53%) de óxido de ferro não foi identificado pela 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 baixa concentração dos minerais ferrosos (hematita e goetita), o que provavelmente impossibilitou sua identificação na análise de difração de raios X.

Quanto ao teor de TiO₂ (0,42 %), mesmo estando em baixa concentração, indica que o mesmo está presente na amostra que foi analisada na forma de anatásio.

4.3 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO CAULIM

A Figura 4.2 apresenta as curvas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim de enchimento. A perda de massa é de aproximadamente 14 %. O primeiro pico é endotérmico por volta de 536 °C é gerado pela desidroxilação da caulinita na qual é gerado um composto amorfo denominado de metacaulim. O segundo pico presente é exotérmico e encontra-se a 992 °C, característico de uma reação de cristalização.

O pico exotérmico indica que está havendo liberação de energia, então se pode dizer que está ocorrendo um rearranjo estrutural, referente à cristalização de mullita ou a um espineló alumínio-silício (SANTOS, 1989).

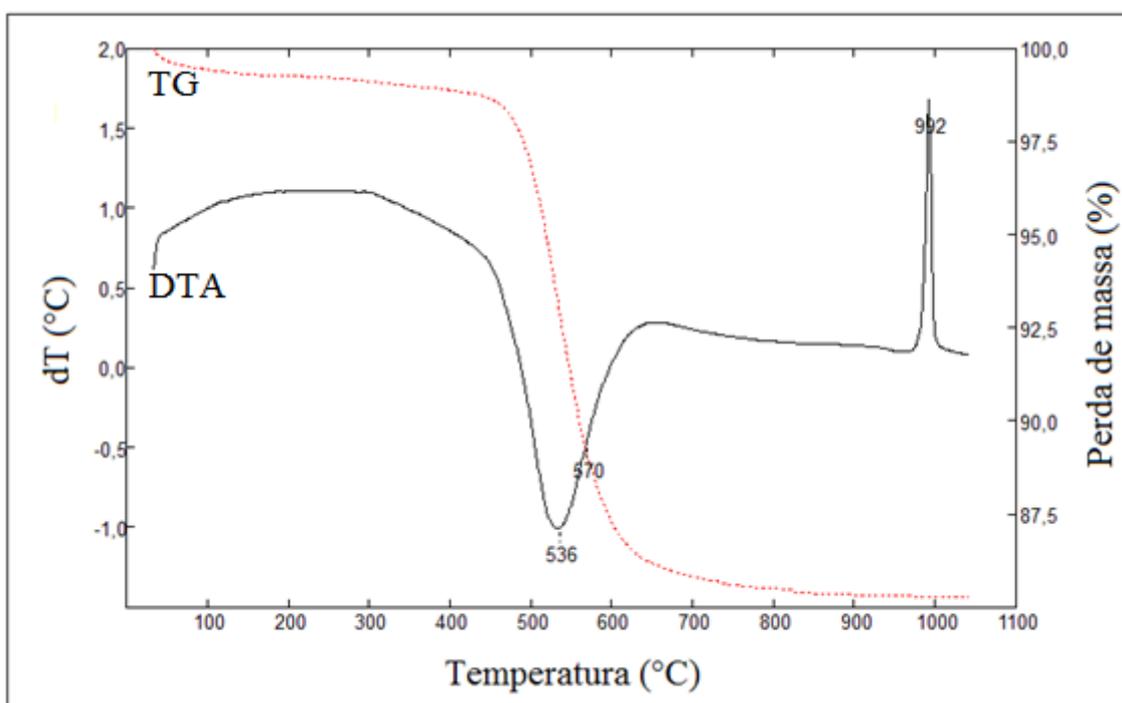


Figura 4.2: Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) do caulim.

4.4 – GRANULOMETRIA DO CAULIM E DO METACAULIM

SANTOS (1989), apresenta relações que diferenciam o caulim para cobertura de papel do caulim utilizado para enchimento. Os caulins constituídos essencialmente por caulinita que apresente alvura acima de 80 %, teor de partículas de diâmetro equivalente

inferior a 2 μm acima de 70 % e resíduo nulo em peneira ABNT 200 abaixo de 0,007 % poderão ser classificados como caulins típicos para ensaios de caulim de cobertura.

Caulins que apresentam valores para essas características abaixo dos valores especificados no parágrafo anterior são classificados como caulim de enchimento e dispensam outros ensaios, sendo destinados apenas para o uso como enchimento para papel.

O caulim de enchimento é oriundo do processo de delaminação, o qual utiliza areia ou partículas poliméricas.

Para que se tenha um parâmetro de comparação nos resultados são considerados caulins de cobertura aqueles que apresentarem de 75 % a 95 % de suas partículas abaixo de 2 μm e caulim de enchimento os quais estiverem dentro da faixa de 20 % a 65 % abaixo desse índice.

A Figura 4.3 expõe a análise granulométrica do caulim e mostra que o passante acumulado apresenta uma relação de aproximadamente 30 % abaixo de 2 μm , o que caracteriza o caulim utilizado nas sínteses do produto zeolítico desse trabalho como caulim de enchimento.

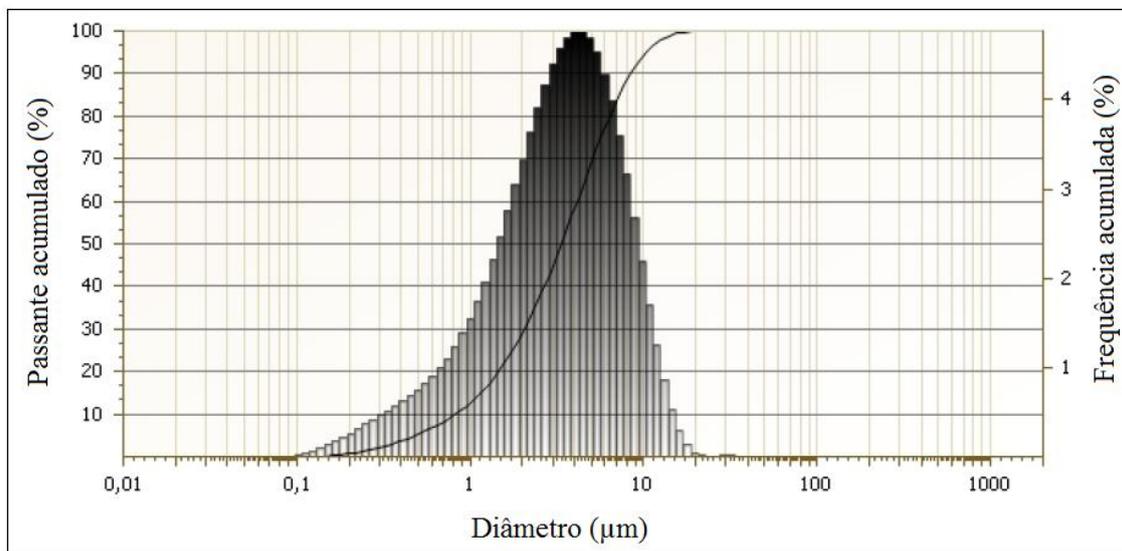


Figura 4.3: Análise granulométrica do caulim.

A Figura 4.4 apresenta a análise granulométrica do metacaulim. Observa-se que há uma diminuição na quantidade de partículas na faixa de 0,1 μm a 1 μm aproximadamente, o que pode ser explicado pelo processo de calcinação do caulim, ou

seja, durante a transformação da caulinita em metacaulinita houve uma aglomeração das partículas menores em função da sinterização que houve no processo.

Os valores de d_{10} , d_{50} e d_{90} na Figura 4.3, ou seja, na análise granulométrica do caulim, são aproximadamente: $d_{10} = 0,8$; $d_{50} = 3,4$ e $d_{90} = 8,5$, quando comparados aos valores obtidos na Figura 4.4 (análise granulométrica do caulim calcinado), que são aproximadamente: $d_{10} = 1,6$; $d_{50} = 4,7$ e $d_{90} = 10,5$ caracterizam a sinterização que ocorreu durante a calcinação, o que deixou as partículas mais aglomeradas.

Em virtude das partículas do metacaulim estarem mais aglomeradas em relação ao observado no caulim de enchimento a curva característica da análise de granulometria do metacaulim apresentou um deslocamento para a direita em comparação com a curva da análise do caulim comprovando o que foi discutido nos parágrafos acima.

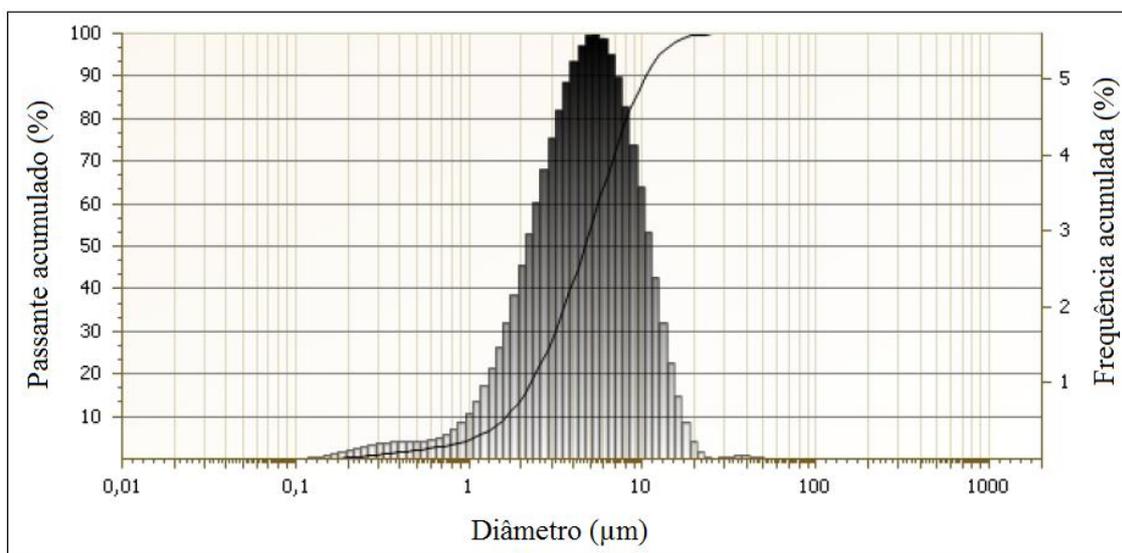


Figura 4.4: Análise granulométrica do metacaulim.

4.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO METACAULIM

A Figura 4.5 apresenta o difratograma de raios X do metacaulim, produto da calcinação do caulim, pode-se observar a transformação da caulinita em metacaulinita, ocasionada pelo completo rompimento da sua estrutura. Ainda são detectados picos de quartzo para o tempo utilizado na calcinação.

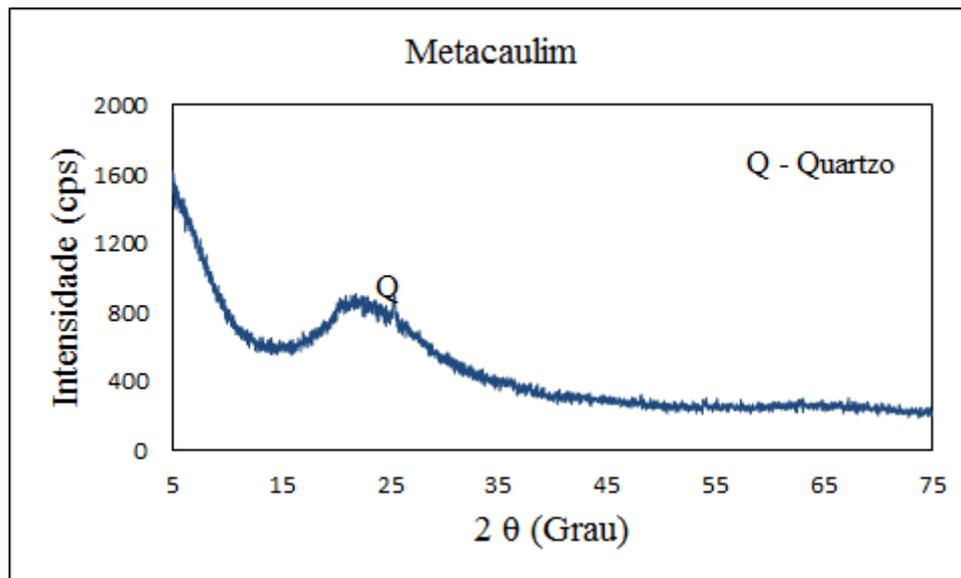


Figura 4.5: Difração de raios X do metacaulim.

Teoricamente a caulinita teria sua estrutura totalmente destruída na temperatura aproximada de 550 °C transformando-se na fase não cristalina, ou seja, em um material amorfo, denominado de metacaulinita, mas é preciso levar em consideração as variáveis como tempo e quantidade de material exposto ao calor. Para a síntese realizada nesse trabalho foi utilizado o metacaulim calcinado a 600 °C por 2 horas, devido constituir-se de um material que sofreu total transformação para metacaulinita.

4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DO CAULIM E DO METACAULIM

A microscopia eletrônica de varredura do caulim de enchimento da Imerys Rio Capim Caulim S/A é apresentada na Figura 4.6 e mostra que esse material apresenta uma morfologia pseudo-hexagonal. Deve-se enfatizar também o empilhamento dessas partículas, de baixa espessura e tamanhos diversificados, diferente dos aglomerados de partículas denominados de *booklets* ou sanfonas encontradas no caulim. O formato parecido com sanfona do caulim deve-se ao processo de delaminação, ao qual foi submetido, logo após o processo de centrifugação (MORAES, 2014).

SANTOS (1989), diz que a ocorrência dessas sanfonas (*booklets*) é pouco frequente em comparação com a grande quantidade de placas isoladas de caulinita de dimensões microscópicas ou coloidais.

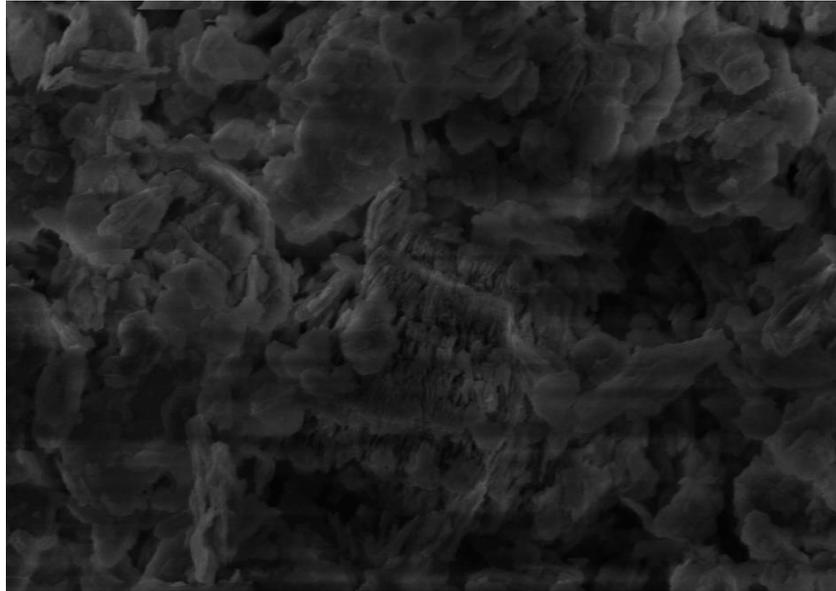


Figura 4.6: Microscopia eletrônica de varredura do caulim de enchimento.

A microscopia eletrônica de varredura do metacaulim, obtido a partir da calcinação do caulim de enchimento a 600 °C por 2 horas é apresentada na Figura 4.7. A morfologia do metacaulim, assim como do caulim, é pseudo-hexagonal com partículas bastante aglomeradas.

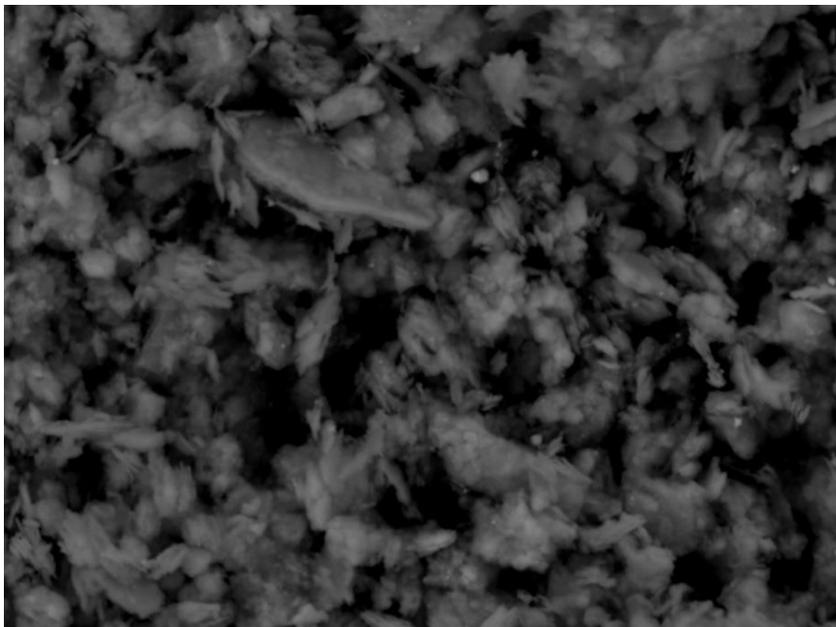


Figura 4.7: Microscopia eletrônica de varredura do metacaulim.

4.7 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PRODUTO ZEOLÍTICO

A Figura 4.8 mostra a curva termogravimétrica (TG) do PZ. A diferença de massa está relacionada à eliminação da água do interior da cavidade da zeólita devido ao aumento da temperatura. Nessas temperaturas, a análise revelou uma perda de massa devido à desidratação. Essa perda de massa começa a ficar acentuada após 100 °C e foi quase completa a aproximadamente 400 °C. Esses resultados estão de acordo com os encontrados para a zeólita A (MAIA *et al.* 2007).

Na análise termogravimétrica observou-se uma perda de massa total no aquecimento a 700 °C, em torno de 13 %, causada pelo aumento gradual da desidratação.

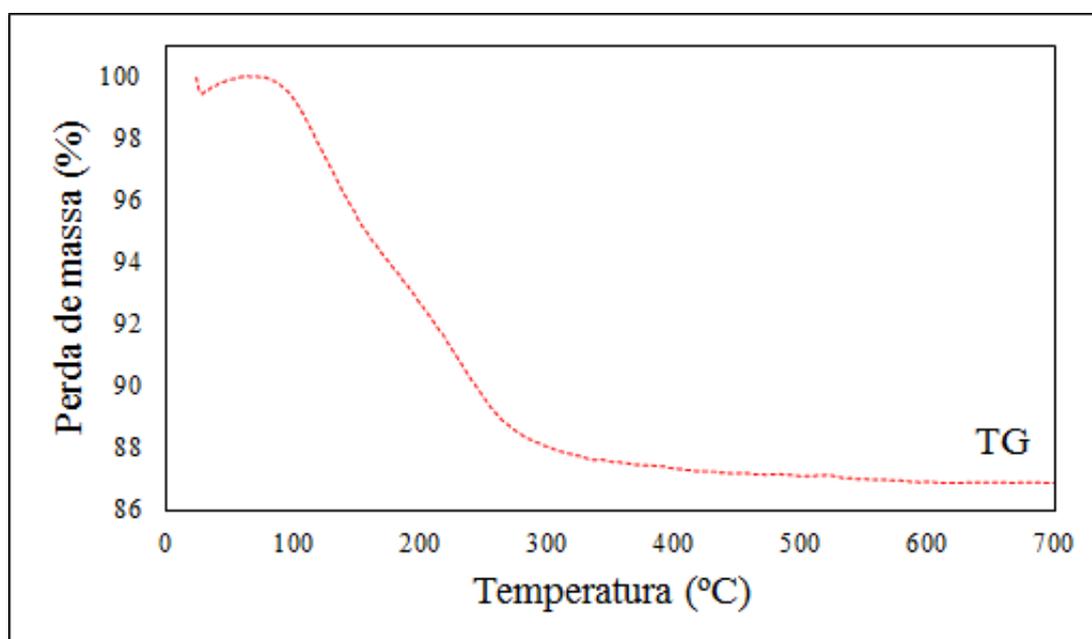


Figura 4.8: Análise termogravimétrica (TG) do produto zeolítico.

4.8 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PRODUTO ZEOLÍTICO

O difratograma do material zeolítico obtido durante 30 minutos de reação, é ilustrado na Figura 4.9. Este demonstra que no tempo mínimo de síntese já ocorre a formação dos cristais da zeólita tipo A, assim como, a formação de outra fase zeolítica, a hidroxisodalita. Ou seja, foram estudados seis tempos de síntese com a mesma temperatura para a síntese do produto. Em todas as condições ocorreu a produção de material zeolítico como esperado e os difratogramas de raios X revelaram diferenças pequenas em relação ao produto final (zeólitas).

O produto, é a fase zeolítica tipo A. As fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais do DR X apresentado são da zeólita tipo NaA e a alteração é como já explanada anteriormente, devido a presença de sodalita em meio ao material zeolítico.

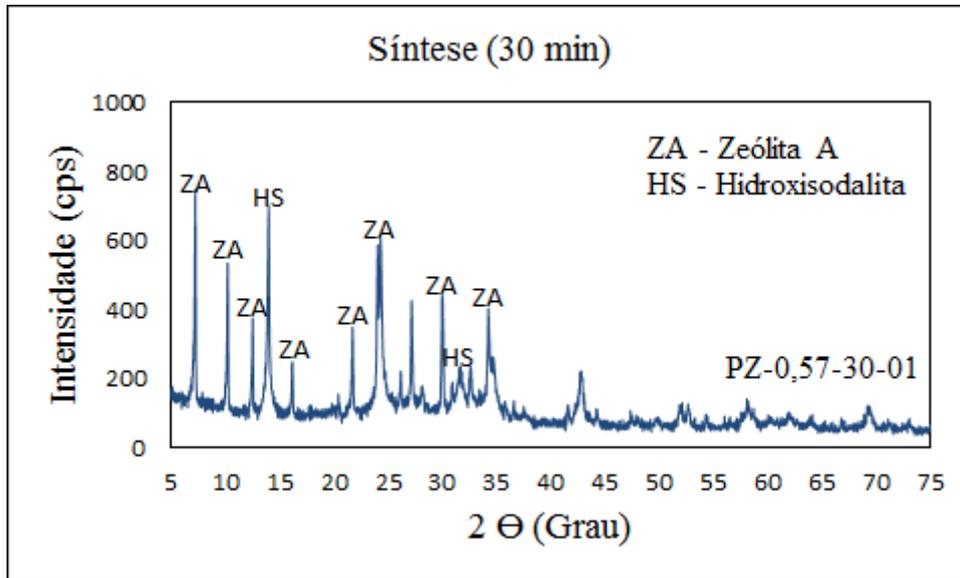


Figura 4.9: Difratomogramas de raios X das zeólitas obtidas em 30 min.

Na Figura 4.10 está presente o difratograma de raios X das zeólitas sintetizadas com o tempo de 60 minutos. Mesmo não possuindo diferenças significativas a tendência é que quanto maior o tempo de síntese, mais propício será a formação da fase sodalita.

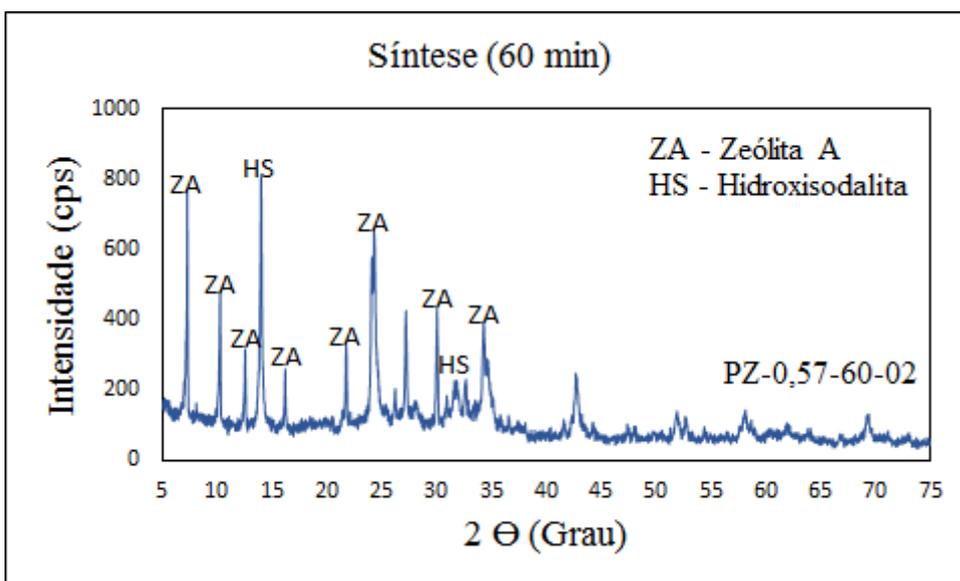


Figura 4.10: Difratomogramas de raios X das zeólitas obtidas em 60 min.

Para as zeólitas sintetizadas no tempo de 120 minutos, pode-se dizer que se trata do mesmo produto, que é a zeólita A e as fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA, no entanto com o aumento do tempo de síntese há um favorecimento para a formação da sodalita. Esses dados podem ser observados na Figura 4.11.

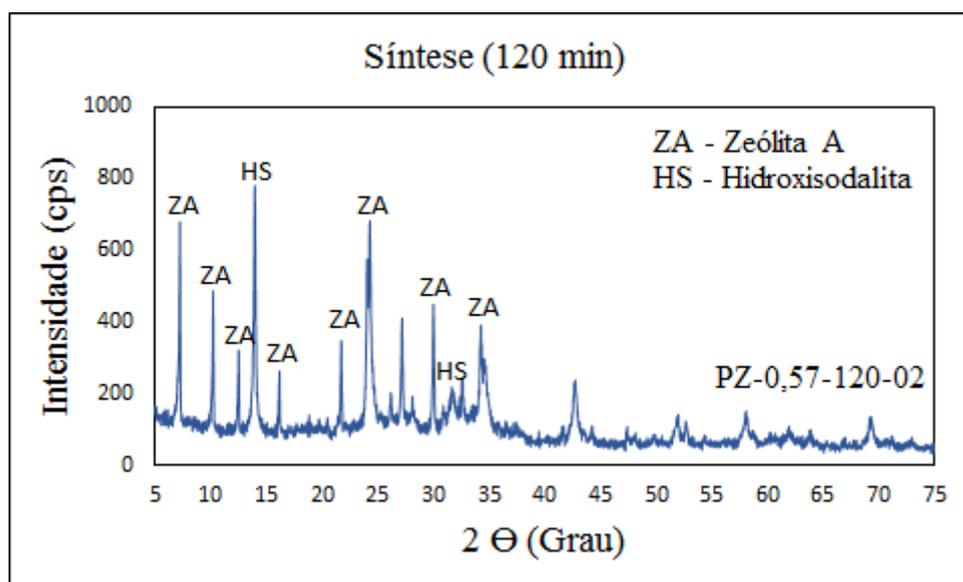


Figura 4.11: Difratogramas de raios X das zeólitas obtidas em 120 min.

Na Figura 4.12, estão presentes os difratogramas das zeólitas sintetizadas no tempo de 180 horas e se trata do mesmo produto, zeólita A. As fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

As condições adotadas para esse tempo de síntese mostraram que já está presente o pico da fase sodalita com mais evidência, porém, sem apresentar diferenças significativas em relação aos tempos menores de reação.

Os produtos obtidos nos variados tempos não apresentam diferenças significativas, quando se observam os picos de DR X, o que torna claro que o tempo de reação não necessita ser extenso. Para a síntese de um material com menos hidroxisodalita, a quantidade de sódio deve ser menor, uma vez que, pesquisas anteriores mostram que a quantidade de sódio também influencia na formação dessa fase zeolítica.

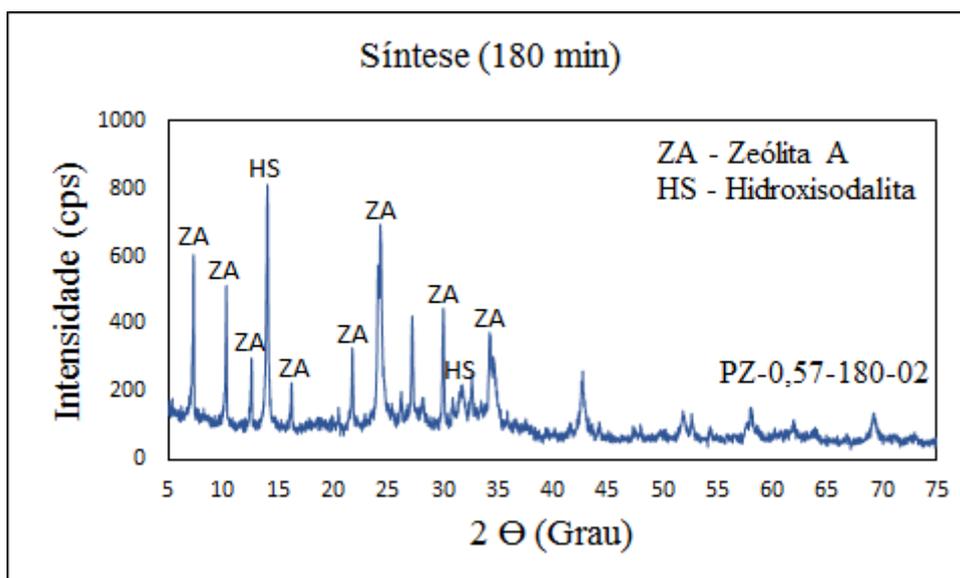


Figura 4.12: Difratomogramas de raios X das zeólitas obtidas em 180 min.

Na Figura 4.13, estão presentes os difratogramas das zeólitas sintetizadas no experimento de triplicata, nos tempos de 60 min, 120 min e 180 min e se trata do mesmo produto, zeólita A. As fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (*International Center for Diffraction Data*) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

Os difratogramas do material sintetizado para essas condições apresentam picos de sodalita em todos os produtos obtidos e mostra que em todos os ensaios apresentados o produto final apresenta semelhanças, o que comprova a eficiência do sistema de produção em escala semi piloto com aquecimento à vapor.

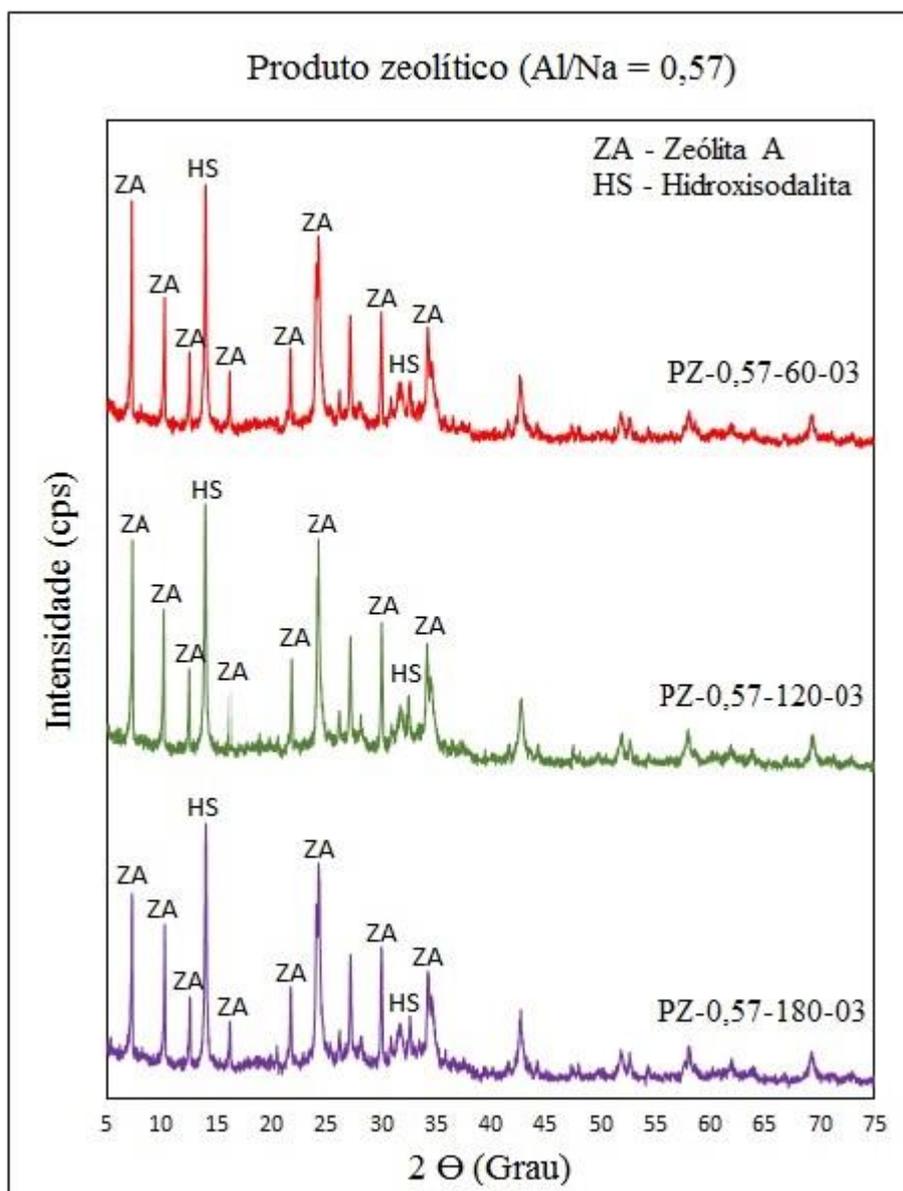


Figura 4.13: Difratogramas de raios X do produto zeolítico obtido em três tempos distintos.

O material zeolítico sintetizado apresenta difratograma de raio X com picos estreitos e bem delineados. Portanto, para essas condições de temperatura (110 °C – 120°C), relação Al/Na = 0,57, pressão de 1,5 Kgf/cm² e tempo máximo de 180 minutos, a formação da zeólita A ocorrerá de uma forma significativa quando se utilizar metacaulim como fonte de Si e Al.

4.9 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS ZEÓLITAS SINTETIZADAS

As micrografias eletrônicas de varredura dos produtos PZ-0,57-30-01 e PZ-0,57-60-01, sintetizados em tempo de 30 min e 60 min, respectivamente são apresentadas nas

Figuras 4.14 (a) e (b). A Figura 4.14 (a) apresenta uma grande quantidade de cristais aglomerados e ainda pequenas porções de caulinita que não reagiu durante o tempo de síntese. É possível observar a morfologia cúbica da zeólita tipo A e também a presença de vários cristais esféricos, caracterizando a outra fase zeolítica presente na amostra que é a sodalita. Já a Figura 4.14 (b), apresentam cristais também com morfologia cúbica e esférica, comprovando que o material produzido é zeólita A e sodalita, o mesmo que foi classificado pela análise de DR X.

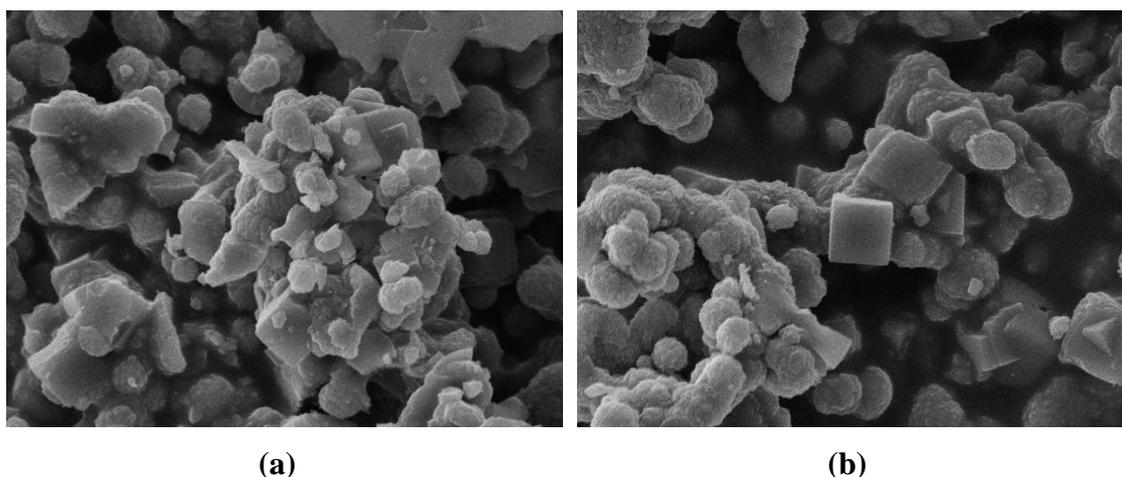


Figura 4.14: Micrografia dos produtos (a) sintetizado em 30 min com $Al/Na = 0,57$ e (b) sintetizado em 60 min com $Al/Na = 0,57$.

A Figura 4.15 apresenta a análise por microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico sintetizado em 120 min e relação $Al/Na = 0,57$, trata-se do produto PZ-0,57-120-01. Há a presença de cristais cúbicos característicos da zeólita A e também a presença da zeólita sodalita na forma mais esférica.

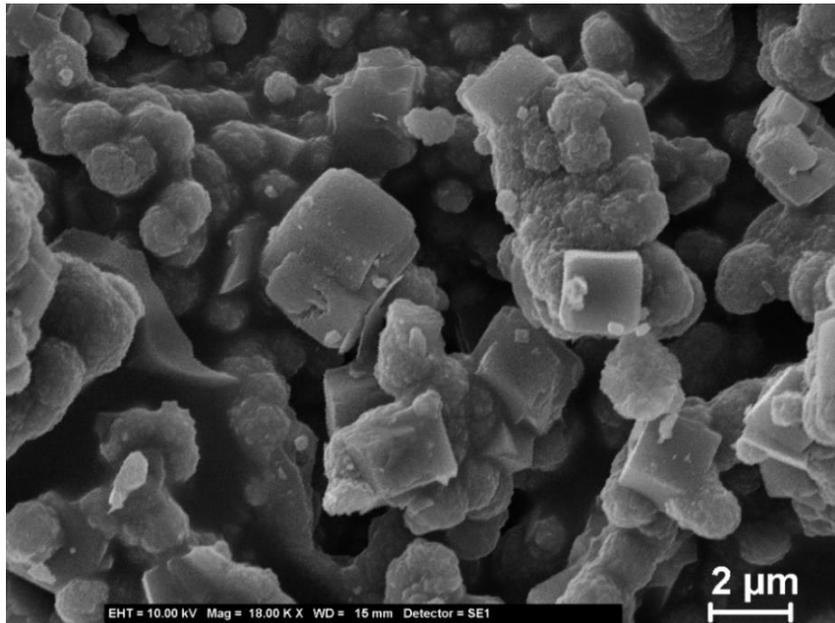


Figura 4.15: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 120 minutos com Al/Na = 0,57.

A Figura 4.16 apresenta a micrografia do ensaio que obedece às seguintes condições: 120 minutos de tempo de síntese com Al/Na = 0,57. O produto foi o 0,57-120-02. Ao centro da imagem se observa vários cristais cúbicos da zeólita A sobrepostos, como se estivesse ocorrendo a formação de cristais, como verificados em pesquisas anteriores. Ao redor vários cristais com morfologia compatível ao da zeólita sodalita.

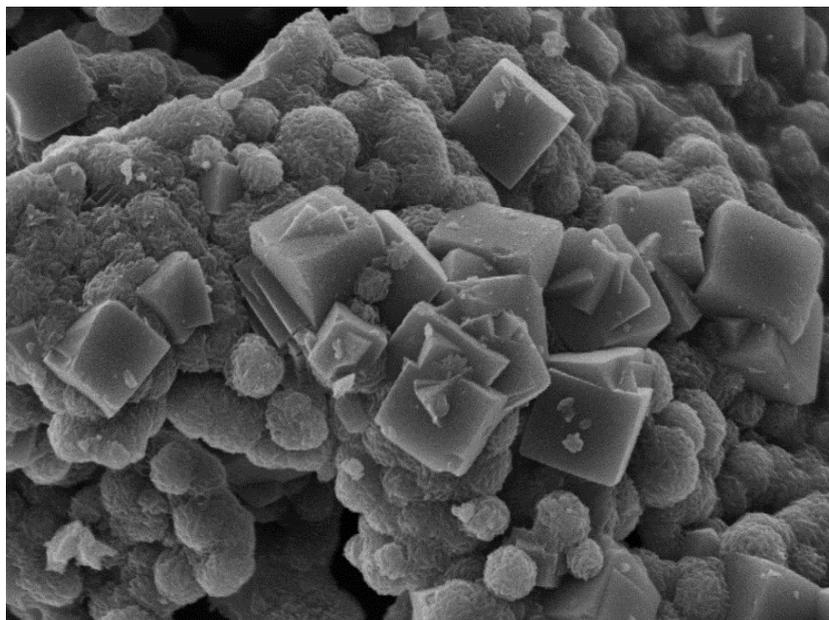


Figura 4.16: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 120 min com Al/Na = 0,57.

Na Figura 4.17, assim como na Figura 4.16 estão presentes duas fases zeolíticas e aparentemente estaria ocorrendo a nucleação de cristais cúbicos. Trata-se da micrografia do produto o 0,57-60-03 de 60 minutos de tempo de síntese com $Al/Na = 0,57$. É possível observar a presença de sodalita meio aos cristais cúbicos da zeólita A.

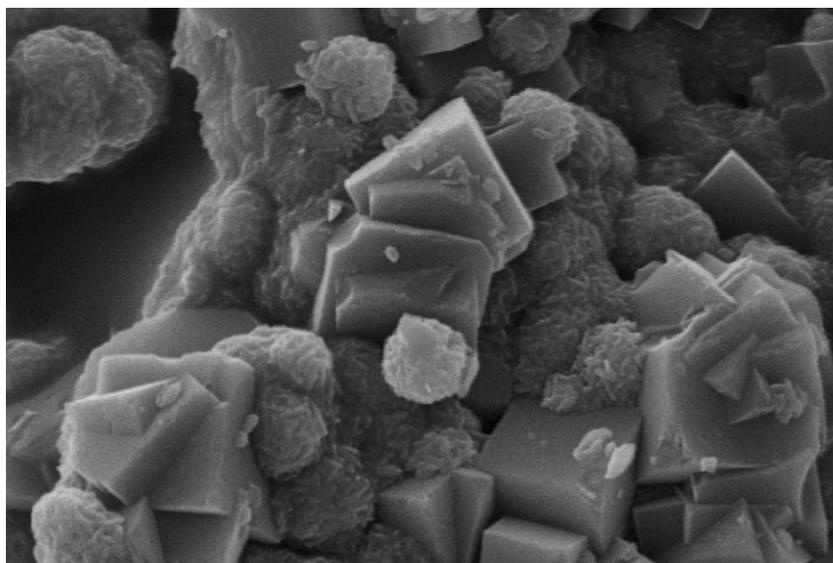


Figura 4.17: Micrografia das zeólitas sintetizadas em 60 minutos com $Al/Na = 0,57$.

As micrografias da Figura 4.18 apresentam a zeólita sodalita em grande proporção ao mesmo tempo em que também se observa a presença de cristais cúbicos (zeólita A). É notável que o tamanho dos cubos da zeólita A são maiores que o tamanho do cristal sodalita, na morfologia esférica. O produto analisado é o 0,57-180-03, para 180 min de reação.

A Figura 4.18 (a) e (b) exemplificam que o material zeolítico produzido no tempo de 180 min também é formado por duas fases zeolíticas distintas.

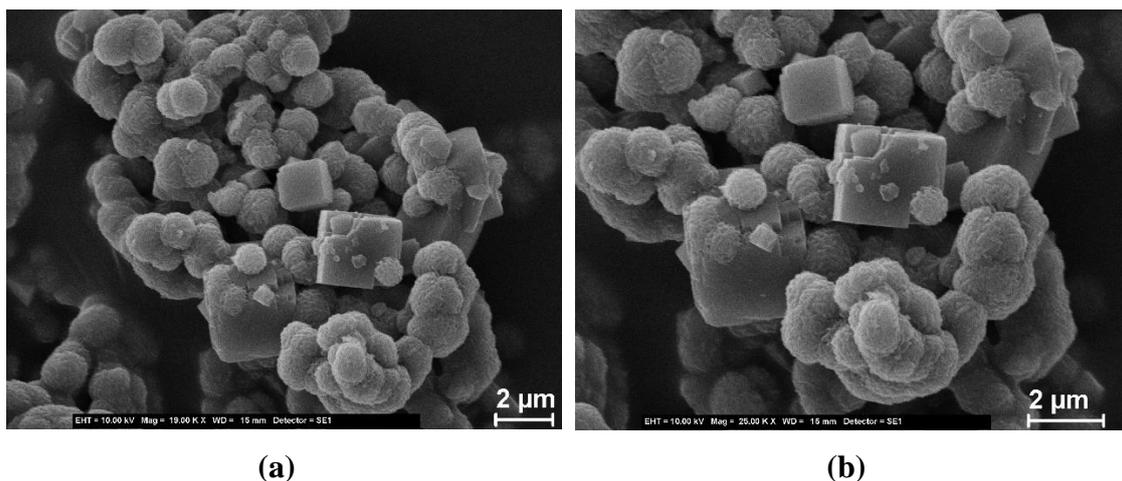


Figura 4.18: Micrografia do material zeolítico (a) e (b) foram sintetizadas em 180 minutos com relação Al/Na = 0,57.

4.10 – ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE

A curva padrão com concentrações em ppm de 30, 90, 120, 180, 200, 300 e 1000, é mostrada na Figura 4.19. Foi gerada para análise das alíquotas com variação do tempo de adsorção 05 min, 10 min, 15 min, 25 min, 40 min, 60 min, 90 min, 120 min e 240 min, com a proporção de 0,5 L/g (litro de solução de íon de cobre por grama de PZ). Foi adicionado aproximadamente 0,20 g ($\pm 0,02$ g) de PZ no volume de 100 mL de solução de íon de cobre em um sistema agitado por indução magnética.

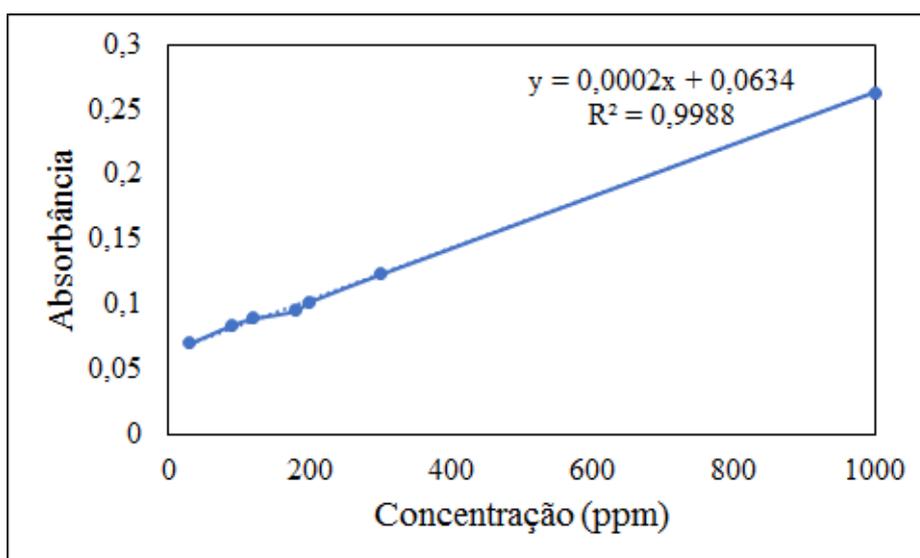


Figura 4.19: Curva padrão para adsorção de íons de cobre.

A Figura 4.20, mostra a cinética de adsorção do íon Cu^{2+} no material adsorvente. Podemos observar que há um aumento, ao longo do tempo, na remoção do adsorbato e que ocorre o equilíbrio do processo de adsorção em aproximadamente 120 minutos para todas as concentrações estudadas.

No trabalho de ARSLAN & VELI (2011), que utilizou zeólitas do tipo faujasita para adsorção de NH_4^+ , observou-se uma curva ascendente de adsorção, alcançando o equilíbrio próximo a 30 minutos, pelo fato do adsorvente utilizado apresentar uma grande abertura de poro (8 Å a 9 Å). Já para ROCHA JUNIOR (2015), demonstram uma baixa resistência à difusão do adsorbato e o equilíbrio aconteceu em aproximadamente 5 min.

MAIA (2011) confirmou que a zeólita A sintetizada do resíduo de caulim, possui uma eficiência na remoção de metais pesados (Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+}).

MORAES (2014) realizou a adsorção de íons com zeólita A obtida a partir de caulim da Amazônia. Os ensaios de adsorção mostraram eficiência na remoção desse adsorbato.

As zeólitas sintetizadas neste trabalho possuem abertura de 4 Å, e por isso o processo difusivo do íon Cu^{2+} apresentou resultado eficiente, no qual, se observou um perfil curvilíneo ascendente durante os primeiros 120 minutos.

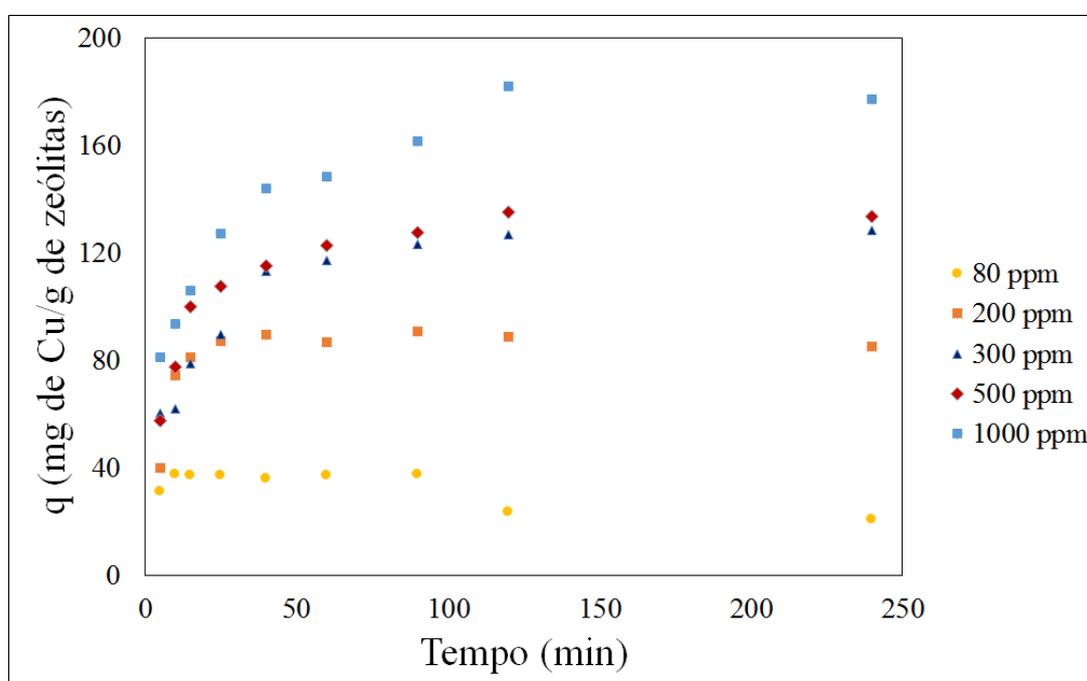


Figura 4.20: Adsorção de íons cobre (concentração x tempo).

A capacidade de adsorção q do produto zeolítico em relação a concentração de equilíbrio C_e é mostrado na Figura 4.21. Podemos observar que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento em (q), seguida de um platô, representando a saturação do adsorbato no adsorvente. Esta alta capacidade em baixas concentrações, possivelmente está relacionada a existência de uma maior quantidade de sítios expostos na superfície do adsorvente no início do processo de adsorção. Porém, essa quantidade de sítios disponíveis diminui com a elevação da concentração de Cu^{2+} até a saturação do adsorvente.

MAIA (2011) verificou que em concentrações de 200 mg/L e 300 mg/L a porcentagem de adsorção foi maior para o Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , para as fases NaA preparadas com este resíduo de caulim. HUI *et al.* (2005) verificou que a adsorção de Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} em zeólita A foi maior também em concentrações altas. Já NIBOU *et al.* (2010) verificaram na adsorção de Zn^{2+} pela zeólita A, que com o aumento da concentração desse metal a capacidade de adsorção tende a diminuir.

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.

Os resultados mostram que o PZ obtido é um eficiente adsorvente na remoção de íons cobre.

De acordo com a resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011), os efluentes industriais contendo cobre 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 cobre, o que torna a aplicação do material zeolítico, obtido 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 íon.

Os valores experimentais de q nas quatro temperaturas de adsorção (25 °C, 50 °C, 75 °C e 95 °C) estão apresentados na Figura 4.22 e demonstram que para o adsorvente produzido a eficiência de remoção do adsorbato apresenta um acréscimo mínimo com o aumento da temperatura.

De acordo com CIOLA (1981), um aumento de temperatura pela introdução de calor no sistema de adsorção, origina uma diminuição na quantidade de material adsorvido. Porém, esta afirmativa somente é válida para certas faixas de temperatura. No

trabalho de ZHENG *et al.* (2008), observou-se um aumento na eficiência da remoção de NH_4^+ em zeólita faujazita com o aumento da temperatura até a ambiente (25°C).

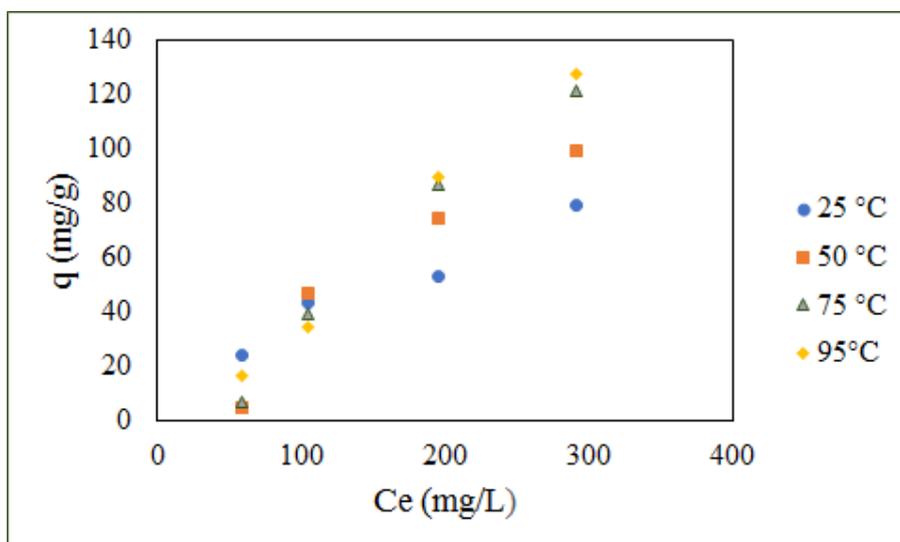


Figura 4.21: Isotermas de adsorção de Cu^{2+} em zeólita A em diferentes temperaturas.

A Figura 4.22 apresenta a capacidade de adsorção do PZ produzido quando ocorre a variação da quantidade de adsorvente presente no processo de adsorção. A remoção de íons Cu^{2+} diminui à medida que aumenta a quantidade de PZ no processo, fator este, que é visto em três concentrações diferentes de adsorbato (80 ppm, 300 ppm e 1000 ppm).

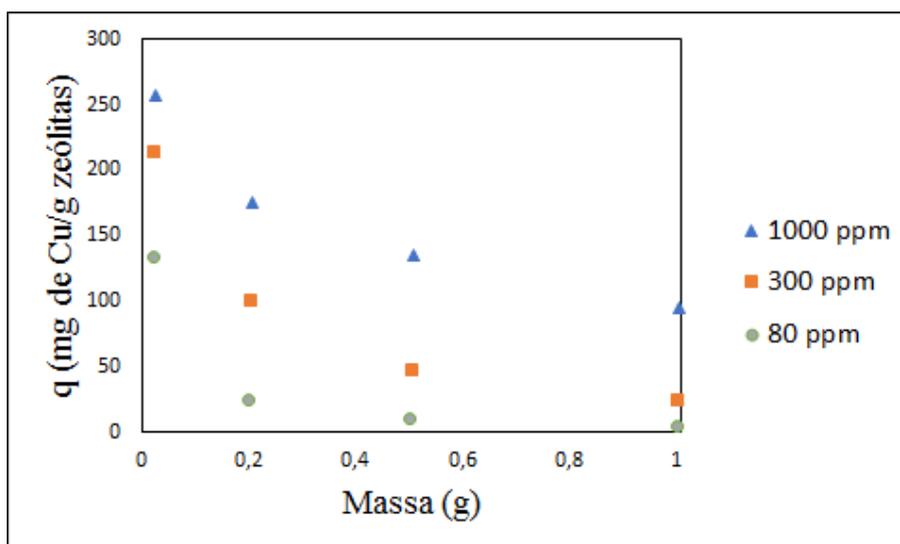


Figura 4.22: Variação da capacidade de adsorção com a quantidade de adsorvente.

Na Figura 4.23 estão presentes os resultados da capacidade de adsorção do PZ em função do pH. Dados da literatura mostram que o pH é uma das variáveis mais

importantes no processo de remoção de metais. Para determinar a influência do pH na adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH, utilizando duas concentrações de adsorvente.

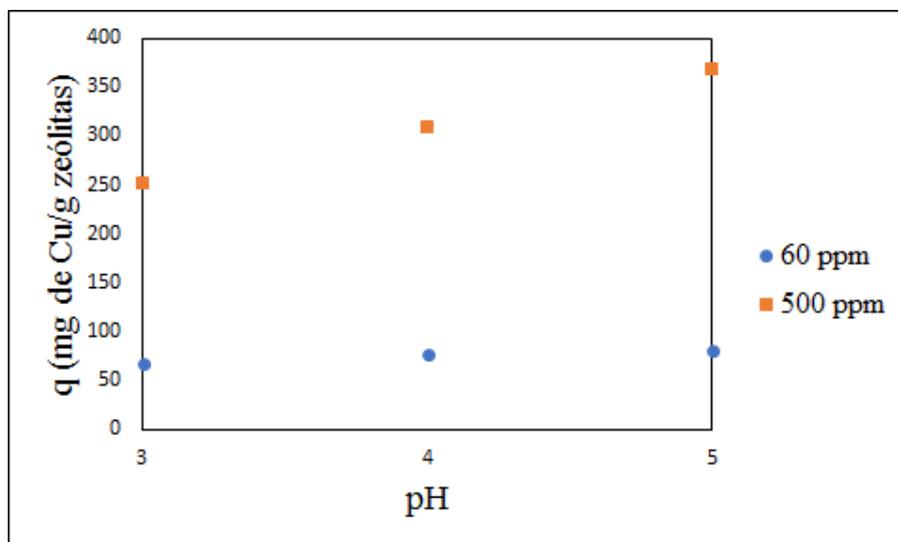


Figura 4.23: Variação da capacidade de adsorção com o pH em concentrações diferentes de adsorbato.

Os resultados obtidos mostram que a quantidade adsorvida foi dependente do pH da solução, sendo que a mesma aumenta com o aumento do pH, nessa faixa estudada. Este resultado já era esperado, uma vez que, em pH elevado os sítios ácidos do adsorvente estão desprotonados, favorecendo a interação do metal com os sítios ativos da superfície do adsorvente. Nas concentrações a partir 50 mg/L o cobre começa a precipitar aproximadamente em pH igual à 6,3, justificando a escolha até pH 5,0.

Os ensaios adsorção apresentam resultados relevantes e apresentam que para o adsorvente utilizado e as condições adotadas, que apresentaria melhores resultados seria para uma proporção de 5 L/g (litro de solução de íon de cobre por grama de PZ), temperatura de 95 °C, tempo de 120 minutos e pH igual a 5.

4.11 – MODELOS DE ISOTERMAS E SEUS COEFICIENTES POR TEMPERATURA

A Tabela 4.2 apresenta os Modelos de Isotermas que foram analisados para as quatro temperaturas em que o processo de adsorção foi realizado e também os parâmetros, estimados que foram adicionados para a simulação.

Tabela 4.2: Modelos de Isotermas e parâmetros de simulação.

Modelos		Temperatura (°C)			
Isotermas	Parâmetros	25	50	75	95
Langmuir	k_L	$1,141 \times 10^{-4} \pm 2,4784 \cdot 10^{-5}$	$0,0012 \pm 9,138 \times 10^{-5}$	$0,0012 \pm 9,068 \times 10^{-5}$	$0,0013 \pm 8,9672 \times 10^{-5}$
	q_{\max}	$2,785 \times 10^3 \pm 467,2472$	$372,205 \pm 19,976$	$406,726 \pm 21,039$	$420,7536 \pm 20,7309$
Freundlich	k_f	$0,456 \pm 0,057$	$0,987 \pm 0,078$	$1,052 \pm 0,0865$	$1,1956 \pm 0,0784$
	n	$1,080 \pm 0,025$	$1,25 \pm 0,021$	$1,24 \pm 0,021$	$1,2592 \pm 0,0178$
Dubinin-Radushkevich	q_s	$158,780 \pm 3,362$	$126,565 \pm 1,273$	$150,110 \pm 1,459$	$158,944 \pm 1,6333$
	k_{ad}	$0,974 \pm 0,052$	$0,317 \pm 0,011$	$0,392 \pm 0,012$	$0,4304 \pm 0,0140$
Tempkin	b_t	$4,0341 \pm 0,0681$	$3,506 \pm 0,048$	$3,028 \pm 0,040$	$3,0154 \pm 0,0400$
	a_t	$0,0217 \pm 5,5652 \times 10^{-4}$	$0,019 \pm 3,672 \times 10^{-4}$	$0,0182 \pm 3,335 \times 10^{-4}$	$0,0192 \pm 3,6248 \times 10^{-4}$
Redlich-Peterson	K_R	$1,084 \times 10^3 \pm 607,316$	$0,399 \pm 0,006$	$109,828 \pm 31,659$	$22,4797 \pm 3,001$
	a_r	$2,393 \times 10^3 \pm 1,100 \times 10^3$	$7,250 \times 10^{-6} \pm 2,33 \times 10^{-6}$	$101,674 \pm 29,147$	$18,4026 \pm 2,621$
	g	$0,065 \pm 0,020$	$1,789 \pm 0,053$	$0,195 \pm 0,015$	$0,2071 \pm 0,0133$
Sips	k_s	$0,458 \pm 0,0514$	$0,0162 \pm 0,0034$	$5,783 \times 10^{-4} \pm 9,407 \times 10^{-5}$	$0,0012 \pm 1,8864 \times 10^{-4}$
	β_s	$0,926 \pm 0,0193$	$1,721 \pm 0,043$	$2,425 \pm 0,0354$	$2,2777 \pm 0,0319$
	a_s	$1,066 \times 10^{-5} \pm 7,018 \times 10^{-6}$	$9,747 \times 10^{-5} \pm 1,896 \times 10^{-5}$	$3,67 \times 10^{-6} \pm 5,797 \times 10^{-7}$	$7,155 \times 10^{-6} \pm 1,0768 \times 10^{-6}$
Toth	k_t	$0,457 \pm 0,0305$	$0,979 \pm 0,081$	$1,0724 \pm 0,0876$	$1,1575 \pm 0,0845$
	a_t	0	0	0	0
	t	$13,637 \pm 2,016$	$5,087 \pm 0,380$	$5,195 \pm 0,387$	$5,0189 \pm 0,3270$
Khan	q_s	$0,0099 \pm 0,0025$	$0,015 \pm 0,0044$	$0,0094 \pm 0,001454$	$0,0899 \pm 0,081$
	b_k	$68,080 \pm 8,31$	$194,543 \pm 59,078$	$349,995 \pm 49,4797$	$25,4593 \pm 2,6424$
	a_k	$0,063 \pm 0,021$	$0,198 \pm 0,0114$	$0,19200 \pm 0,0122$	$0,2031 \pm 0,0097$
Radke-Prausnitz	a_{RP}	$88,736 \pm 48,335$	$127,939 \pm 34,883$	$36,5925 \pm 3,8159$	$92,7912 \pm 13,9972$
	r_r	$0,471 \pm 0,045$	$0,989 \pm 0,072$	$1,114 \pm 0,05714$	$1,2210 \pm 0,0612$
	β_r	$0,921 \pm 0,0160$	$0,08 \pm 0,013$	$0,80124 \pm 0,00884$	$0,7912 \pm 0,086$

Os parâmetros estimados para a isoterma de Redlich-Peterson, apresentaram valores diferenciados para a menor temperatura (25 °C). As constantes (K_R e a_R) com valores maiores e o expoente (g) com valores menores, quando comparados com as demais temperaturas.

Para a Isotherma de Tempkin, observou-se que os valores estimados da constante b_t diminuem à medida que a temperatura aumenta, quando analisadas as temperaturas de 25 °C, 50 °C e 75 °C. Os valores para a temperatura de 95 °C são menores quando comparados aos valores de 25 °C e maiores quando comparados aos de 50 °C e 75 °C.

A isoterma de Sips, apresentou valores menores para a constante (K_s) em relação às temperaturas de 75 °C e 95 °C. O coeficiente de heterogeneidade (β_s) apresentou valores que aumentam com o aumento da temperatura, exceto para 95 °C. Quanto ao coeficiente de afinidade (a_s), os valores estimados para as maiores temperaturas (75 °C e 95 °C) foram os menores.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de Akaike obtidos para cada Modelo de Isotherma nas quatro temperaturas estudadas.

Tabela 4.3: Modelos de Isothermas com os valores de Akaike obtidos.

Isotherma	Temperatura (°C)			
	25	50	75	95
Langmuir	137,562	258,445	378,314	315,99
Freundlich	124,341	348,219	517,624	448,7991
Dubinnin-Radushkevich	1,28x10 ³	339,637	106,406	158,8244
Tempkin	659,643	43,092	48,294	151,2757
Redlich-Peterson	123,9448	219,076	519,229	448,1792
Sips	128,59	145,389	32,489	19,719
Toth	124,491	344,328	522,874	448,9169
Khan	127,586	342,288	520,692	451,1878
Radke-Prausnitz	127,8922	340,794	521,57	451,3206

O Critério de Informação de Akaike (AIC) estimou valores para cada modelo e localizou os valores AIC correspondente a cada modelo, selecionando os melhores através dos valores mínimos obtidos.

Na temperatura de 25 °C os modelos apresentaram valores de AIC próximos, não apresentando diferenças significativas.

Tempkin foi o melhor modelo na temperatura de 50 °C, se destacando significativamente entre os outros modelos que apresentaram, aproximadamente, com no mínimo, o triplo de perda de informação.

O modelo de Sips obteve os melhores resultados para as temperaturas mais elevadas (75 °C e 95 °C). Em 95 °C, Sips se destacou significativamente entre os outros modelos que apresentaram, aproximadamente, no mínimo, oito vezes mais perdas de informações. Trata-se de um modelo que depende da temperatura e possui bons resultados para adsorventes com superfícies heterogêneas (ROYER *et al*, 2009).

O material adsorvente utilizado no processo de remoção de íons cobre apresentou duas fazes zeolíticas distintas, o que justifica os resultados obtidos por Sips, ou seja, trata-se de um adsorvente com superfície heterogênea.

A Tabela 4.4 descreve os valores mínimos obtidos em cada temperatura adotada no processo de adsorção, o que estabelece qual o modelo matemático que mais se aproxima dos resultados obtidos.

Três modelos se apresentaram melhores valores, Tempkin, Redlich-Peterson e Sips, com destaque para Sips que foi destacado em duas das quatro temperaturas estudadas e apresentou boa aproximação para a temperatura de 25 °C.

Tabela 4.4: Valores mínimos de Akaike para as temperaturas analisadas.

Modelo	Temperatura (°C)			
	25	50	75	95
Tempkin	-	43,092	-	-
Redlich-Peterson	123,9448	-	-	-
Sips	-	-	32,489	19,719

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

1. Com a utilização do caulim de enchimento (comprovado pela análise granulométrica), produzido pela Imerys Rio Capim Caulim S/A, foi possível sintetizar, através do processo hidrotérmico em escala semi piloto, o produto zeolítico (zeólita A + sodalita).
2. Os difratogramas de raios X de todas os produtos, nos diferentes tempos de síntese, utilizados neste trabalho, não demonstraram variações sensíveis na intensidade dos picos. O que indicaria maior ou menor grau de ordem estrutural exercido pelo processo de síntese. Apenas se observou a formação de outra fase zeolítica denominada hidroxisodalita que, para tempos de reações maiores, se forma consideravelmente.
3. Em relação à morfologia dos cristais da Zeólita A, produzida em diferentes tempos reacionais do processo, observou-se que há a formação de cristais cúbicos em todos os tempos. Apenas se deve destacar a presença de sodalita em meio aos cristais para os tempos mais elevados.
4. A adsorção, realizada com zeólitas pulverizadas, apresentou eficiência considerável e comprovou que o material obtido a partir da metodologia proposta, é um bom adsorvente e apresenta resultados relevantes para todas as variáveis analisadas.
5. O Critério de Informação de Akaike (AIC), aplicado para determinação do modelo de adsorção mais aproximado, pelo Método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, demonstrou que três modelos de isotermas se mostraram mais adequados, Tempkin, Redlich-Peterson e Sips, para os resultados obtidos no processo de adsorção, quando houve a análise da capacidade de adsorção em função da temperatura.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Utilização do sistema em escala semi piloto com reciclo da solução de NaOH, o que tornaria o processo mais viável economicamente.
2. Utilizar o material adsorvente obtido para produção de pellets e submetê-los à remoção de íon cobre para comparar a eficiência do pellet quando comparado ao PZ pulverizado.
3. Utilizar o PZ obtido para adsorção em leito fixo com adsorbatos líquidos e gasosos.
4. Realizar a remoção de outros íons com o material zeolítico obtido.
5. Realizar experimentos e cálculos para determinação da curva de ruptura para adsorção.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHARONI, C. M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 73, p. 456–464, 1997.

Akaike, H. Information theory as an extension of the maximum likelihood principle. In: Petrov BN, Csaki F (eds) Second international symposium on information theory. Akademiai Kiado, Budapest, pp 267–281, 1973.

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification, *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19 (6): 716–723, doi:10.1109/TAC.1974.1100705, 1974.

ALKAN, M., HOPA, C., YILMIZ, Z., GULER, H. The effect of alkali concentration and solis/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 176-184, 2005.

AMANCIO O. M. S. Funções plenamente reconhecidas de nutrientes: cobre. ILSI Brasil - International Life Sciences Institute do Brasil. São Paulo, agosto 2011.

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

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1144.

ARROYO P. A., BARROS M.A.S.D., QUERINO M.V., FERREIRA JR. I.A., SOUSA-AGUIAR E. F. Troca Multicomponente Dinâmica em Sistema Zeolíticos, *Revista Tecnológica*, Ed. Especial, 31-38, 2000.

ARSLAN, A., VELI, S. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43 (3): 393-398, 2011.

ATKINS, P., PAULA, J. *Físico-Química*, 8ª ed, Vol. 2, Rio de Janeiro, LTC, 2008.

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.

BARATA, M. S. Aproveitamento dos Resíduos Cauliníticos das Indústrias de Beneficiamento de Caulim da Região Amazônica como Matéria-Prima para Fabricação de um Material de Construção (Pozolanas). 2007. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 396p.

BARATA M. S.; DAL MOLIN D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Porto Alegre Ambiente Construído*, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

BARCELOS, C. A. Z., ANDRADE, E. X. L., BOAVENTURA, M. Notas em Matemática Aplicada. CBMAC. Vol. 51, 2011.

BARRER, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, 1978.

BENHARATS N., BELBACHIR N., LEGRAND A. P., CAILLERIE J. B. D. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Minerals*, 49- 61, 2003.

BIESEKI, L. Síntese de zeólitas e argilas ácidas pilarizadas a partir de matérias primas naturais. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2012.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. 2007. *Química Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Conama N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF. 2011.

BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Conama N° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF. 2011.

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

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

BRINDLEY G. W., GIBBOND. L. 1968. Kaolinite Layer Structure: Relaxation by Dehydroxyl. *Science*, 162: 1390- 1391.

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

BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems,” *J. Am Ceram. Soc*, 42[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.

BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin, *J.AmCeram.Soc*,42[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.

BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases,” *J.AmCeram.Soc*,42[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.

BRINDLEY. G. W and NAKAHIRA. M, “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV, The Coordination of Aluminum,” *J.AmCeram.Soc*,42[7] 311-14 (1959); “II Metakaolin “*ibid*, pp. 314-18; “III, The High-Temperature Phases,” *ibid*, pp.319-24.

BUHL J-C., HOFFMANN W., BUCKERMANN W. A., MULLER-WARMUTH, W. The crystallization kinetics of sodalites grown by the hydrothermal transformation of kaolinite studied by ²⁹Si MAS NMR. *SolidState Nucl. Magn. Res.*, 9: 121–128, 1997.

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

BURNHAM, K.P. & ANDERSON, D. R. Model selection and multimodel inference: a practical information-theoretic approach, 2nd edn. Springer, New York, 2002.

CALLISTER JR., WILLIAM D., *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, 8^a ed., Rio de Janeiro, LTC, 2012.

CARVALHO, E.A. e ALMEIDA, S.L.M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. *Série Estudos e Documentos. CETEM. N. 41*

CASTRO, E. A. S. Síntese, Caracterização Físico-Química e Aplicação de Aluminossilicatos como Adsorventes, 2003. Dissertação de Mestrado em Geoquímica Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

CAVALCANTE JUNIOR, C. L. 1998. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC – Fortaleza, 1998.

CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). *Zeólitas Naturais*, capítulo 33, 2005.

CIOLA, R. *Fundamentos de Catálise*. 1 ed. São Paulo, Editora Moderna, 1981.

CLIFTON, R. A. *Natural and synthetic zeolites*, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).

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.; TILLMASNS, 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.

COELHO, D. S. Síntese de Sodalita Utilizando como fonte de Calor a Variação da Entalpia da Dissolução dos Reagentes. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. Tecnologia Química. 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. v.3, p.573-688.

CORREIA, T. A. Remoção de cobre e zinco em zeolitas naturais. Dissertação (mestrado) - Centro de Ciências Agrovegetarianas, Universidade do estado de Santa Catarina. Lages, 2007.

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

DABROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci.93, 135–224, 2001.

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

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; Zussman – An Introduction to the Rock-Forming Mineral, Logman Group Ltd, p. 340- 355, London, 1975.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral), 2008. <http://www.dnpm.gov.br/>. Acessado em 15/05/2009.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral), 2016. <http://www.dnpm.gov.br/>. (Acessado em 12/11/2018).

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral), 2017. <http://www.dnpm.gov.br/>. (Acessado em 12/11/2018).

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics*; Series on Chemical Engineering Vol. 2; Imperial College Press: Singapore. p. 892, 1998.

EHLERS, R.S., “Introdução à Inferência Bayesiana”, Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná, 2003.

EHLERS, R.S., “Métodos Computacionalmente Intensivos em Estatística”, Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná, 2004.

ENGELHARDT G., FELSCHE J., SIEGER P. The hydrosodalite system $\text{Na}_{6+x}[\text{SiAlO}_4]_6(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 1173- 1182, 1992.

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

ESTRUTURA DA CAULINITA. In: E-AGPS. INFO. Estruturas cristalinas em camadas. Disponível em: <http://www.e_agps.info/angelus/cap21/estcamada.htm> Acesso em: acessado em 16 de outubro de 2017.

FARIAS, B. M. Síntese hidrotermal de material zeolítico em escala semi-piloto aplicado em processo de adsorção. Universidade Federal do Pará. Belém. 2016.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VEDRINE, C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 189 2-27, 2012.

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.

FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e Uso. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

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

FLORES S. M. P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. Tese de Doutorado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 2000.

FOO, K. Y. AND HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Review Chemical Engineering Journal* 156, p. 2–10, 2010.

GIRÃO, J. H. S.; MAIA, L. G. C., SILVA, L. R. D. Avaliação da capacidade dessecante de duas zeólitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil. *Cerâmica*. v. 48 (308), p. 231-233, 2002.

GRIM, R. E. (1958). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill, p.29 (Geological Science Series).

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

GOMIDE, R. Operações Unitárias. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), v.4, cap. IV, p. 311-331. 1988.

GUARDABASSI, P. M. Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia: perspectivas para países em desenvolvimento. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade São Paulo, São Paulo, 2006

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Fundação Calouste Gulbenkian. 2004.

GUNAY, A; ARSLANKAYA, E; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J.Hazard. Mater.* 146, 362–371, 2007.

HARRIES, K. Mineral in detergents forever blowing bubbles, *Industrial Minerals*, p. 37-49, Nov. 1992.

HELFFERICH, F. *Ion exchange*. McGraw-Hill – New York, 1962.

HELFFERICH V. J. & POULOPOULOS S. G. (eds.). 2007. *Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis*, Elsevier, 602 pp, 2007.

HILDEBRANDO E. A., ANGELICA R. S., NEVES R. F., VALENZUELA-DIAS F. R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo, 2012.

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

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136, 681, 2006.

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

HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., RAGATZ, R. A. *Princípios dos Processos Químicos – I Parte: Balanços materiais e energéticos*. Porto: Lopes da Silva, 1973.

HUI, K. S., CHAO, C. Y. H., KOT, S. C. 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, 2005.

IBRAM. Disponível em: <www.ibram.org.br> (Acessado em 12/11/2018).

IMERYS. Caulim. Disponível em: <<http://www.imerysnpara.com.br>>. Acesso em: 04 de nov. 2018.

IMERYS. Imagens de satélite. Disponível em: <https://earth.google.com/web/@1.5701843,-48.7519587,13.77382651a,1478.45650909d,35y,61.11381972h,45.00268552t,0r/data=CIUaUxJLCiUweDkyYTQ5YjZjZGY5YzYxZY6MHgyMTkxN2RhZmJlOTY3OTc5GQQgSaTIFfm_IUcguZCiYEjAKhBJbWVyeMgUmlvIENhcGltGAIgASgC> Imagem do “software” Google Earth, acessado em 03/11/2018.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: <<http://www.iza-online.org/>> Acesso em: 20 de março de 2013.

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.

JOHNSON G. M., MEAD P. J., WELLER M. T. Structural trends in the sodalite family. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3709-3714, 1999.

JUVILLAR, J. B. Tecnologias da transformação da madeira em carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. (Comp.). Uso da madeira para fins energéticos. 158 p. (Série Publicações Técnicas, n. 1). Belo Horizonte: CETEC, 1980.

KAIPIO, J. E SOMERSALO, E., “Statistical and Computational Inverse Problems”, Applied Mathematical Sciences 160, Springer-Verlag, 2004.

KALLAI L. H., LAPIDES I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH-comparison of different samples (Part I). *Applied Clay Science*, 99-107, 2007.

KELLER, W. D. 1981.The sedimentology of flint clay. *Journal of Sedimentary Petrology*. 51 (1): 233-244.

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

KIRK, OTHMER. Encyclopedia de Chemical Technology. 3ed, 1978.

KLEIN, C.; HURLBURT JR, C. S. 1993. *Manual de mineralogia*. 21 ed. New York. John Wiley & Sons.

LAGALY, G., OGAWA, M., DÉKÁNY, I. Chapter 7.3-Clay Mineral Organic Interactions. *Handbook of Clay Science*. V. 1, p. 309-377. Developments in Clay Science. 2006.

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

LIMA F. S. S. 2006. Utilização da lama vermelha e do resíduo caulínico na produção de pigmento pozolânico para argamassas e concretos de cimento Portland. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2006.

LOBO R. F. 2003.Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: S. M.Auerbach, K. A.Carrado,P. K.Dutta (eds.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, United States of America.

LUCHESE, E. B., FAVERO, L. O. B., LENZI, E. Fundamentos da química do solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001.182 p.

LUNA, J. F., SCHUCHARDT, U., Modificação de zeólitas para uso em catálise, *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

LUZ, A. L. Zeólitas: Propriedades e Usos industriais. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, RJ, n. 68, 1994.

LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 36 p. 1995.

LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C., 2005, “Caulim Usos e Especificações”. In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) *Rochas e Minerais Industriais*, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral.

LUZ, A. B., LIMA, R. M. F. *Caracterização tecnológica de caulim para a indústria de papel*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1991. n. 48. (Série Tecnologia Mineral).

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., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, (46), 127–136. 2011.

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

MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, 54: 345-350. 2008.

MAIA, A. A. B. Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita a e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção. Universidade Federal do Pará. 2011.

MAIA, A. A. B. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém. 2007.

MARTELLI, M. C. Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) apresentada ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

MÁRTIRES, R. A. C. Economia Mineral do Brasil. 2009 – Caulim. DNPM/MME. Disponível em:

<http://www.simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>
. Acesso em 05 set. 2016.

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

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

MEIER, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3^a. ed, Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MEIRA J.M.L. Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. Comunicações Técnicas, 2001.

MELO, C. R. Síntese de zeólita 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas. Dissertação de Mestrado, DEQ, UFSC – Santa Catarina, 2009.

M.M.E.(MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA). Relatório Técnico 39 – Perfil do Caulim. Desenvolvimento de Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal (2010 - 2030) de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, 2009.

MENEZES R. A. 2011. Cinética de obtenção da zeólita 5A a partir da zeólita NaA derivada de um caulim amazônico. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2011.

MOLECULAR SIEVE. *Xinyuan Technology Co., Ltd.*. Disponível em: <www.molecularsieve.org > Acesso em fevereiro de 2013.

MONTE M. B. M., CARVALHO E. A., FERREIRA O., CABO, S. S. CADAM. *IN: J. A. SAMPAIO, A. B.LUZ, F. F.LINS (eds.). Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.* 2001. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro, p.:16-23

MONTE, M. B. M., RESENDE N. G. A. M, Zeólitas Naturais, Centro de Tecnologia Mineral CETEM. 2005.

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. p. 699-720. 2005.

MORAES C. G. Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu⁺². Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.

MORAES, C. G. Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

- MURRAY, H. H. 1986. Clay. In: ULMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.ed. Barcelona, VCH. p.109-136.
- MURRAY, H. H., KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: MURRAY, H. H., BUNDY, W. M., HARVEY, C. C. (ed.). *Kaolin Genesis and Utilizations*. Colorado: The Clay Minerals Society, 1993.
- NAGY, B., MÂNZATU, C., MAICANEANU, A., INDOLEAN, C., LUCIAN, B., MAJDIK, C. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus. *Arabian Journal of Chemistry*., 2014.
- OCANTO, F., LINARES, C., URBINA, C. N., ÁLVAREZ, R. *Acta Microscópica*, 1 e 2 (2005).
- OLIVEIRA, M. M. Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações. Dissertação de mestrado. UFPB – João Pessoa, 2008.
- OSTROSKI, I. C. Estudo da troca iônica multicomponente pela zeólita NaY em colunas de leito fixo. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, UEM – Maringá, 2009.
- 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.
- PENA, R.S, Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada. 2000. Tese (Doutorado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- PETKOWICZ, D. I; PERGHER, S. B. C.; MACHADO, N. R. C. F.; Síntese da zeólita Analcima partindo de um caulim natural; *Espaço Química*, Vol. 1, 2004.
- PINHEIRO, A. P. Síntese de Material Zeolítico a partir de Resíduos do Beneficiamento de Caulim Visando a Produção de Adsorvente. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.
- QUADRO TIPO LTA. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=LTA, acessado em 03 de novembro de 2018).
- QUEROL, X.; MORENO, N.; UMANA, J.C.; ALASTUEY, A.; HERNANDEZ, E.; LOPEZ-SOLERR, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview International, *Journal of Coal Geology* 50 - 413–423, 2012.
- 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.

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. 2011. 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 Cu^{+2} e Cd^{+2} . Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2011.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente. Universidade Federal do Pará. Belém. 2015.

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, 2010.

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.

RODRIGUES, E. C. ALMEIDA, H. S., REIS JR, J. C. F., ROCHA JUNIOR, C. A. F., MACÊDO, E. N., SOUZA, J. A. S. Produção de zeólitas a partir de caulim para adsorção de cobre. Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. Florianópolis, 2014.

ROSKILL, 2004. In: www.roskill.com.

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

ROYER, B., CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., VAGHETTI, J. P., SIMON, N. M., CALVETE, T., VESES, C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions: kinetic and equilibrium study *J. Hazard. Mater.*, 164, p. 1213-1222, 2009.

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.

SALDANHA, E. Síntese e caracterização da Zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

SANTANA, D. L. Utilização da zeólita a sintetizada a partir de rejeitos de beneficiamento de caulim do estado do Pará como material adsorvedor do metal Cu^{2+} em solução. Universidade Federal do Pará. 2010.

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

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

SANTOS S. C. A. 2011. Síntese da zeólita A e 5A a partir de caulim: uma comparação dos métodos estático e dinâmico. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 2011.

SANTOS, S. F. O. M. e HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Prod.* [online]. 2012, vol.22, n.2, pp.309-321. Epub Mar 06, 2012.

SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; A. M. M. MENDES e W. L. VASCONCELOS. "Equilíbrio de Adsorção de Oxigênio e Nitrogênio em Adsorventes de Zeólitas Comerciais 5A." In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de Trabalhos Apresentados, Leonel T. Pinto (editor), pp. 413-422, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

SERRA M. S. 2009. Influencia da temperatura de calcinação do rejeito de caulim e da concentração de íons Na^+ na síntese de zeólitas cuja razão Si/Al é 1,3, via processo hidrotermal. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2009.

SILVA, A.O.S. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de alumino fosfatos contendo nióbio. 1999. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Natal, 1999.

SILVA, C. F. Efeitos da troca iônica em zeólitas na adsorção de frutose. 1998. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

SILVA L. N. 2011. Cinética da transformação hidrotermal de rejeito caulínico em sodalita com base nos dados de DRX *exsitu*. Trabalho de conclusão de curso, Instituto Tecnológico, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2011.

SMITH P., WINGATE C., SILVA L. Mobility of included soda in sodalite. In: Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, 2008.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIERROTTI, R., ROUQUEROL, J., SIEMIENIESWKA, T. *Pure Applied Chemical*, **85**, (57), p. 603-619, 1985.

SNIART, M. Zeolites. CEH Product Review. In: Chemical Economic Handbook. Stanford: SRI, 1988.

SODALITA. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=SOD, acessado em 03 de novembro de 2018).

STOCH, L., WACLAWSKA I. 1981. Dehydroxylation of Kaolinite Group Minerals I. Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite. *Journal of Thermal Analysis*, 20: 291-304.

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.

TEMPKIN, M. I E PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR* 12, p. 327–356, 1940.

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

ZEÓLITA A. In: INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Banco de Dados de Estruturas das Zeólitas. Disponível em: (http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework_3d.php?STC=LTA, acessado em 03 de novembro de 2018).

ZHENG, H, HAN, L, MA, H, ZHENG, Y, ZHANG, H, LIU, D, *et al.* Adsorption characteristics of ammonium ion by Zeolite 13X. *J Hazard Mater*; 158, (2), p.577, 2008.