



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ADSORÇÃO DE CROMATO EM MATERIAIS  
SINTETIZADOS A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM  
DO RIO CAPIM**

---

**Dissertação apresentada por:**

**MILENA CARVALHO DE MORAES**

**BELÉM  
2008**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)  
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

---

Moraes, Milena Carvalho de

M791a      Adsorção de cromato em materiais sintetizados a partir de  
rejeito de caulim do rio Capim. / Milena Carvalho de Moraes. –  
2008

xi, 71 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) –  
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto  
de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

Orientador, Vanda Porpino Lemos.

1. Caulim. 2. Adsorção. 3. Cromato. 4. Glicina. 5. Zeólitas. 6.  
Rio Capim (PA) I.Universidade Federal do Pará II. Lemos, Vanda  
Porpino, Orient. III. Título.

CDD 20º ed.: 553.61098115

---



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

**ADSORÇÃO DE CROMATO EM MATERIAIS  
SINTETIZADOS A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM DO  
RIO CAPIM.**

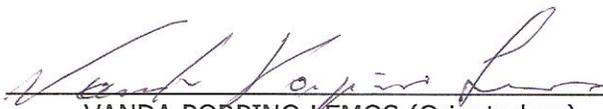
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

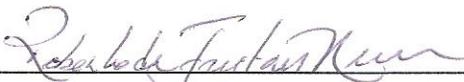
**MILENA CARVALHO DE MORAES**

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

Data de Aprovação: **13/05/2008**

**Comitê de Dissertação:**

  
VANDA PORPINO LEMOS (Orientadora)

  
ROBERTO DE FREITAS NEVES

  
SIBELE BERENICE CASTELLA PERGHER

Dedico este trabalho à Elizabeth, Osvaldo e Elivaldo, as três pessoas mais importantes que Deus colocou em minha vida. Agradeço por cada minuto, gesto e palavra, pois entendo que sem a colaboração de vocês este sonho não seria possível.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, Àquele que nunca vemos ou ouvimos, mas podemos senti-lo ao nosso lado, sempre nos zelando, sou grata por ter me dado o dom da vida e a possibilidade de completar mais uma etapa de minha existência.

Aos meus pais Osvaldo Moraes e Elizabeth Moraes, pois de vocês recebi o dom mais precioso do universo - a vida. Já por isso, seria infinitamente grata. Porém, não se contentaram em presentear-me com ela; revestiram minha existência de amor e dedicação. Abriram as portas do meu futuro, iluminando meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o conhecimento através do estudo.

Ao meu único e amado irmão Elivaldo Moraes presente em todas as horas de minha vida, me ajuda sempre, mesmo quando não está ao meu lado.

À professora Vanda Lemos, por toda dedicação a mim concedida, sendo muitas vezes mais que uma orientadora, é ótimo saber que existem pessoas como ela no mundo.

Ao Natalino, técnico do laboratório de análises químicas do IG, por toda ajuda concedida durante as análises do trabalho.

Ao professor Thomas Sheller pelo auxílio concedido no transcorrer do curso.

À Capes pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus amigos, os antigos e os novos, que compartilharam os prazeres e dificuldades desta jornada com os quais convivemos durante tantas horas e carregamos a marca de experiências comuns que tivemos. Pela ajuda prestada em todos os momentos em que precisei.

“É melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem usufruem muito, nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota”.

*Theodore Roosevelt*

## SUMÁRIO

	p.
DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
1.1 IMPORTÂNCIA DA PESQUISA.....	5
1.2 OBJETIVO.....	6
1.2.1 <b>Objetivo Geral.....</b>	<b>6</b>
1.2.2 <b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>6</b>
1.3 LOCALIZAÇÃO.....	7
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>8</b>
2.1 A CAULINITA E SUAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS.....	8
2.2 A CAULINITA SOB MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL.....	11
2.2.1 <b>Caulinita sob Tratamento com Ácidos Inorgânicos.....</b>	<b>11</b>
2.2.2 <b>Caulinita sob Tratamentos com Ácidos Orgânicos.....</b>	<b>12</b>
2.3 A CAULINITA COMO MINERAL PRECURSOR NA SÍTESE DE ZEÓLITAS..	13
2.4 TOXICIDADE DO CRÔMIO.....	17
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
3.1 REJEITO DE CAULIM DO RIO CAPIM.....	20
3.2 BENEFICIAMENTO DO CAULIM.....	21
3.3 EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS NO TRABALHO.....	22
3.4 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA.....	23
3.4.1 <b>Difração de Raios-X.....</b>	<b>23</b>
3.4.2 <b>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>24</b>
3.4.3 <b>Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG).....</b>	<b>24</b>
3.4.4 <b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>24</b>
3.4.5 <b>Análises Químicas.....</b>	<b>25</b>
3.5 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	25
3.5.1 <b>Saturação com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>.....</b>	<b>25</b>
3.5.2 <b>Saturação com Glicina (ácido aminoacético).....</b>	<b>25</b>
3.8 TESTES DE ADSORÇÃO DO ÍON CROMATO NOS ADSORVENTES.....	25

3.8.1	<b>Adsorção no rejeito caulínítico tratado com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>.....</b>	25
3.8.2	<b>Adsorção no rejeito caulínítico tratado com Glicina (ácido aminoacético).....</b>	26
3.8.3	<b>Teste de capacidade de adsorção para todas as amostras envolvidas no trabalho.....</b>	27
3.9	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	27
3.10	<b>SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....</b>	28
3.10.1	<b>Síntese de materiais sódicos sem adição de Si e Al.....</b>	28
3.10.2	<b>Síntese de zeólita sódica a partir do tratamento da sodalita com H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e NaOH.....</b>	29
3.10.3	<b>Síntese de zeólita a partir de rejeito calcinado a 900°C com formação de metacaulim (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).....</b>	30
3.11	<b>IDENTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO.....</b>	31
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	32
4.1	<b>REJEITO DE CAULIM.....</b>	32
4.1.1	<b>Caracterização Química.....</b>	32
4.1.2	<b>Caracterização Mineralógica.....</b>	33
4.2	<b>REJEITO DE CAULIM SATURADO COM GLICINA E NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>.....</b>	37
4.4	<b>ADSORÇÃO.....</b>	39
4.3	<b>MATERIAS SINTETIZADOS A PARTIR DO REJEITO CAULINÍTICO.....</b>	44
4.3.1	<b>Síntese de materiais sódicos sem adição de Si e Al.....</b>	45
4.3.2	<b>Síntese de zeólita sódica a partir do tratamento da sodalita com Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e NaOH.....</b>	46
4.3.3	<b>Síntese de zeólita a partir de rejeito calcinado a 900°C com formação de metacaulim (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).....</b>	49
4.3.4	<b>Análises térmicas dos materiais zeolíticos obtidos.....</b>	53
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	56
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	57
	<b>ANEXOS .....</b>	64

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

Figura 1.1	Mapa de localização da área	7
Figura 2.1	Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d).	9
Figura 2.2	Estrutura da caulinita	10
Figura 2.3	Estrutura porosa e principais dimensões de alguns zeólitos: (a) faujasite (FAU); (b) modernite (MOR); (c) MFI ou ZSM5; (d) erionite (ERI).	15
Figura 2.4	Representação esquemática dos problemas ambientais causados pelo crômio.	19
Figura 3.1	Imagem da mina Rio Capim Caulim (RCC).	20
Figura 3.2	Imagens da lagoa de sedimentação.	22
Figura 3.3	Etapas do trabalho de laboratório.	22
Figura 3.4	Tratamento realizado para adsorção do rejeito caulínico saturado com $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ .	26
Figura 4.1	Difratograma do rejeito de caulim.	34
Figura 4.2	Curvas da análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do rejeito de caulim.	35
Figura 4.3	Espectro FTIR do rejeito de caulim.	36
Figura 4.4	ATD das amostras de rejeito saturado com glicina nas proporções de 5, 10 e 15%.	37
Figura 4.5	Curvas de TG	38
Figura 4.6	Espectros FTIR das amostras: Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10%, Rc-glicina 15% e Rc- $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ .	39
Figura 4.7	Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ (1:50).	40
Figura 4.8	Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ (1:75).	40
Figura 4.9	Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina 5%.	41
Figura 4.10	Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina 10%.	41
Figura 4.11	Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina 15%.	42
Figura 4.12	Histograma da capacidade de adsorção de todos os materiais envolvidos no trabalho.	44
Figura 4.13	Difratogramas dos materiais M7, M3 e M1 formados a partir da metacaulinita.	46
Figura 4.14	Difratograma obtido da amostra sintetizada MZ1.	47
Figura 4.15	Micrografias do material sintetizado a partir da sodalita: a) os aglomerados são de cancrinita, escala 2 $\mu\text{m}$ ; b) aglomerados de cancrinita e al-chabazita, escala 5 $\mu\text{m}$ ; c) Al-chabazita, escala 10 $\mu\text{m}$ ; d) cancrinita, al-chabazita e analcima, escala 20 $\mu\text{m}$ .	48
Figura 4.16	Espectro FTIR da amostra MZ1.	49
Figura 4.17	Difratograma da amostra MZ2.	50
Figura 4.18	Micrografias do material zeolítico MZ2: a) escala 2 $\mu\text{m}$ ; b) 10 $\mu\text{m}$ ; c) 3 $\mu\text{m}$ ; e d) 10 $\mu\text{m}$ .	51
Figura 4.19	Difratograma da amostra MZ3.	52
Figura 4.20	Microscopias da amostra MZ3: a) escala 2 $\mu\text{m}$ e b) 1 $\mu\text{m}$ .	52

Figura 4.21	Espectros FTIR dos materiais sintetizados MZ2 e MZ3.	53
Figura 4.22	ATD dos materiais zeolíticos sintetizados das amostras MZ1 e MZ3.	54
Figura 4.23	Curvas de TG dos materiais MZ1 e MZ3.	55
Tabela 2.1	Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre síntese de zeólita a partir de matéria-prima natural.	16
Tabela 4.1	Composição química do material de partida	32
Tabela 4.2	Equações aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich para os respectivos adsorventes.	42
Tabela 4.3	Parâmetros de ajustes obtidos aos modelos de Langmuir e Freundlich.	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DRX	Difração de Raios-X
ATD	Análise Térmica Diferencial
TG	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MZ	Material Zeolítico
Rc	Rejeito de caulim
PF	Perda ao Fogo

## RESUMO

Resíduos industriais e domésticos causam sérios problemas ao meio ambiente. Empresas de beneficiamento de caulim vêm depositando rejeitos em grandes lagoas de sedimentação e isto tem causado acidentes, como ocorreu em agosto de 2007 e fevereiro do corrente. O grande volume de rejeito nas lagoas de sedimentação resultou no rompimento da barragem com derrame de caulim para lagos e rios da região do Rio Capim do Estado do Pará. Este fato provocou a poluição das águas dos rios e morte de peixes. Este problema pode ser minimizado com o uso do rejeito de caulim (RC) na síntese de novos materiais. Neste trabalho foi usado RC tratado com ácido orgânico (glicina em concentrações de 5%, 10% e 15%, sendo obtidos os adsorventes: RC-gli-5; RC-gli-10; RC-gli-15, respectivamente) e com a mistura  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$  (proporções de 1:50 e 1:75, sendo obtidos os adsorventes: RC- $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ -1:50 e RC-  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ - 1:75, respectivamente ) e RC como fonte de Al e Si na síntese de zeólitas. Os materiais foram caracterizados através da composição química e de dados de DRX, espectros IV com transformada de Fourier, curvas ATD-TG e MEV. Os materiais foram avaliados como adsorventes na retenção de  $\text{CrO}_4^{2-}$  em soluções aquosas. Os resultados indicaram que o  $\text{CrO}_4^{2-}$  é adsorvido pelo rejeito de caulim e os outros materiais obtidos a partir do RC na seguinte ordem: RC-gli-10> RC-gli-5>RC-gli-15> RC-  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ - 1:75> zeólitas.

Palavras-chave: caulim; adsorção; cromato; glicina; zeólitas; Rio Capim (PA).

## ABSTRACT

Industrial and domestic waste cause serious problems for the environment. Industries treatment of kaolin have been deposited reject in large lakes of sedimentation and this has caused accidents as occurred in august/2007 and February/2008. The large volume of kaolin in the lakes sedimentation invaded lakes and rivers from Rio Capim, Pará region. This fact resulted in the pollution of waters and death of fish. This problem can be minimized with the use of kaolin reject (KR) in the synthesis of new materials. In this work was used KR treated with organic acid (glycine at concentrations of 5%, 10% and 15% , being obtained the adsorbents: KR-gly-5, KR-gly-10 and KL-gly-15, respectively) and mixture  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$  (proportions 1:50 and 1:75, being obtained the adsorbents KR- $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ -1:50 and KR-  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ - 1:75, respectively) and KR as source of Si and Al in the synthesis of zeolites. The materials were characterized by chemical composition and XRD, FTIR, DTA-TG and SEM data. These materials were studied in adsorption process for  $\text{CrO}_4^{2-}$  from aqueous solutions. The results obtained indicate that the  $\text{CrO}_4^{2-}$  is adsorbed by kaolin reject and other materials from KR followed this order: KR-gly-10> KR-gly-5>KR-gly-15>KG> KR-  $\text{NaClO}_4:\text{HClO}_4$ - 1:75> zeolites.

Keywords: kaolin; adsorption; cromate; glycine; zeolites, Rio Capim (PA).

## 1 – INTRODUÇÃO

A maioria dos poluentes entra no ambiente marinho, resultando em efeitos desastrosos como danos aos recursos vivos, riscos à saúde humana, obstáculos às atividades marinhas incluindo a pesca, e prejuízo da qualidade da água. Dentre esses efeitos, incluem-se não apenas os poluentes com propriedades tóxicas, mas, também a poluição térmica, microorganismos patogênicos, resíduos sólidos, material suspenso, nutrientes, além de outros tipos de influência sobre o ambiente aquático (GODOI *et al.*, 2003).

O grande desenvolvimento industrial é um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de despejá-los nos rios, seja por acidentes e descuidos cada vez mais frequentes que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos, contribuindo para que as águas naturais se tornem residuárias (efluentes). O alto volume de efluentes gerados torna necessário o desenvolvimento de técnicas que visem à remoção, ao controle de emissão, à recuperação ou à eliminação desses poluentes, a fim de que as atividades industriais não interfiram no equilíbrio do ecossistema natural (FERIS, 2003; JORDÃO *et al.*, 1999).

O Brasil é hoje um dos grandes produtores mundiais de caulins processados industrialmente, em uma quantidade da ordem de 0,8 milhões de toneladas por ano. Doze companhias são responsáveis por cerca de 97% da produção; a maior produtora é a CADAM - Caulim da Amazônia Ltda. (ou Caulim do Rio Jari; como é muitas vezes conhecida), com uma produção de cerca de 380.000 t/ano, seguida pela ECC do Brasil Mineração Ltda. (130.000 t/ano) e pela Empresa de Mineração Horii (120.000 t/ano) (WILSON *et al.*, 1995).

A região Amazônica detém 10% das reservas mundiais de caulim. A partir dos anos setenta, duas grandes jazidas amazônicas de caulim vêm sendo exploradas, produzindo caulim para cobertura de papel. No processo de beneficiamento, é gerado um elevado volume de rejeito industrial, o qual é depositado em extensas e onerosas lagoas de sedimentação. Pelo fato do rejeito ser bastante volumoso, porém, não tóxico, essas lagoas tornam-se um problema ambiental de grandes proporções, devido às extensas áreas desmatadas para suas construções (BARATA, 1998). Esse rejeito já tem sido utilizado como matéria prima em síntese de zeólitas (SALDANHA, 2006 e MAIA *et al.*, 2007), e em outros tipos de aplicação, como: na produção de refratários e cerâmicas avançadas (FLORES, 2000), metacaulim (pozolana) em cimento Portland

(BARATA e DAL MOLIN, 2002), mullita para fabricação de chamota e refratários (MARTELLI, 2006).

Caulim é um tipo de argila constituída principalmente por caulinita, sendo empregada na fabricação de vários produtos, tais como papel, porcelana, adubos, cosméticos, etc. Apesar de sua elevada importância sócio-econômica para o país, sua extração e beneficiamento provocam impactos ambientais (SILVA *et al.*, 2001).

O mecanismo de adsorção do íon cromato na caulinita é favorecido pelos grupos ALOH expostos na bordas do cristal, sendo a adsorção resultante de um processo de complexação superficial e investigada em estudos anteriores através de modelos químicos em diferentes forças iônicas e valores de pH (PHERLAN & MATTIGOD; RAO & SRIDHARAN; ZACHARA *et al.*; IKHSAN *et al.*; IKHSAN *et al.*; HIZAL & APAK; 1984, 1984, 1988, 2004a, 2004b, 2005).

De acordo com Chandrasekhar (1996) o caulim pode ser empregado como fonte de Al e Si na síntese de vários tipos de zeólitas, dependendo da composição química e cristalinidade do mesmo. A carga negativa contida nos poros de uma zeólita é neutralizada por íons carregados positivamente (cátions) como o sódio, por exemplo. Estes, por sua vez, têm a capacidade de troca com determinados cátions em solução como metais pesados e íons de amônio (ROZIC *et al.*, 2000).

O presente trabalho utiliza o rejeito caulínico, proveniente do beneficiamento do caulim da região do Rio Capim, com a finalidade de empregá-lo em processos de adsorção para avaliar e comparar as isotermas no processo de retenção do crômio hexavalente (íon cromato) em matrizes aquosas e nos procedimentos de síntese de materiais zeolíticos. Para adsorção o rejeito foi utilizado in-natura, sob tratamento de saturação com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> e com o ácido aminoacético (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N), enquanto para as sínteses utilizou-se o material como fonte de Si e Al.

## 1.1 – IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais. Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes (AGUILAR *et al.*, 2002 *apud* PERGHER, 2005).

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, crômio, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades (CARVALHO *et al.*, 2004).

A região Amazônica apresenta pela sua própria natureza geológica, grandes e variados depósitos de caulins, amplamente utilizados em cerâmica vermelha, artesanal, utilitária, cimentos e outras aplicações. As jazidas amazônicas representam atualmente 90% das reservas brasileiras. Os Estados do Pará, Amapá e Amazonas, representam 10% das reservas mundiais de caulim (MORAES; COSTA, 1993; 1994 *apud* FLORES, 2000). A partir dos anos setenta, tem havido grande interesse na exploração de uma grande jazida de caulim secundário nas proximidades do Rio Jarí, no Estado do Amapá, e a partir dos anos noventa uma outra no Rio Capim, no Estado do Pará (SANTOS, 1975), ambas com caulim de alto grau de cobertura. Atualmente o caulim do Rio Capim está sendo industrializado pelas empresas Pará Pigmentos S.A. e Imerys – Rio Capim Caulim S.A., e o caulim do Jarí (jazida do Morro do Felipe) vem sendo industrializado pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), esta última, produzindo caulim especialmente para cobertura de papel, o Amazon 88 (KENDALL, 1996 *apud* FLORES, 2000).

As vantagens da utilização de rejeitos industriais, estruturalmente modificados, na remoção de metais seriam o baixo custo, a diminuição de poluição no meio e a possibilidade de transformar um rejeito em um produto lucrativo. No caso do emprego de zeólitas, elas podem ser naturais ou sintetizadas a partir de resíduos. A estrutura zeolítica confere seletividade por tamanho, forma e carga; a estabilidade térmica e resistência à radiação (FUNGARO, 2002).

De acordo com a exposição acima, justifica-se a presente proposta que tem como finalidade utilizar o rejeito de caulim proveniente da região do Rio Capim sob duas formas: a)

tratado com substâncias químicas que promovam a adsorção e b) como precursor na síntese de zeólitas sódicas.

## 1.2 – OBJETIVO

### 1.2.1 – Objetivo Geral

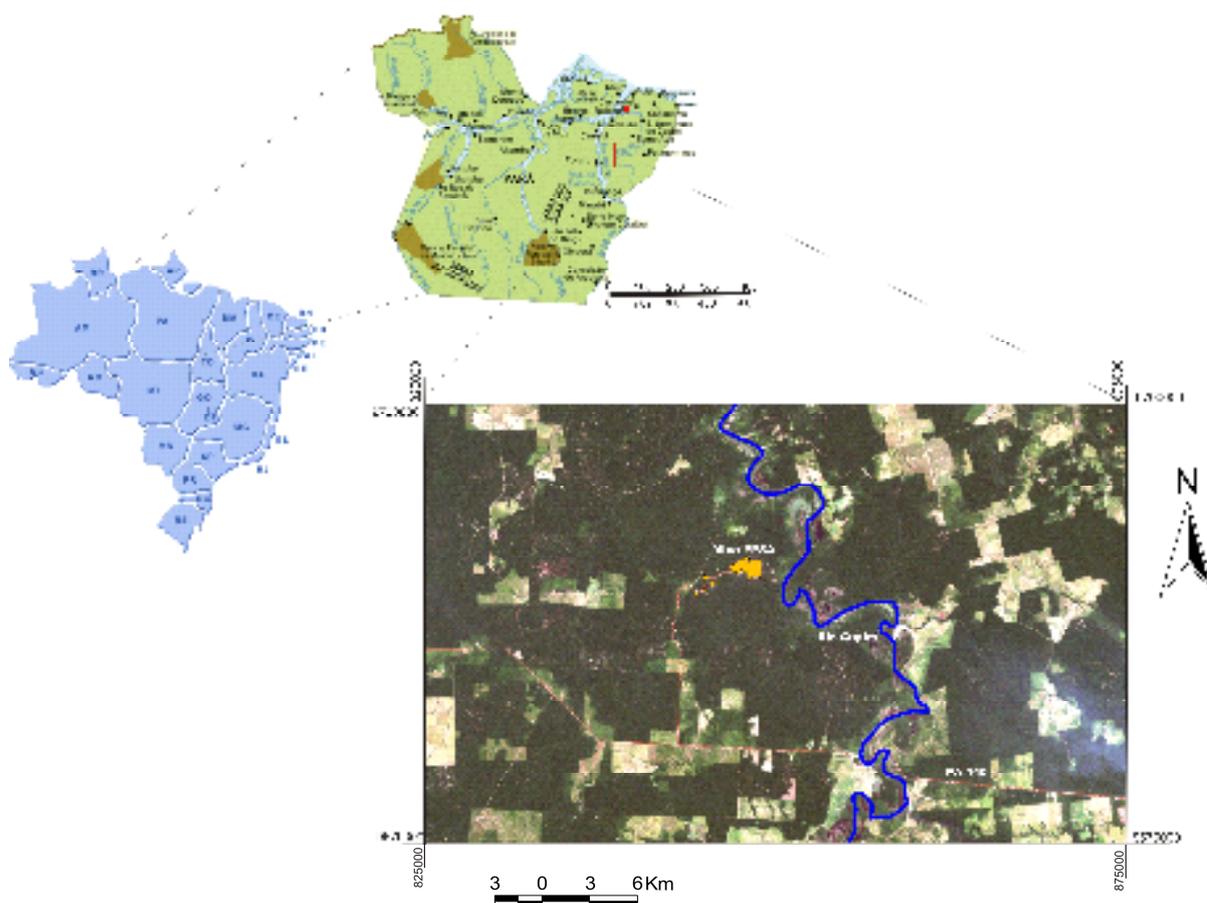
Utilizar o resíduo mineral gerado por empresas paraenses, como resíduo de caulim da Região do Rio Capim, na sorção de espécies aniônicas poluentes, visando à aplicação dos materiais obtidos na recuperação do cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) e na síntese de zeólitas sódicas como fonte de Si e Al.

### 1.2.2 – Objetivos Específicos

- Investigar a variabilidade na capacidade da adsorção do íon cromato em amostras de resíduo de caulim;
- Estudar os mecanismos de adsorção do íon cromato em caulinita perante saturação com ácido aminoacético (glicina) e  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ ;
- Utilizar o resíduo de caulim como fonte de Si e Al na síntese de zeólitas sódicas;
- Avaliar as melhores condições de tempo e temperatura na síntese das zeólitas;
- Efetuar a caracterização das zeólitas obtidas através de seus aspectos estruturais;
- Realizar a caracterização física, química e mineralógica do rejeito de caulim e da zeólita sódica sintetizada;
- Avaliar a capacidade de adsorção do íon cromato nas amostras de caulim como suportes sólidos na sorção do cromo sob a forma de  $\text{Cr}^{6+}$  a partir das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

### 1.3 – LOCALIZAÇÃO

As reservas de caulim localizados nos Estados do Pará e Amapá, mais especificamente entre a Rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio Capim (Figura 1), exploradas pela Pará Pigmentos S.A. – PPSA, tem suas produções voltadas somente para cobertura de papel e representam cerca de 70% das reservas brasileiras (CARNEIRO *et al.*; MARTELLI 2003, 2006).



**Figura 1.1** – Mapa de localização da área adaptado de “Geoquímica do ferro na base dos perfis caulínicos da região do Capim NE do Pará”, Silva (2007).

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – A CAULINITA E SUAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

Caulinita é um nome derivado de caulim, originado da palavra chinesa “Kauling” cujo significado é colina alta. O caulim é um material inorgânico, atóxico, incombustível, insolúvel em água, neutro, imune ao ataque de microorganismos e mudanças bruscas de temperatura (COMIG, 1994 *apud* SILVA; KLEIN, 2001,2002).

A caulinita é um mineral de argila construído por silicato de alumínio hidratado, enquanto o caulim é uma rocha composta principalmente pela caulinita e, algumas vezes, de haloisita além de quartzo, mica, feldspato, turmalina, óxidos de ferro, de alumínio e de titânio, como impurezas de maior ocorrência (SKINNER, 1970). É um mineral comum e sempre secundário, formado pelo intemperismo ou por alteração hidrotermal de silicatos de alumínio, particularmente feldspato. É encontrada misturada com feldspatos em rochas que estão sofrendo alteração (KLEIN; HURLBUT JR., 1993 *apud* FLORES, 2000).

A caulinita possui fórmula  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , onde a camada tetraédrica de sílica, representada por  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , é tornada eletricamente neutra por uma camada adjacente de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ . O plano de ânions intermediário consiste em os íons  $\text{O}^{2-}$  que compõem uma parte da camada de  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ , além de íons  $(\text{OH})^-$  que compõem uma parte da camada de  $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ . Enquanto a ligação de dentro dessa lâmina com duas camadas é forte e intermediária entre iônica e covalente, as lâminas adjacentes estão apenas fracamente ligadas umas às outras através de forças de Van der Waals fracas (CALLISTER, 2002).

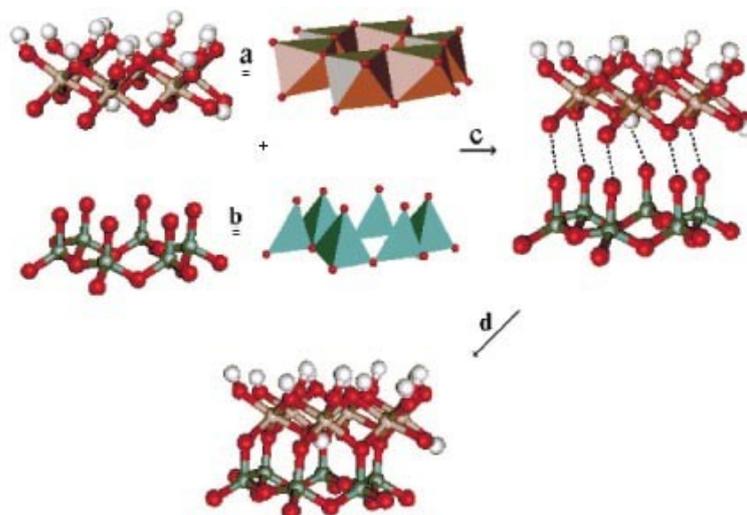
Os argilominerais do grupo da caulinita envolvem quatro variedades politípicas polimórficas, a nacrita, diquita, caulinita e haloisita 0,7 nm ou metahaloisita, todos com a fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , além da Haloisita 1,0 nm ou endelita (JCPDS:1489) com a fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tipicamente os argilominerais nacrita, diquita, caulinita e haloisita 0,7 nm ocorrem na forma de cristais tabulares e a haloisita 1,0 nm na forma de tubos ou cilindros, que ocorrem pelo enrolamento das lamelas da caulinita (GARDOLINSKI *et al.*, 2003).

Dependendo da sua gênese, a caulinita pode se apresentar com elevada, média e alta ordem estrutural ao longo do eixo "b" da estrutura triclinica (ou monoclinica), sendo baixo o teor de substituintes isomórficos (normalmente  $\text{Fe}^{+3,+2}$  no sítio do alumínio), sendo considerada

eletricamente neutra. Minerais do grupo da caulinita e outros argilominerais são formados pela decomposição de feldspatos por processos geológicos, tendo provavelmente sericita como intermediário, de acordo com a reação apresentada abaixo (GARDOLINSKI *et al.*, 2003):

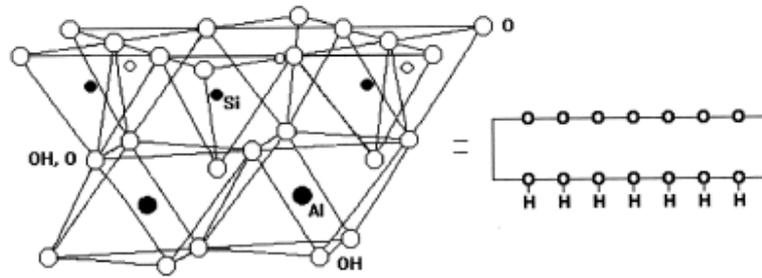


A formulação da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de 2 moles de gibbsita (variedade polimórfica do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) sobre dois moles de sílica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos (tipo 1:1) (GARDOLINSKI *et al.*, 2003). A Figura 2.1 apresenta a estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d).



**Figura 2.1** – Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d). **Fonte:** GARDOLINSKI *et al.* (2003).

A caulinita ao contrário de muitas outras matrizes lamelares apresenta uma lacuna de Van der Waals com um ambiente químico assimétrico o que pode gerar quiralidade em uma molécula intercalada. Esse fato se deve às características estruturais da caulinita, na qual um lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo da gibbsita (variedade polimórfica do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), com átomos de alumínio coordenados octaetricamente a oxigênio e grupamentos hidroxila. O outro lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo sílica onde átomos de silício são coordenados tetraetricamente por átomos de oxigênio. Desta forma um lado da lamela contendo alumínio é recoberto com grupamentos hidroxila e o outro, é recoberto com átomos de oxigênio (GARDOLINSKI *et al.*, 2001). A Figura 2.2 mostra a estrutura da caulinita.



**Figura 2.2** – Estrutura da caulinita. Fonte: Gardolinski *et al.* (2001).

Como todos os íons da caulinita são incolores, o cristal da caulinita é incolor; portanto, o pó constituído por cristais incolores de caulinita com dimensões da ordem de 2  $\mu\text{m}$  é branco. Essa cor branca do caulim é um dos principais fatores responsáveis por seu grande uso industrial (COELHO *et al.*, 2007).

A morfologia da caulinita tem particular importância para o uso em cargas e cobertura de papel. O tamanho, a distribuição, a estrutura e a forma de suas partículas influenciam diretamente em suas propriedades reológicas, opacidade, printabilidade e alvura (HURST & PICKERING JR., 1997). Suas especificações de uso são baseadas no método de preparação ou purificação industrial e em características físicas e químicas específicas das indústrias a que se destinam (COMIG, 1994 *apud* SILVA *et al.*, 2001).

As principais aplicações industriais do caulim incluem: cerâmicas, cargas para tintas, borrachas, plásticos e cobertura para papel (SMART; ZBIK, 1998). No Brasil sua utilização está distribuída em: indústria de papel (53%), artefatos de borracha (12%), refratários (11%), cerâmicas (7%), inseticidas, adubos químicos e outras aplicações (PETRI; FULARO, 1983 *apud* SILVA, 2001).

Apesar da baixa capacidade de troca catiônica que a caulinita possui existem diversos trabalhos descritos na literatura onde a mesma é utilizada como adsorvente de metais, após ter sofrido tratamentos com compostos químicos orgânicos e inorgânicos (PHERLAN & MATTIGOD; RAO & SRIDHARAN; ZACHARA *et al.*; IKHSAN *et al.*; IKHSAN *et al.*; HIZAL & APAK; SENA *et al.*, 1984, 1984, 1988, 2004a, 2004b, 2005, 2006).

## 2.2 – A CAULINITA SOB MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL

Nas últimas décadas as argilas têm sido utilizadas para diversos fins científicos e tecnológicos, tais como em catálise, nos processos de adsorção, na purificação de óleos vegetais, dentre outros. Essas potencialidades são decorrentes das propriedades físico-químicas que as mesmas apresentam, como capacidade de troca de cátions (CTC), natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, porosidade, potencial eletrocinético, viscosidade em suspensão aquosa e plasticidade, que podem ser alteradas visando aumentar a sua eficiência (ARAÚJO; SILVA, 2003). Argilominerais podem interagir com materiais orgânicos e inorgânicos por adsorção, intercalação e troca catiônica.

É possível introduzir ou intercalar moléculas eletricamente neutras, orgânicas e/ou inorgânicas, entre as camadas 1:1 e, em consequência, a distância basal de 7,16 Å aumenta. Contudo, não é usual referir-se ao grupo da caulinita como sendo um grupo que apresenta espaçamento basal (COELHO *et al.*, 2007).

A superfície dos cristais de caulinita é constituída por ânions, de um lado OH<sup>-</sup> e de outro O<sup>2-</sup>. Isso lhe confere um caráter hidrofílico ou lipofóbico. Assim, a dispersão de caulinita em monômeros ou polímeros não é muito satisfatória, especialmente quanto à individualização dos microcristais de caulinita. A eficiência de um caulim como carga em relação às propriedades de um compósito depende do grau máximo de dispersão dos microcristais de caulinita na matriz polimérica. Isso somente é possível se os microcristais estão todos individualizados e uniformemente distribuídos na matriz. O processo para obter e manter uma boa dispersão envolve, pelo menos, duas interações superfície-matriz: a matriz, líquida ou fundida, deve molhar a superfície dos microcristais de caulinita; deve haver a estabilização da dispersão ou o retardamento da floculação dos microcristais dispersos após sua defloculação por cisalhamento mecânico das misturas iniciais de caulim+polímero (COELHO *et al.*, 2007).

### 2.2.1 – Caulinita sob Tratamento com Ácidos Inorgânicos

É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca iônica. Tratamentos térmicos e lixiviações ácidas, podem aumentar sua área específica e seu volume de

poros, além de levar ao surgimento de sítios ácidos dos tipos de Lewis, nos átomos de alumínio, e de Brønsted, com força ácida,  $H_0$ , elevada (BENESI; HELSEN, 1978, 1982 *apud* SILVA, 1999). Cerca de 75% dos processos químicos existentes usam argilas em alguma etapa do processo industrial de fabricação dos respectivos produtos finais (VIEIRA-COELHO, 1988 *apud* SILVA, 1999). Outro aspecto importante é a facilidade com a qual as argilas são encontradas (ALVES; BATISTA; MONIZ, 1995 *apud* SILVA, 1999).

Comparada às argilas mais expansivas como esmectitas e illita, a caulinita pode estar menos controlada por interações físico-químicas e mais por forças mecânicas (CHEN *et al.*, 2000 *apud* COLES; YOUNG, 2002). Devido a estas características as argilas têm sido utilizadas para diversas finalidades, após tratamentos químicos, em trabalhos descritos na literatura, do tipo: utilização da caulinita como catalizador (SILVA; GARLA, 1999), intercalada (GARDOLINSKI *et al.*, 2003) e na adsorção de ânions como cromato (ZACHARA, 1988), sulfato (RAO; SRIDHARAN, 1984), molibdato (PHELAN; MATTIGOD, 1984), dentre outros.

### **2.2.2 – Caulinita sob tratamentos com ácidos orgânicos**

A adsorção de íons metálicos em soluções aquosas de óxidos ou minerais de argila é um assunto de interesse nas áreas da química, geologia, ciências ambientais e em outros campos de pesquisa. Afirma-se que as adsorções de metal pesado e de ligantes ocorrem em consequência da troca de íons, complexação de superfície, interação hidrofóbica e interação eletrostática (HIZAL; APAK, 2006).

A maioria das argilas no estado natural apresenta pouco poder adsorvente, porém, quando tratada com ácidos fracos, aumenta consideravelmente suas propriedades adsorptivas. Estudos sobre lixiviação de argilas com ácidos orgânicos têm sido feitos para observar a influência da organo-argila na adsorção de metais pesado, pois estas substâncias orgânicas contêm grupos funcionais similares às encontradas naturalmente em solos. As argilas tratadas com ácidos fracos e fortes são geralmente usadas como adsorventes em indústrias de óleos vegetais, animais, vinhos e cervejas e como catalisadores em uma série de reações orgânicas (IKHSAN *et al.* (a)(b); HIZAL; APAK, 2004a, 2004b, 2006).

A aplicação de aluminossilicatos na remoção de metais pesados vem sendo muito estudada devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização desses materiais (AFONSO *et al.*, 2004). Atualmente, encontram-se diversos tipos de estudos com

aluminossilicatos usados como adsorventes de metais pesados, tendo-se como exemplos a caulinita sob tratamentos: com ácido cítrico e glicina aplicada na adsorção do Cd, Pb (COLES & YOUNG; SENA *et al.*, 2002, 2006), e Hg (SINGHT *et al.*, 1996); com ácido aspártico na adsorção do Cu, Pb, Zn e Mn (IKHSAN *et al.*, 2004a). Estudos sobre ativação da caulinita com ácidos orgânicos, tem sido feitos para observar a influencia da organo-argila na adsorção de metais pesados, pois estas substancias orgânicas contem grupos funcionais similares as encontradas naturalmente em solos (LACKOVIC *et al.*, 2002).

O mecanismo que envolve a adsorção da caulinita por diversos íons de metais de transição ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) pode ser descrito através da formação de dois complexos bidentados na superfície da mesma. Em pH mais baixo os metais são mantidos por forças eletrostáticas permanentemente carregadas nos sítios ativos de silício que fica junto as faces dos cristais da caulinita, porém em pH mais baixo os íons de metais são coordenados como complexos que agem internamente nas esferas de carga variável na superfície dos grupos de hidroxilas que estão presentes na borda dos cristais (IKHSAN *et al.*, 2004a).

Um ligante orgânico pode aumentar a adsorção do íon metálico se formar complexos de superfície de cargas negativas, e agir como ponte entre o íon do metal e a superfície. O efeito dos ligantes na adsorção do íon metálico depende da natureza e da carga dos ligantes, além da relação das concentrações ligante/íon do metal. Por sua vez, as cargas dos complexos binários afetam a formação de complexos de superfície ternários (IKHSAN *et al.*, 2004a).

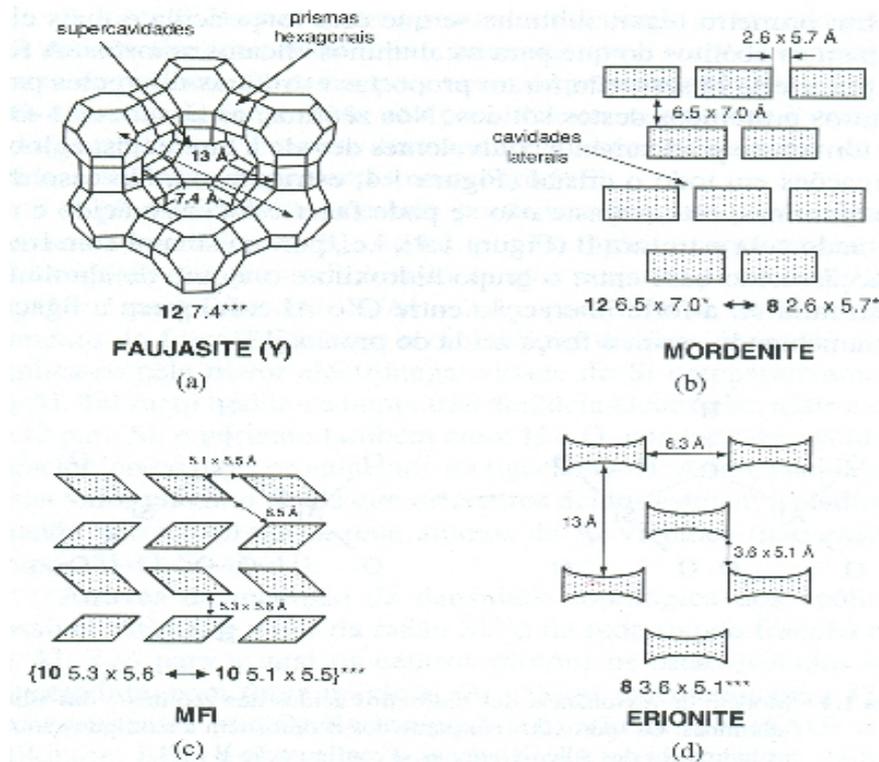
## 2.3 – A CAULINITA COMO MINERAL PRECURSOR NA SÍTESE DE ZEÓLITAS

A partir das observações de Crönsted sobre o intumescimento da estilbita, em 1756, teve início um novo campo de aplicação dos silicatos naturais. Em 1862 St. Claire Deville realizou a primeira síntese hidrotérmica a partir de rochas metamórficas, e a partir dos trabalhos de Weighel e Steinhoff sobre a seletividade da chabazita, McBain, em 1932, introduziu o termo peneiras moleculares (BRECK, 1974). Barrer em 1945 utilizou a chabazita para purificar gases (BARRER, 1956 *apud* GONDIM; SILVA, 2005). No entanto, as zeólitas naturais já se mostravam insuficientes para o uso industrial, e com isso em 1950, surgiram as primeiras zeólitas sintéticas. A partir daí muitas outras foram sendo obtidas. Devido a concentração de alumínio ser

maior nas zeólitas naturais, e a estabilidade térmica estar relacionada à relação Si/Al, estas foram substituídas pelas sintéticas nas aplicações industriais (GONDIM; SILVA, 2005).

Por definição, zeólitas são compostos formados por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices. A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra. Dentro destes canais e cavidades, encontram-se os cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos. Alguns dos cátions típicos encontrados são metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) e alcalinos terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ),  $\text{NH}_4^+$ . A sua composição pode ser representada genericamente por  $\text{M}_{x/n}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}\cdot w\text{H}_2\text{O}$ , onde M é um cátion de valência n, que podem ser  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{TMA}^+$  (tetrametilamônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres; w representa o número de moléculas de água e (x+y) corresponde ao total de tetraedros na cela unitária da zeólita. A maioria das zeólitas sintéticas são omocatiônicas ou dicatiônicas (AGUIAR *et al.*, 2002). Sua estrutura microporosa permite a mobilidade de íons pelos canais e cavidades, propiciando seletividade aos processos de troca iônica. (CARVALHO *et al.*, 2004).

A disposição de trocar total ou parcialmente seus cátions por outros íons é uma das propriedades mais importantes das zeólitas. Devido à sua estrutura tridimensional, elas não sofrem nenhuma alteração apreciável devido à troca. Porém, tal fenômeno acarreta importantes modificações em estabilidade, capacidade de adsorção, e outras propriedades físico-químicas importantes (BRECK, 1974). A Figura 2.3 a seguir mostra as dimensões estruturais de alguns tipos de zeólitas.



**Figura 2.3** – Estrutura porosa e principais dimensões de alguns zeólitos: (a) faujasite (FAU); (b) modernite (MOR); (c) MFI ou ZSM5; (d) erionite (ERI). **Fonte:** Guisnest & Ribeiro (2004).

A habilidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua alta área superficial e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atraem cátions tais como metais pesados. Considerando as propriedades inerentes ao uso de zeólitas como trocadores iônicos, tais como a sua capacidade de retenção, mesmo quando a concentração dos cátions metálicos em solução é baixa, e a sua elevada estabilidade mecânica em sistemas aquosos, desde que não sejam fortemente ácidos (PERGHER *et al.*, 2005).

Nos processos de síntese de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas, resultou nos processos provenientes da utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado. A química de síntese de zeólita está sujeita a perturbações causadas por impurezas presentes nas fontes de materiais. Tais contaminantes podem permanecer insolúveis durante a cristalização e ocasionar uma espécie não desejada. Eles podem ser solúveis e podem resultar na formação de silicato diferente ou espécie de metalossilicato em solução, ou então podem formar uma espécie de silicato insolúvel que pode precipitar. Então, é preferível aplicar substâncias químicas puras como materiais de partida, dependendo da zeólita a ser sintetizada e a aplicação

pretendida para o produto. Frequentemente são utilizadas fontes de materiais menos puros para reduzir o custo, o que pode ser considerando um ponto importante (PERGHER *et al.*, 2004).

Como é possível notar, desenvolver um sistema catalítico adsorvente a partir de matéria prima de origem natural é muitas vezes complexo. O conhecimento da matéria prima natural parte de um estudo geológico e mineralógico da amostra. A procura por fontes de Si e Al alternativas (mais econômicas) está estimulando o estudo da utilização de matéria-prima natural (ex. caulim) na síntese de zeólitas (PERGHER *et al.*, 2004). A Tabela 2.1 apresenta, de forma resumida, diversas referências de zeólitas sintetizadas a partir de matéria-prima natural, os materiais naturais servem como fonte de silício e/ou alumínio, que em alguns casos, funcionam como “direcionadores de estrutura” ou como sementes (MORAES *et al.*, 2003).

Tabela 2.1: Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre síntese de zeólita a partir de matéria-prima natural.

ZEÓLITA SINTETIZADA	MATÉRIA-PRIMA (NATURAL)	REFERÊNCIA
Mordenita	Diatomito	Rodrigues, 1984.
A,X e HS	Caulinita (iraniana)	Farzaneh <i>et al.</i> , 1989.
A	Argila (argentina)	Basaldella <i>et al.</i> , 1990.
Ofretita	diatomito	Minatelli, 1992.
A(membrana)	caulim	Karle <i>et al.</i> , 1996.
X(LSX)	caulim	Akolekar <i>et al.</i> , 1997.
A,X e HS	caulinita	Basaldella <i>et al.</i> , 1998.
Clinoptilolita e Modernita	Clinoptilolita+modernita+30%imp.	Colemann <i>et al.</i> , 1999.
A	Caulim (chileno)	Sanhueza <i>et al.</i> , 1999.
ZSM-5	Caulim (venezuelano)	Contreras <i>et al.</i> , 2000.
A e X	Caulinita (japonesa)	Kim <i>et al.</i> , 2000.

Fonte: Moraes *et al.* (2003).

As reações envolvidas no processo de síntese são: (a) calcinação do caulim em 550-900°C para gerar um material desidroxilado, amorfo em análises de raios-X, produto reativo chamado metacaulim; e (b) Tratamento hidrotermal do metacaulim com NaOH aquoso para formação posterior de zeólitas (CHANDRASEKHAR, 1996). Quando o caulim é utilizado como material precursor, a reação é bastante diferente. De acordo com a temperatura de calcinação do caulim, pode haver produção de hidroxisodalita, zeólita 4A (500-900°C) e zeólita NaP em temperaturas próximas a 900°C, quando tratado hidrotermalmente com alcali (MADANI *et al.*, 1990 *apud* MURAT *et al.*; CHANDRASEKHAR, 1992, 1996).

As zeólitas sintetizadas a partir de caulinita são comumente contaminadas com traços de Fe, Ti, Ca, Mg, etc. que estão originalmente presentes como minerais acessórios ocorrendo naturalmente com o caulim. Existe uma possibilidade que o íon trocável e o comportamento de síntese destas zeólitas e as propriedades dos produtos sintetizados possam ser influenciadas por estas impurezas (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2001).

Trabalhos que utilizam caulins na formação de zeólitas são vastos na literatura, onde é possível sintetizar zeólitas de tipos variados como: 4A (CHANDRASEKHAR, 1996), X (AKOLEKAR *et al.*, 1997), mordenita (Mignoni *et al.*, 2007), A (MAIA, 2007), analcima (PERGHER; SALDANHA, 2004, 2006), dentre outros. Recentemente tem sido reportado o comportamento de zeólitas, sintetizadas a partir de caulim, nas suas formas trocáveis com  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $Ca^{2+}$  (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2001a, 2001b, 2002).

## 2.4 – A TOXICIDADE DO CRÔMIO

O grande desenvolvimento industrial é um dos principais responsáveis pela contaminação de nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de despejá-los nos rios, seja por acidentes e descuidos cada vez mais frequentes que propiciam o lançamento de muitos poluentes nos ambientes aquáticos, contribuindo para que as águas naturais se tornem residuárias (efluentes). O setor industrial constitui-se, assim, na principal e mais diversificada fonte de introdução de metais pesados no ambiente aquático (JORDÃO *et al.*, 1999).

O crômio é um elemento geralmente abundante na crosta terrestre, tendo como estados de oxidação mais comuns: +2, +3, +6. São mais estáveis na forma tri e hexavalente, além da forma elementar. Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do crômio (VI) penetrar nas células, em comparação ao crômio (III) (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas, as principais atividades humanas nas quais o crômio e seus compostos são liberados para o meio ambiente são: emissões decorrentes da fabricação do cimento, soldagem de ligas metálicas, construção civil (devido aos resíduos provenientes do cimento), fundições, manufatura de aços e ligas, indústria de galvanoplastia, lâmpadas, minas, lixos urbano e industrial, incineração de lixo, cinzas de carvão, preservativos de madeiras, fertilizantes e

curtumes. Nestes processos ou fontes de contaminação, o cromo aparece nas formas trivalente, hexavalente e elementar (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A toxicidade do cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr (VI), e outras sobre a possibilidade de íons Cr (V) também o serem; os íons Cr (III), entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas. Embora nos despejos de curtumes predominem os compostos de cromo trivalente, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, ocorre a oxidação de cromo trivalente à hexavalente, acredita-se poder ser favorecida, colocando em risco a fauna, a flora e a população que utilizam estas águas. Reações químicas que convertem o Cr (III) a Cr (VI) e vice-versa poderão ocorrer naturalmente no meio, embora a forma hexavalente, em geral, apresente-se em menor concentração. Assim, deve-se considerar a possibilidade de despejos de íons Cr (III), que mesmo não sendo tão nocivos, podem causar efeitos maléficos quando em elevadas concentrações (JORDÃO *et al.*, 1999).

Quase todo o cromo hexavalente existente no meio ambiente provém das atividades humanas. Cerca de 40% está disponível na forma de cromo hexavalente, como cromato e dicromato. Efluentes industriais contendo cromo, alguns na forma hexavalente, são levados para rios e ar, como os compostos não são voláteis, o transporte da água para o ar não ocorre, exceto por meio das neblinas das águas marinhas (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

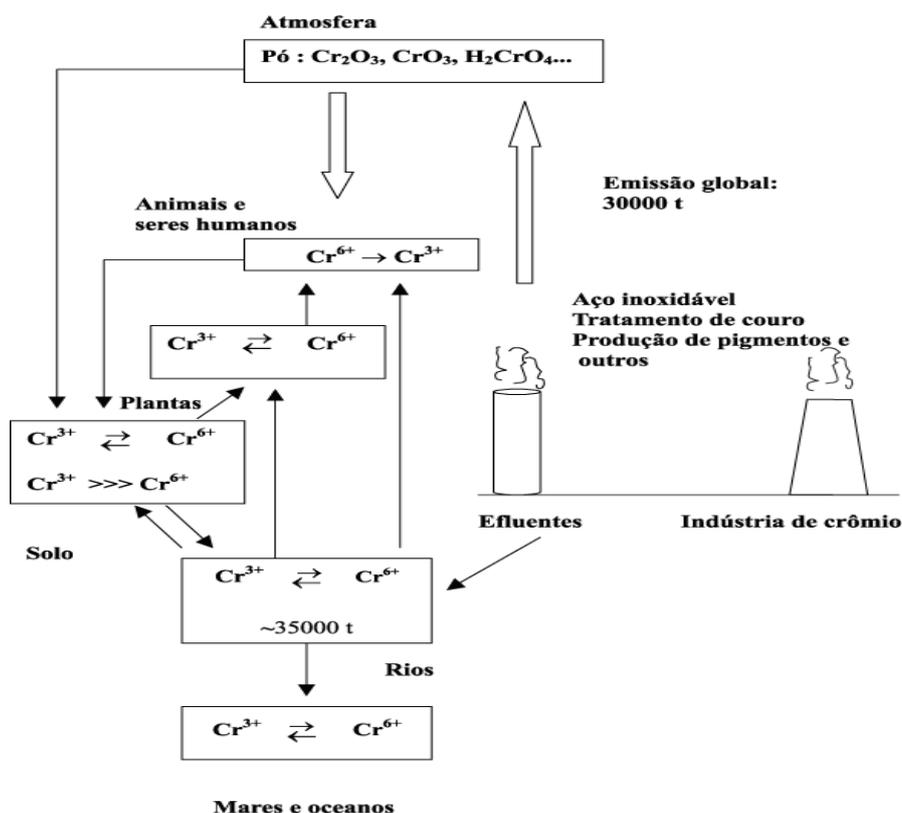
A quantidade recomendada de cromo a ser consumida diariamente é de 50-200 µg e a falta desse elemento na alimentação pode causar sérias complicações na saúde, como diabetes e problemas cardiovasculares. Ao contrário do íon trivalente, no estado de oxidação VI, o cromo é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais. O dicromato e o óxido ou o ácido crômico estão entre os compostos de cromo economicamente mais importantes. Eles são utilizados na produção de tintas, como compostos de proteção de manufaturados de madeira ou couro. No entanto, a questão da contaminação por Cr (VI) não é um problema que se restringe aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema ambiental (FERREIRA, 2002).

Plantas e animais absorvem preferencialmente a forma hexavalente que, após a absorção, é reduzida à forma trivalente. A redução do Cr (VI) pelos íons sulfeto e ferro (II), sob condições anaeróbicas é rápida, apresentando uma meia-vida de instantes a poucos dias. A redução do Cr (VI) pela matéria orgânica presente em sedimentos e solos é muito lenta e dependente do tipo e

da quantidade do material orgânico e das condições de oxirredução da água. A reação é geralmente mais rápida sob condições anaeróbicas do que em condições aeróbicas. Desta forma, a meia-vida de redução do cromo varia de quatro a 140 dias (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Em geral, a toxicidade do cromo para a maioria dos microrganismos ocorre na faixa de 0,05-5mg de cromo/kg. Como a principal via de introdução no organismo é a respiratória, a adsorção destes contaminantes, pelas vias aéreas superiores e pulmões, dependerá do tamanho das partículas, da solubilidade das mesmas e da valência do cromo, já que o Cr (VI) atravessa mais facilmente as membranas celulares, o mesmo não ocorrendo com Cr (III). O biomarcador da exposição ao metal, segundo a legislação brasileira, é o cromo urinário Cr-U, com o IBMP (Índice Biológico Máximo Permitido) de 30,0µg/g de creatinina (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Como todo metal pesado, o cromo se acumula no organismo devido ao contato direto ou ao consumo de água e de alimentos contaminados, podendo ao longo dos anos causar falência de órgãos, como os rins, e até levar à morte. Sua forma hexavalente, mais rara e perigosa, provoca perfuração do septo nasal, caso inalado em altas doses e lesões cutâneas. A Figura 2.4 abaixo demonstra os impactos ambientais causados pelo cromo.



**Figura 2.4** – Representação esquemática dos problemas ambientais causados pelo cromo. **Fonte:** Ferreira (2002).

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – REJEITO DE CAULIM DO RIO CAPIM

Foi atribuído a este caulim uma origem sedimentar, tendo sido gerado por alteração de rochas cristalinas no Escudo das Guianas, transportado por cursos d'água e depositado numa bacia interna, de caráter lacustre. Além dessa hipótese, existe a de que a gênese parcial ou totalmente “*in situ*”, por alteração intempérica de sedimentos siliclásticos, pareça mais provável (DUARTE; KOTSCHOUBEY, 1994 *apud* DUARTE; KOTSCHOUBEY, 1999), apesar de micrografias de varredura desse caulim não apresentarem estruturas na forma de “booklet” ou “sanfona” (COURA *et al.* 1986 *apud* FLORES, 2000). Mais recentemente foi proposto para o caulim do Rio Jarí um modelo de formação *in situ*, no contexto mais geral da evolução pilofásica da cobertura de alteração (KOTSCHOUBEY *et al.* 1999). A Figura 3.1 abaixo é uma imagem da mina Rio Capim Caulim (RCC) localizada no município de Ipixuna, Estado do Pará, na margem esquerda do Rio Capim.



**Figura 3.1** – Imagem da mina Rio Capim Caulim (RCC). **Fonte:** Google Earth.

### 3.2 – BENEFICIAMENTO DO CAULIM

O caulim é um material amplamente utilizado por diversos setores industriais, cabendo destacar o de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”). No Estado do Pará existem três empresas de beneficiamento de caulim, sendo que uma delas possui parte das instalações localizadas no Estado do Amapá. Estas três empresas têm suas produções voltadas para o caulim tipo “coating”, sendo responsáveis por 77% da produção nacional de caulim beneficiado e por 93% das exportações brasileiras (BRASIL, 2000 *apud* BARATA, 1998).

A Caulim da Amazônia S.A. – CADAM é uma empresa de mineração produtora nacional de caulim para cobertura de papéis, o Amazon 88. As propriedades especiais do Amazon 88 (alvura, granulometria e viscosidade) são resultados de um processo de beneficiamento via úmida e rigoroso controle de qualidade, seguindo especificações internacionais (FERRARO Jr., 1988 *apud* FLORES, 2000). A CADAM iniciou suas operações em 1976 produzindo 6.684 ton/ano. Sua produção é destinada a suprir os mercados brasileiro (13%), argentino, europeu, coreano e japonês (87%) (KENDALL, 1996 *apud* FLORES, 2000).

A utilização do caulim em qualquer área industrial requer um tratamento físico e químico para a eliminação das impurezas que devem ser reduzidas à níveis baixos, preestabelecidos de acordo com a sua utilização, este tratamento é feito através de um processo de beneficiamento. As indústrias de beneficiamento de caulim normalmente produzem dois tipos de rejeitos: um rejeito grosso, constituído essencialmente de quartzo na forma de areia, que é repostado no próprio local da lavra e o outro, aproximadamente 25% em relação à produção bruta, e composto por uma suspensão aquosa constituída principalmente por caulinita,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . Devido ainda não se ter feito uma aplicação útil deste rejeito volumoso, este tem sido bombeado para grandes lagoas construídas próximas ao local da usina. Necessitando, para isto, o desmatamento de grandes áreas e custos com obras de terraplenagem, tornando-se assim um problema não só financeiro como também ambiental (MARTELLI, 2006). Estudos preliminares mostraram que o segundo resíduo, por ser finamente dividido e constituído basicamente por caulinita, caracteriza-se como uma matéria-prima excelente para fabricação de uma metacaulinita de alta reatividade (BARATA, 1998). Esse rejeito já tem sido utilizado como precursor em síntese de zeólitas (SALDANHA; MAIA, 2006, 2007), na produção de refratários e cerâmicas avançadas (FLORES, 2000), em

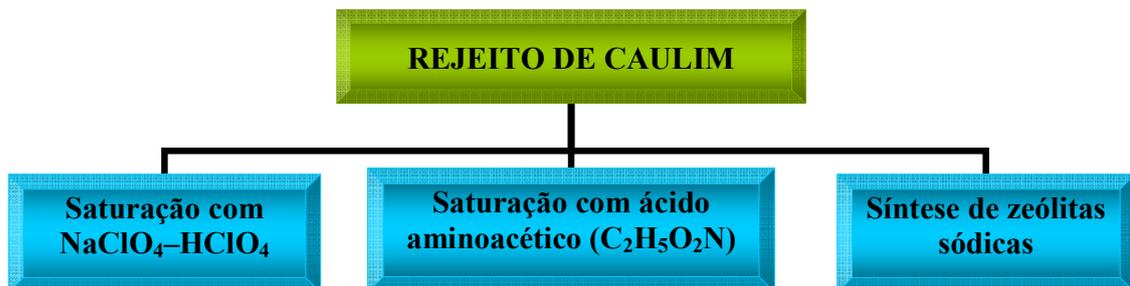
cimento Portland (BARATA; DAL MOLIN, 2002) e transformado na forma de mullita para fabricação de chamota e refratários (MARTELLI, 2006). A Figura 3.2 é relacionada às lagoas de sedimentação do rejeito de caulim.



**Figura 3.2** – Imagens da lagoa de sedimentação. **Fonte:** Fotos cedidas pelo professor Angélica.

### 3.3 – EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS NO TRABALHO

O material de partida utilizado no experimento é o resíduo de caulim explorado pela empresa Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e é proveniente do depósito do Rio Capim, localizado entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio. O rejeito de caulim foi destinado para três finalidades: saturação com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ , saturação com ácido aminoacético ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ) e na síntese de zeólitas sódicas, como mostra a Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Etapas do trabalho de laboratório.

### 3.4 – CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, FÍSICA E QUÍMICA

Os materiais foram caracterizados de forma diferenciada e todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da UFPA. A seguir estão descritas as análises para cada tipo de amostra.

- Rejeito de caulim → Análises químicas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e teor de voláteis), difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (espectros FTIR).
- Amostras saturadas com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  e ácido aminoacético ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ) → Análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (espectros FTIR).
- Zeólitas Sódicas → Difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (espectros FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 3.4.1 – Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no difratômetro de raios-X modelo X'Pert Pro MPD (PW 3040/60) PANAnalytical, com goniômetro PW3050/60 (theta/ theta) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ( $\text{K}\alpha_1$  1,540598 Å), modelo PW3373/00, foco fino longo, filtro  $\text{K}\beta$  de Ni 22000W, 60kV. O detector utilizado é do tipo RTMS, X Celerator (Real Time Multiple Scanning) no modo *scanning* e com *active length* 2,122°. As condições de operação do equipamento foram: varredura 5° a 75° em  $2\theta$ , passo 0,02° em  $2\theta$  e tempo/passo 5 s, fenda divergente 1/2° e anti-espalhamento 1°, máscara 10 mm, movimento da amostra *spinning*, com 1 rps, tensão e corrente do gerador, 40 kV e 40mA, respectivamente.

A aquisição dos dados foi realizada com software X Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com software X Pert HighScore versão 2.1b, também da PANAnalytical consultando o arquivo PDF (*Powder Diffraction File*).

### **3.4.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Para obtenção dos espectros FTIR pesou-se 2 mg da amostra e 1,8 g de KBr, em seguida misturou-se as duas massas em gral de ágata com posterior homogeneização com o auxílio do pistilo. A mistura foi colocada em um cilindro oco de aço, com inserção de outro cilindro maciço para a compactação da amostra em prensa hidráulica até atingir a pressão de 1,8 Kbar. Após a preparação da pastilha, colocou-se a mesma no módulo de varredura do equipamento que produziu o gráfico da amostra por infravermelho.

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro Perkin-Elmer, com transformada Fourier, modelo 1760 X FT-IR, acoplado a um microcomputador, com registros da faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com medições a cada 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.4.3 – Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimetria (TG)**

As curvas de ATD/TG foram obtidas usando aparelho termoanalisador com razão de aquecimento de 20°C/min. A análise foi realizada em cadinho de alumina para uma quantidade ótima de amostra em torno de 10mg e varredura na faixa de temperatura ambiente até 1000°C. O equipamento termoanalisador modelo PL Thermal Sciences acoplado ao analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da Stanton Redcroft Ltd, equipado com um programador de temperatura e uma microbalança eletrônica permite a realização simultânea de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica.

### **3.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens microscópicas dos materiais desenvolvidos neste trabalho foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com microscópio Zeiss modelo LEO 1430. A metalização, uma película de ouro de espessura média 15 nm sobre as amostras, foi feita com equipamento Emitech K550. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

### **3.4.5 – Análises Químicas**

As análises de composição química do rejeito de caulim foram realizadas no laboratório de Análises Químicas e no Laboratório de Absorção Atômica de IG/UFPA, para determinar os teores dos seguintes óxidos: SiO<sub>2</sub> por gravimetria através de fusão alcalina (método clássico); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por complexação; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por espectrofotometria (método colorimétrico); MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O por espectrofotometria de absorção atômica e PF por gravimetria.

## **3.5 – PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES**

### **3.5.1 – Saturação com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>**

Saturou-se o rejeito de caulim com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> (1mol.L<sup>-1</sup>:0,001 mol.L<sup>-1</sup>) sob agitação constante durante 24 horas. Após este período foi efetuada centrifugação e lavagens do material várias vezes com água deionizada. Em seguida o produto foi transferido para secagem em estufa a 60°C por 3h.

### **3.5.2 – Saturação com Glicina (ácido aminoacético)**

A saturação de rejeito caulinitico com glicina foi realizado adicionando-se em três porções iguais a 12g, 100 mL de água deionizada e agitando-se por 2 horas para a preparação das suspensões aquosas, em seguida colocou-se 0,6g, 1,2g e 1,8g de glicina para as concentrações de 5%, 10% e 15%, respectivamente. A mostra foi agitada por 24 horas em seguida lavadas e secas em estufa à 60°C.

## **3.8 – TESTES DE ADSORÇÃO DO ÍON CROMATO NOS ADSORVENTES**

### **3.8.1 – Adsorção no rejeito caulinitico tratado com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>**

Porções de 0,2g de rejeito de caulim saturado com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> foram pesadas e transferidas frascos de polietileno para preparação das suspensões aquosas com as seguintes

proporções de argila para solução de cromato: 1:50 e 1:75 (sólido:líquido). As suspensões foram preparadas com 50 mL de água sob agitação de 132 rpm durante 2 horas, com as suspensões preparadas procedeu-se o tratamento de adsorção  $\text{CrO}_4^{2-}$  nas razões de 1g de argila para 50 mL e 75 mL de soluções de cromato, respectivamente, com as concentrações em  $\text{mol.L}^{-1}$  nas seguintes faixas: 0,5; 0,05; 0,025; 0,01; 0,005; 0,0025; 0,001; 0,0005 e 0,00025. Antes de deixar o material agitando por 24 horas acidificaram-se as suspensões com  $\text{HClO}_4$  ( $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) até pH em torno de 5,5 de acordo com trabalho descrito por Zachara (1988).

Após o período de agitação foi efetuada centrifugação em 2500 rpm de cada suspensão e depois retiradas alíquotas das soluções sobrenadantes. Em seguida procederam-se as leituras das absorbâncias correspondentes às concentrações de equilíbrio do íon cromato em espectrofotômetro marca Beckman DU-6 usando-se cubeta de 1 cm e  $\lambda=370 \text{ nm}$ . A Figura 3.4 abaixo é relativa ao tratamento de adsorção com íon cromato em pH de 5,5.



**Figura 3.4** – Tratamento realizado para adsorção do rejeito caulínítico saturado com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ .

### 3.8.2 – Adsorção no rejeito caulínítico tratado com Glicina (ácido aminoacético)

Nos materiais secos (caulim tratado com glicina) adicionou-se solução de  $\text{CrO}_4^{2-}$  para cada amostra saturada com glicina com 10 pontos nas respectivas concentrações em  $\text{mol.L}^{-1}$ :  $1 \times 10^{-3}$ ;  $0,5 \times 10^{-3}$ ;  $10^{-4}$ ;  $0,5 \times 10^{-4}$ ;  $10^{-5}$ ;  $0,5 \times 10^{-5}$ ;  $10^{-6}$ ;  $0,5 \times 10^{-6}$ ;  $10^{-7}$ ;  $0,5 \times 10^{-7}$ . As suspensões foram agitadas por 24 horas e depois centrifugadas. Nas soluções sobrenadantes resultantes dos testes de adsorção do íon cromato sobre a caulinita saturada com ácido aminoacético nas proporções 5,

10 e 15% foram também adicionados volumes de NaOH de maneira a obter nos seus respectivos volumes finais em  $C=6,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Depois foram efetuadas as medidas das absorvâncias do cromato no espectrofotômetro marca Beckman DU-6 usando-se cubeta de 1 cm e  $\lambda=370 \text{ nm}$ .

### 3.8.3 – Teste de capacidade de adsorção para todas as amostras envolvidas no trabalho

Foram preparadas suspensões aquosas contendo 0,2 g de cada adsorvente presente no trabalho, incluindo as zeólitas sintetizadas, adicionando-se 20 mL de solução de cromato  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  mantendo sob agitação por 24 horas em agitador com movimento orbital. Decorrido o tempo de agitação foi realizada centrifugação em 2500 rpm por 10 minutos. Aliquotas de 1 mL de cada solução sobrenadante foram transferidas para frascos de polietileno. Em seguida foi adicionado em cada frasco uma gota de solução de NaOH  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os padrões de cromato foram preparados contendo a mesma concentração de NaOH, ou seja,  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ . As medidas das absorvâncias foram determinadas em espectrofotômetro (marca Beckman DU-6) utilizando cubeta de 1 cm e  $\lambda=370 \text{ nm}$ .

## 3.9 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A quantidade do íon adsorvido pelas amostras será calculado pela diferença entre as concentrações das soluções originais e das concentrações das soluções filtradas que corresponde à concentração de equilíbrio. A capacidade de adsorção (relação entre a massa do adsorbato e do adsorvente) será calculada em todos os casos através da equação.

$$q = (V / m) * (C_i - C_e)$$

Onde: **q** é a quantidade de cátions removida da solução (mg do cátion/g do adsorvente); **C<sub>i</sub>** concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **C<sub>e</sub>** concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); **V** volume da solução contendo cátion (mL) e **m** a massa do adsorvente (g).

Após obtenção dos cálculos das quantidades de cromato adsorvido (quantidade designada por  $q_{\text{exp}}$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ), e concentrações de equilíbrio ( $C_e \text{ mg.L}^{-1}$ ) foram obtidos experimentalmente os coeficientes lineares e angulares das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich (equações 1 e 2, respectivamente), plotando-se  $C_e/q$  versus  $C_e$  e  $\log q$  em função  $\log C_e$ . Os coeficientes obtidos são substituídos nas equações 1 e 2 e recalculados então os respectivos

valores de  $q$  de Langmuir ( $q_L$ ) e de Freundlich ( $q_F$ ). As isotermas de adsorção do  $\text{CrO}_4^{2-}$  nos adsorventes Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10% e Rc-glicina 15% e Rc- $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  ( $q_{\text{exp}}$  versus  $C_e$ ) foram construídas usando o programa Origin 6.1.

---


$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{KbC_e} + \frac{1}{b} \quad (1)$$


---

onde  $1/Kb$  é o coeficiente linear e  $1/b$  é o coeficiente angular da reta

---


$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$


---

$K_F$  é o coeficiente linear e  $1/n$  é o coeficiente angular da reta.

### 3.10 – SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese das zeólitas envolvidas no trabalho foi realizada mediante três metodologias distintas. No primeiro momento o procedimento ocorreu sem adição de Si e Al, com ativação térmica da caulinita na temperatura de 750°C por duas horas, na segunda técnica empregada a sodalita, produto da primeira síntese, foi utilizada como material precursor mediante adição de Si e Al, enquanto, para a terceira síntese o rejeito foi calcinado a 900°C durante uma hora sem adições. Nos três procedimentos as sínteses foram promovidas através de tratamento hidrotermal.

#### 3.10.1 – Síntese de materiais sódicos sem adição de Si e Al

O caulim foi calcinado a 750°C durante 2 horas, do metacaulim resultante foi pesado 1g e transferido para um becker de teflon contendo 13g de água destilada e 0,3g de hidróxido de sódio (NaOH). O becker foi mantido sob agitação magnética por 24 horas, à temperatura ambiente. O potencial hidrogenoiônico permanece alcalino durante todo o processo. A mistura obtida foi transferida para autoclave e introduzida na estufa. As temperaturas de síntese foram de 150°C, 110°C e 135°C durante 3 horas, 10 dias e 3 dias, respectivamente. A autoclave foi retirada da

estufa e resfriada até atingir a temperatura ambiente, sendo em seguida iniciada uma filtração simples, com posterior lavagem do aluminossilicato por água deionizada até ser atingido o pH neutro, em seguida efetuou-se a secagem a 60°C.

### 3.10.2 – Síntese de zeólita sódica a partir do tratamento da sodalita com $H_4SiO_4$ e NaOH

Partiu-se das razões molares, segundo indicações de Murat *et al.* (1992) e Chandrasekhar (1996, 2002).

$$H_2O/Na_2O = 30$$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 2,00$$

$$Na_2O/SiO_2 = 1,25$$

Tomou-se como ponto de partida a razão molar  $H_2O/Na_2O = 30$ . Então foi atribuído que:

$$[H_2O] = 150$$

$$[Na_2O] = 150/30 = 50$$

A fim de satisfazer as razões molares acima foram atribuídas também valores para as concentrações de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ :

$$Na_2O/SiO_2 = 1,25$$

$$[SiO_2] = 50/1,25$$

$$[SiO_2] = 40$$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 2$$

$$Al_2O_3 = 40/2 = 20$$

Com base nas razões molares acima, a zeólita sódica apresenta teoricamente a seguinte composição química:

$$H_2O/Na_2O = 30$$

$$Na_2O/SiO_2 = 1,25$$

$$SiO_2/Al_2O_3 = 2$$

$$x Na_2O.y Al_2O_3.z SiO_2.w H_2O$$

$$50 Na_2O.20 Al_2O_3.40 SiO_2.150 H_2O \quad (\div \text{por } 10)$$

$$5 Na_2O.2 Al_2O_3.4 SiO_2.15 H_2O$$

Com base nos dados descritos tornou-se possível escrever a reação de formação da zeólita  $5Na_2O.2Al_2O_3.4 SiO_2.15 H_2O$  a partir da sodalita:



A partir desta reação foram calculados os valores de m(g) de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  e transformados para  $\text{NaOH}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , respectivamente.

A massa em gramas de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida em água e o  $\text{Al}^{3+}$  precipitado como  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . O  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi adicionado em um béquer de 250 mL contendo  $\text{HCl}$  1:1. A solução foi evaporada, sendo, depois, adicionado  $\text{HCl}$  concentrado em duas porções de 5 mL a fim de precipitar o  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  gelatinoso.

Os precipitados recém preparados ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) foram misturados com sodalita e  $\text{NaOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A suspensão foi agitada por 48 horas e depois transferida para autoclave e finalmente levada à estufa à  $135^\circ\text{C}$  por 7 dias.

### 3.10.3 – Síntese de zeólita a partir de rejeito calcinado a $900^\circ\text{C}$ com formação de metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )

A Composição teórica da zeólita sódica pretendida foi a seguinte:  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . A razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir da composição química do rejeito de caulim (Sena *et al.*, 2006) está indicada abaixo:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,038 - 1,095$$

A zeólita pretendida apresenta razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ . Portanto, superior a do rejeito de caulim. A reação de síntese está descrita a seguir:



Cálculos de m(g) de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	_____	10 $\text{NaOH}$	_____	2 $\text{Al}(\text{OH})_3$	_____	2 $\text{H}_4\text{SiO}_4$
222	_____	400	_____	156	_____	192
4,4*	_____	a	_____	b	_____	c

\* Foi pesada uma quantidade aleatória de caulim, a  $400^\circ\text{C}$ . Peso de metacaulim = 4,4.

$n_{\text{NaOH}} = 7,9278 \text{ g}$ $n_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 3,0 \text{ g}$ $n_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 3,805 \text{ g}$	}	Foram calculados os valores de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ correspondentes ao $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .
--	---	--

Os outros procedimentos foram semelhantes aos do item 3.10.2 com exceção do tempo de tratamento hidrotermal. Nesta metodologia a síntese foi efetuada em duplicata, na primeira amostra o tratamento hidrotermal a 135°C durou 7 dias e na segunda 15 dias.

### 3.11 – IDENTIFICAÇÃO DOS MATERIAIS EM ESTUDO

A nomenclatura dos componentes envolvidos neste trabalho foi determinada do seguinte modo: rejeito caulínítico (Rc-nat), rejeito tratado com glicina nas concentrações de 5% (Rc-glicina 5%), 10% (Rc-glicina 10%) e 15% (Rc-glicina 15%), rejeito caulínítico tratado com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  (Rc- $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ ). Para os ensaios de síntese a identificação foi de acordo com a natureza dos materiais, nos feldspatóides convencionou-se M1, M3 e M7, enquanto, nos produtos zeolíticos sintetizados empregou-se os códigos MZ1, MZ2 e MZ3.

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – REJEITO DE CAULIM

#### 4.1.1 – Caracterização Química

A análise química do rejeito de caulim da indústria PPSA (Pará Pigmentos S.A.) resultou nos valores apresentados na tabela 4.1, na qual se observa uma quantidade de silício e alumínio abundante, decorrente da presença de caulinita e quartzo, perfazendo assim mais de 83% em composição da amostra.

**Tabela 4.1** – Composição química do material de partida

<b>Composição Química</b>	<b>(%) Em peso</b>
SiO <sub>2</sub>	40,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39
MgO	0,02
CaO	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,08
K <sub>2</sub> O	0,30
TiO <sub>2</sub>	1,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,63
PF	11,88
<b>Total</b>	<b>99,92</b>

PF = Perda ao Fogo

Os valores encontrados para SiO<sub>2</sub> (40,88%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (43,04%) e PF (11,88%) aproximam-se dos descritos na literatura (CARNEIRO; MARTELLI, 2003, 2006) para caulinita, sugerindo desta forma a presença dominante deste mineral. A quantidade de TiO<sub>2</sub> (1,67%) presente na amostra está relacionada com a presença de anatásio, identificado através da análise de DRX.

O rejeito está acompanhado de impurezas da ordem de 4,12%, sendo as principais Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,39%), TiO<sub>2</sub> (1,67%), Na<sub>2</sub>O (0,08%) e K<sub>2</sub>O (0,30%).

Podemos observar ainda que CaO (0,03%), MgO (0,02%) e Na<sub>2</sub>O (0,08%) apresentam-se em concentrações inferiores a 0,2%, fato este que Costa (1991) descreve ser bastante comum em solos e perfis lateríticos na Amazônia, de um modo geral.

O enriquecimento do rejeito em certos elementos tais como Fe, Ti e K é devido o mesmo ser proveniente da centrifugação do caulim duro e constituído pelas aglutinações de caulim impuro resistentes à dissolução por óxidos de Fe, Ti e micas (FLORES, 2000). Ferro e o titânio também podem estar presentes no rejeito como substituições isomórficas, embora não exclusivamente, na estrutura da caulinita, de acordo com conclusões obtidas por Coura *et. al* (1986), Coelho & Santos (1988) e Duarte & Kotschoubey (1994).

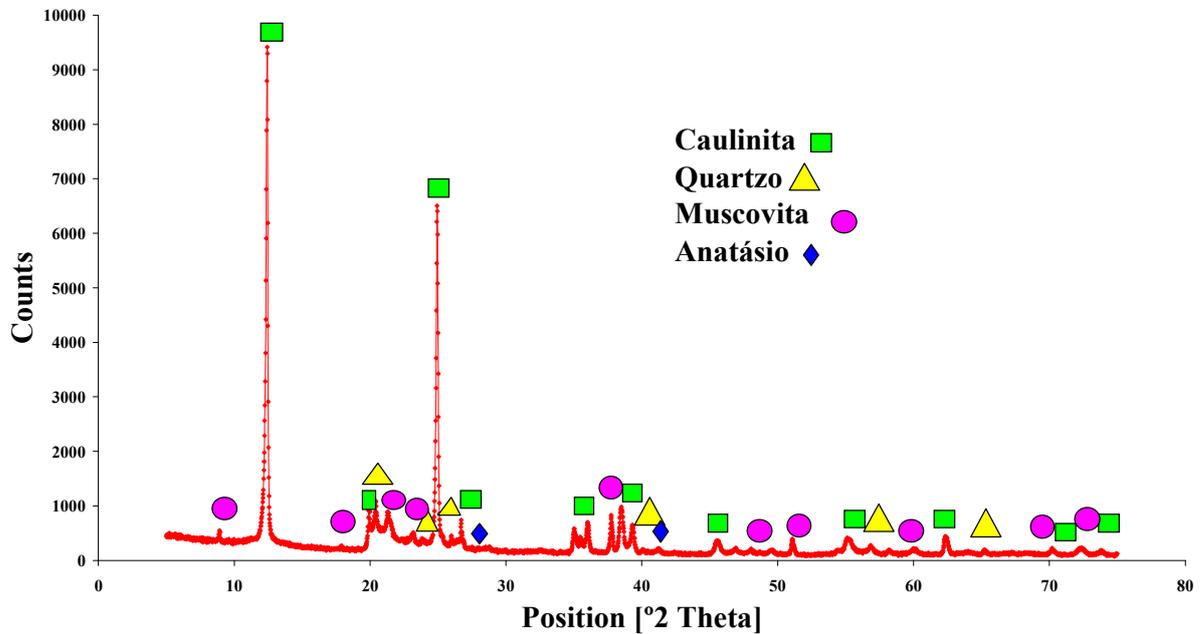
O sódio e parte do fósforo presentes no material podem ter-se originado durante a dispersão do caulim bruto, onde soluções de hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio são utilizadas para defloculação do caulim (FLORES, 2000).

#### **4.1.2 – Caracterização mineralógica**

As análises mineralógicas do material de partida são constituídas por difração de raios-X (DRX), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

##### **a) Difração de Raios-X**

O difratograma obtido revela a presença de quatro minerais presentes no material, sendo a caulinita, o quartzo, a mica (muscovita) e o anatásio. O primeiro mineral, por sua vez, é predominante na amostra (Figura 4.1). Vale ressaltar que estes minerais, de um modo geral, estão sempre presentes nas ocorrências de caulim da região, são separados durante o processamento, porém depois são novamente lançados nas bacias de rejeito (MAIA, 2007).



**Figura 4.1** – Difratoograma do rejeito de caulim da região do Rio Capim.

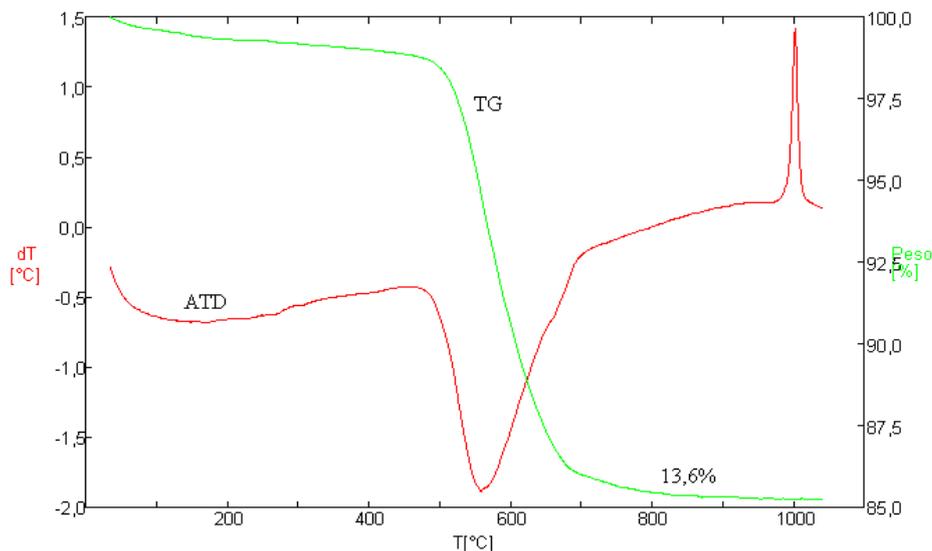
Os picos intensos situados a  $7,12$  e  $3,57\text{\AA}$  ( $12,43^\circ$  e  $24,93^\circ$   $2\theta$ , respectivamente), assim como outros de menor intensidade identificados através de símbolos geométricos, indicam que a amostra é composta principalmente de caulinita e do tipo “bem cristalizada”, o que se reflete, principalmente, no triplete característico deste mineral situado entre  $4,46$  e  $3,74\text{\AA}$  ( $19,92^\circ$  e  $23,80^\circ$   $2\theta$ , respectivamente). É possível observar ainda a presença de quartzo a  $3,34\text{\AA}$  ( $26,70^\circ$   $2\theta$ ), de mica (muscovita) a  $9,91\text{\AA}$  ( $8,93^\circ$   $2\theta$ ) e anatásio a  $1,89$  e  $2,38\text{\AA}$  ( $48,03^\circ$  e  $37,75^\circ$   $2\theta$ ), esses em baixa intensidade, porém presentes.

De acordo com o difratograma obtido, a quantidade de quartzo é baixa, assim grande parte da sílica quantificada na análise química é proveniente da estrutura do argilomineral caulinita. Pressupondo, assim, que o rejeito é fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , elementos necessários para a síntese de zeólitas.

### b) Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

A Figura 4.2 apresenta os dados termoanalíticos (ATD/TG) para o rejeito, as curvas de ATD (em vermelho) observadas são típicas do mineral caulinita com aparecimento de uma pequena reação endotérmica inicial (até 400°C), segundo Flores (2000) esta reação indica que devido a irregularidades no arranjo da unidade da caulinita, uma pequena quantidade de água pode estar presente entre as camadas estruturais; a presença de um pico endotérmico a  $\pm 581^\circ\text{C}$  corresponde à temperatura de desidroxilação, ou seja, formação da metacaulinita (SANTOS, 1975). Não sendo observada a leve reação endotérmica ( $\pm 930^\circ\text{C}$ ) exatamente anterior ao pico exotérmico, indicativo de boa cristalinidade (GRIM; SANTOS, 1968, 1975).

Observa-se também um pico exotérmico em  $1001^\circ\text{C}$ , correlacionado à iniciação de fases de alta temperatura da caulinita, correspondente a decomposição da metacaulinita em sílica amorfa para a nucleação da mullita ou formação do espinélio alumínio-silício (SANTOS; MURAT; MARTELLI, 1975, 1992, 2006). Portanto, de acordo com Jordão (1999), as alterações na composição química são respectivamente,  $2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (caulinita),  $2\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$  (metacaulinita) e  $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$  (espinélio).



**Figura 4.2** – Curvas da análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD/TG) do rejeito de caulim.

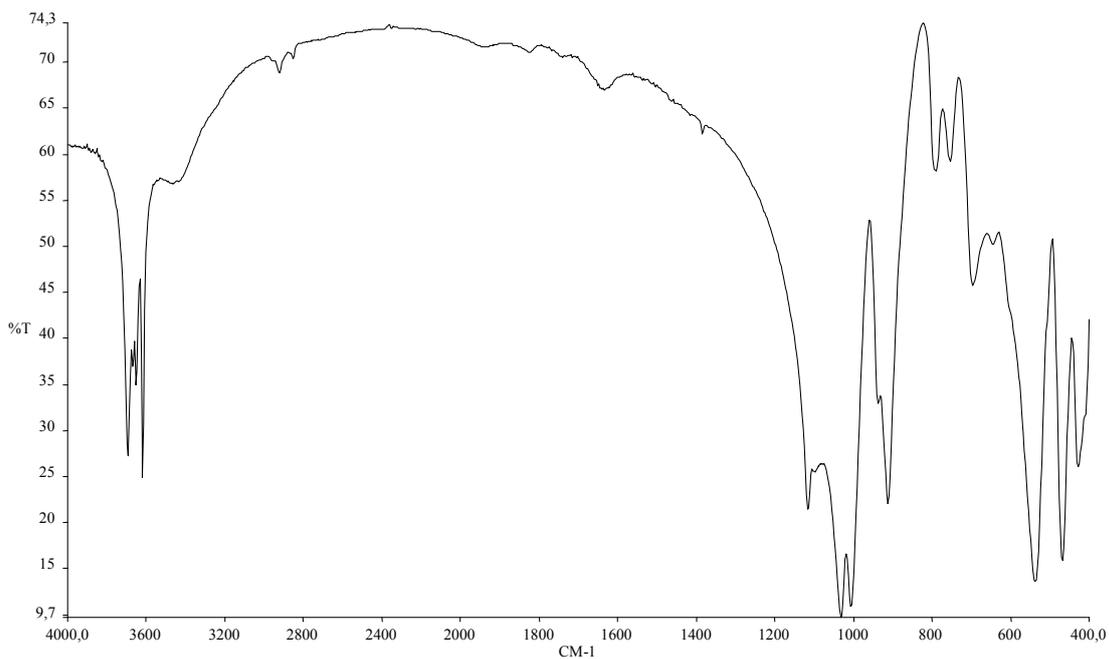
Através da curva de TG (em verde) verifica-se uma perda de massa inicial, a aproximadamente  $50^\circ\text{C}$ , decorrente da umidade retida pelo rejeito nas condições de temperatura e pressão em que ela se encontrava no ambiente. A partir de  $489^\circ\text{C}$  inicia-se uma perda de massa

progressiva, na qual se identificam duas etapas que ocorrem simultaneamente, sendo que, o evento que se passa a uma temperatura ligeiramente maior, prolonga-se até cerca de 700 °C.

Descontando-se a massa de água adsorvida (pico endotérmico em  $\pm 50$  °C), a perda de massa relativa à desidroxilação de 13,6% está em boa concordância com o valor esperado de 13,96% (considerando-se que o resíduo consiste de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $2\text{SiO}_2$ ). Constata-se desta forma que a caulinita original é bastante pura com teor de impurezas menores que 3%, como confirmado por difratometria de raios-X.

### c) Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 4.3 demonstra o espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da amostra em estudo.



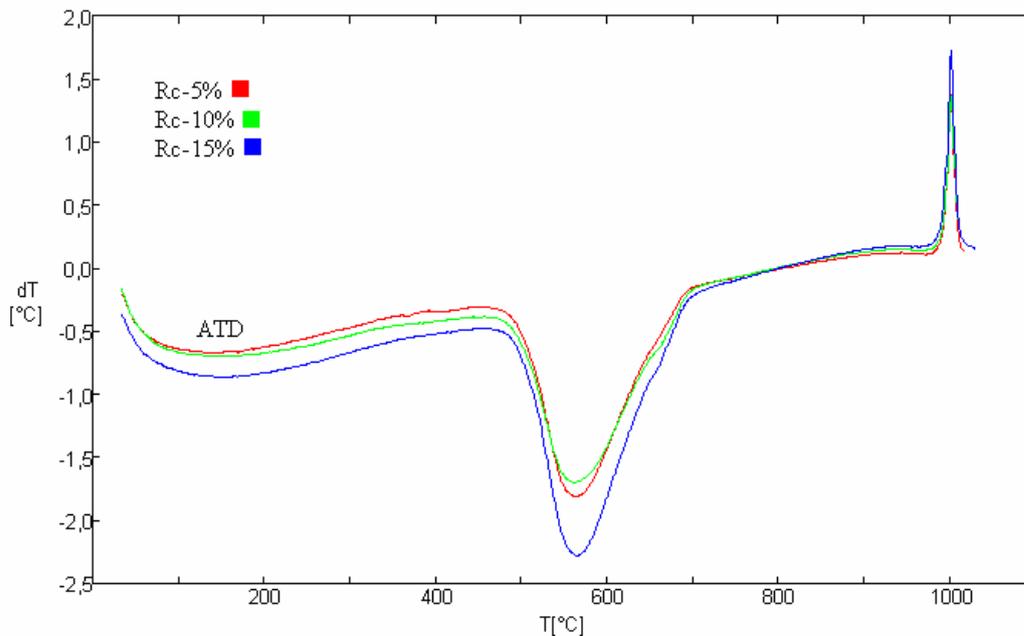
**Figura 4.3** – Espectro FTIR do rejeito de caulim.

Analisando os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) na Figura 4.3, observa-se na amostra do rejeito a presença de bandas características do mineral caulinita, a 3695 e 3651  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes à presença da hidroxila assim como a 916 refere-se à deformação da hidroxila, devido à vibração perpendicular e a vibração paralela ao plano *ab*, respectivamente. Entre 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  as bandas de vibração da ligação Si-O; a 912  $\text{cm}^{-1}$  banda de deformação Al-OH; em

790, 754 e 538  $\text{cm}^{-1}$  as bandas de vibração da ligação Si-O-Al, e a 697, 469 e 428  $\text{cm}^{-1}$  as bandas características da ligação Si-O. Uma banda larga em 3422  $\text{cm}^{-1}$  e outra em 1634  $\text{cm}^{-1}$  sugere a presença de água através ligação O-H (AKOLEKAR *et al.*; CARNEIRO *et al.*; MADEJOVA, 1997, 2003; 2003).

#### 4.2 – REJEITO DE CAULIM SATURADO COM GLICINA E $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$

As amostras Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10%, Rc-glicina 15%, Rc- $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ , foram submetidas às análises de ATD/TG e espectroscopia FTIR, com o objetivo de comprovar a saturação através dos reagentes (Glicina e  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ ) no rejeito caulinitico.

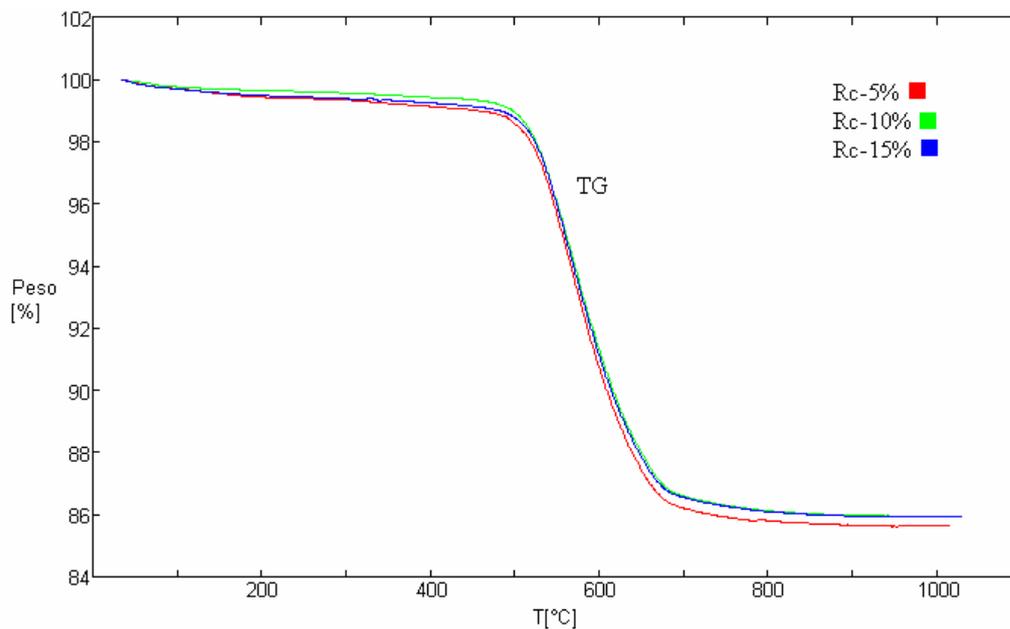


**Figura 4.4** – ATD das amostras de rejeito saturado com glicina nas proporções de 5, 10 e 15%.

A Figura 4.4 apresenta eventos térmicos idênticos ao do rejeito de caulim, comprovando a presença de caulinita. As curvas de ATD das amostras acima demonstram que não há diferença entre as mesmas, visto que, por se tratar de saturação com material orgânico a perda está caracterizada na formação de um largo pico endotérmico iniciado em  $\pm 50^\circ\text{C}$ , que engloba além de material orgânico também eliminação de moléculas de água de adsorção/absorção retida na estrutura do material. A seguir observou-se a presença de um pico endotérmico em aproximadamente  $581^\circ\text{C}$ , correspondente ao processo de desidroxilação, o qual transforma a

caulinita em uma fase de baixa cristalinidade, a metacaulinita (JORDÃO, 1999). O pico exotérmico em 1001°C é relacionado com a nucleação da mullita ou formação do espinélio (MURAT, SANTOS, MARTELLI, 1992; 1992; 2006).

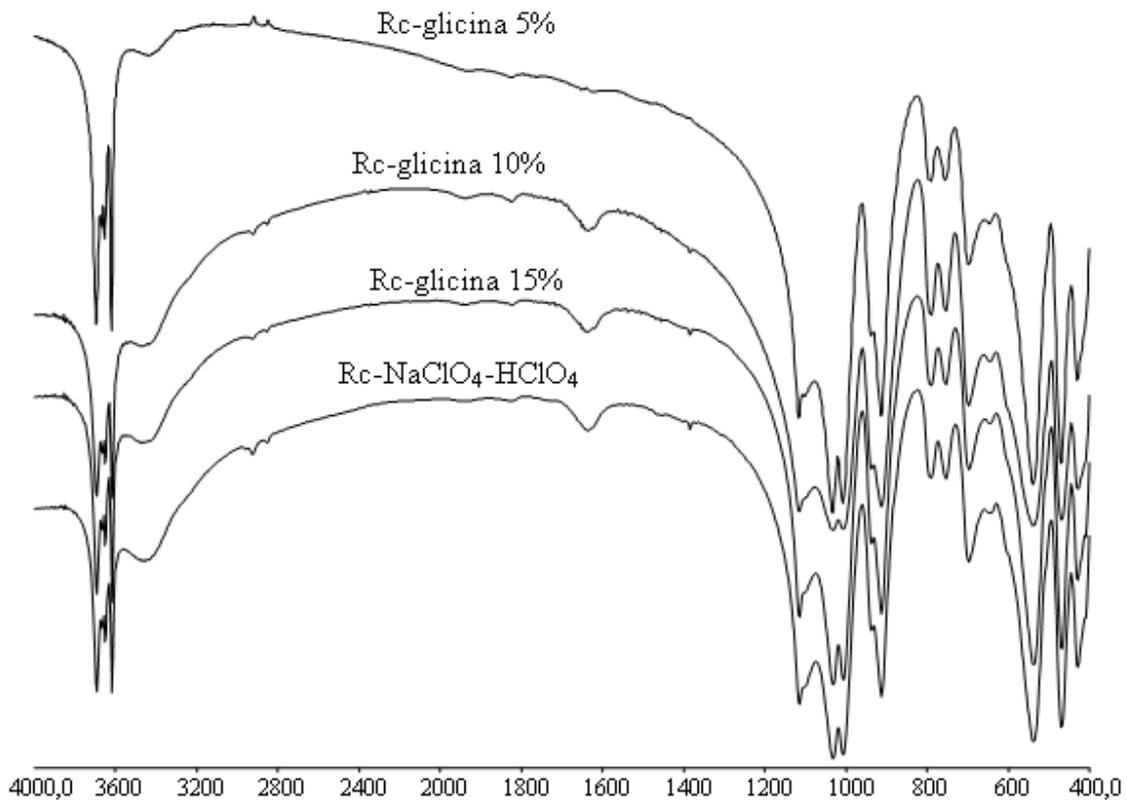
As curvas termogravimétricas ilustradas abaixo (Figura 4.5) indicam que houve uma perda contínua de massa desde o início do aquecimento com a perda de água livre até o final da banda associada à desidroxilação dos materiais, sendo mais acentuada nas temperaturas entre 480°C e 680°C, respectivamente.



**Figura 4.5** – Curvas de TG

A perda de massa média obtida para as três curvas foi de 13,05%, como o valor de referência para a caulinita é de 13,96%, calcula-se haver  $\pm 0,91\%$  de impurezas, levando em considerações que o valor obtido para o rejeito de caulim foi de 13,6%, conclui-se que aproximadamente 0,61% e correspondente aos ácidos usados para saturação do rejeito de caulim.

A Figura 4.6 abaixo é referente aos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtidos para o rejeito tratado com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  e glicina nas concentrações de 5, 10 e 15%. Nota-se a presença de picos relacionados à caulinita, ratificando a presença da mesma. Devido o processo de saturação não promover transformação estrutural, apenas adição de substâncias, verifica-se que as bandas de deformação e estiramento são resultantes da composição dos reagentes e do rejeito de caulim.



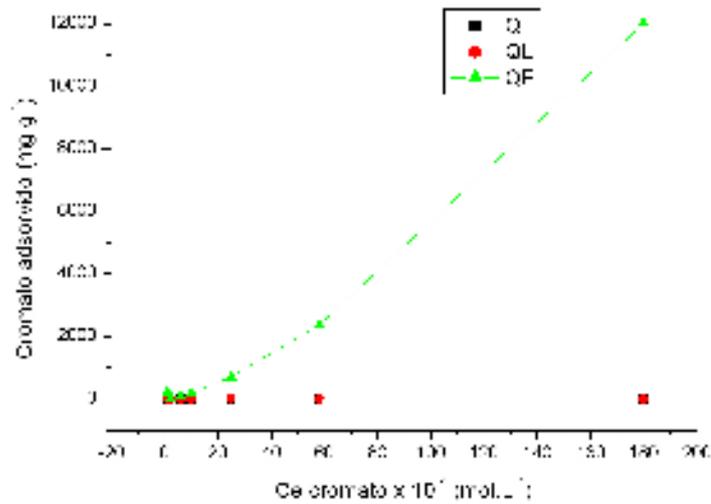
**Figura 4.6** – Espectros FTIR das amostras: Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10%, Rc-glicina 15% e Rc-NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>.

Para as amostras Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10% e Rc-glicina 15% observa-se bandas largas em 3600-3200 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao estiramento da hidroxila (OH), os picos situados em 3250-2625 cm<sup>-1</sup> estão relacionados à deformação axial de carbono e hidrogênio (CH), o pico localizado em 1634 cm<sup>-1</sup> é atribuído à presença de carbonos aromáticos (C=O), possivelmente com duplas ligações conjugadas, característico de aminas. A saturação do material Rc-NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> foi identificada por uma banda presente em 1826 cm<sup>-1</sup> relacionada à ligação do cloro (Cl) (ALLINGER *et al.*; APAK e HIZAL, 1976, 2006).

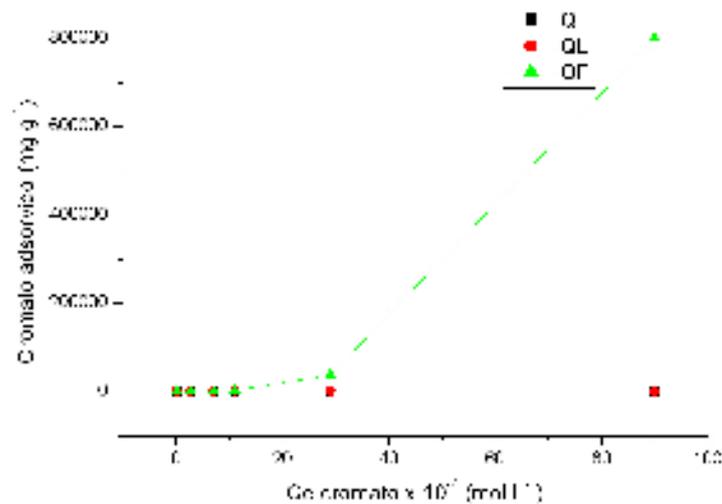
#### 4.4 – ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas através das amostras de rejeito caulínico saturado com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> e glicina, obtidas a partir dos dados experimentais  $q$  (mg.g<sup>-1</sup>) em função  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) e da capacidade de adsorção recalculada através das equações linearizadas de

Langmuir e Freundlich. As Figuras 4.7 e 4.8 descrevem as curvas experimentais de adsorção para o íon cromato nas soluções de concentrações 1:50 e 1:75 (sólido:líquido), respectivamente. Observa-se que o melhor valor obtido para  $R^2$  foi na suspensão 1:50 com valor igual a 0,9868, em contrapartida ao 0,8367 obtido para a concentração de 1:75.



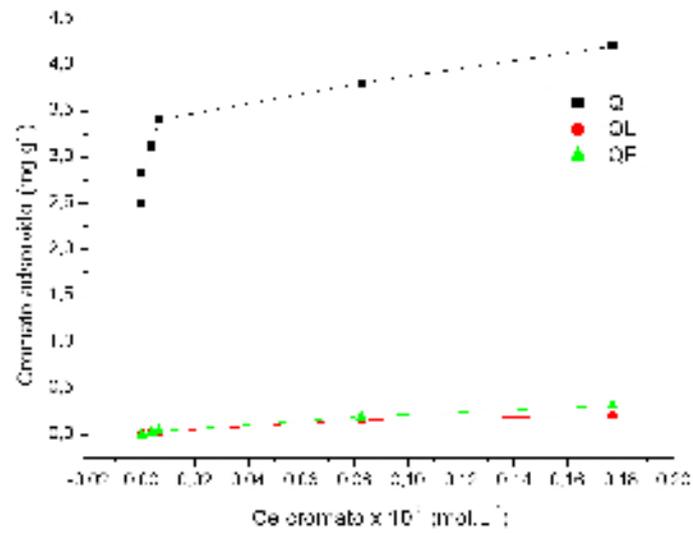
**Figura 4.7** – Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  (1:50).



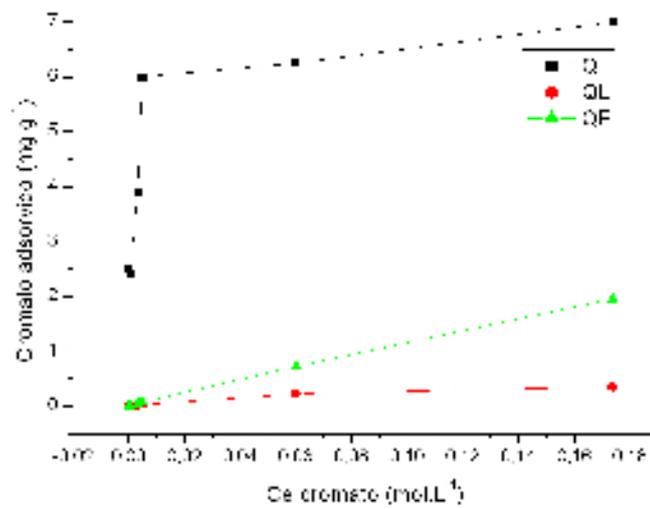
**Figura 4.8** – Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  (1:75).

As estruturas das isotermas acima (Figuras 4.7 e 4.8) são similares às obtidas por Zachara (1988), para pH ajustado em 5,5.

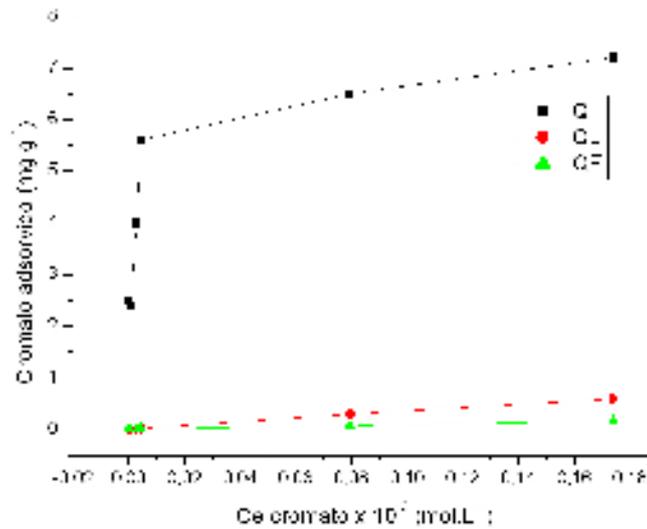
As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 são referentes às curvas de adsorção experimentais para as amostras saturadas com glicina nas concentrações de 5, 10 e 15%, respectivamente.



**Figura 4.9** – Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina 5%.



**Figura 4.10** – Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina 10%.



**Figura 4.11** – Isoterma de adsorção de resíduo de caulim tratado com glicina a 15%.

Das três concentrações de saturação por glicina, observa-se que o melhor  $R^2$  (0,9984) de adsorção foi obtido para a amostra Rc-glicina 10%, quando submetida ao ajuste referente ao modelo de Langmuir.

Os coeficientes obtidos a partir destas equações (Tabela 4.2) foram utilizados para ajustar os modelos teóricos aos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 4.2 – Equações aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich para os respectivos adsorventes.

Adsorventes	Equações	Modelos
Rc-NaClO <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> (1:50)	→ $Ce \times Ce/q: y= 1,017x +71,171$	Langmuir
	→ $\text{Log } Ce \times \text{log } q: y=0,8385 +1,4374$	Freundlich
Rc-NaClO <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> (1:75)	→ $Ce \times Ce/q: y=0,2539 x +3,345$	Langmuir
	→ $\text{Log } Ce \times \text{log } q: y=0,6035 x +2,7121$	Freundlich
Rc-glicina 5%	→ $Ce \times Ce/q: y= 0,2397x +3,553$	Langmuir
	→ $\text{Log } Ce \times \text{log } q: y= 0,0402x +0,6248$	Freundlich
Rc-glicina 10%	→ $Ce \times Ce/q: y=0,1431x +2,02$	Langmuir
	→ $\text{Log } Ce \times \text{log } q: y= 0,098x +0,927$	Freundlich
Rc-glicina 15%	→ $Ce \times Ce/q: y= 0,098x +0,927$	Langmuir
	→ $\text{Log } Ce \times \text{log } q: y= 0,2383x +0,3$	Freundlich

Os elevados coeficientes de correlação obtidos a partir das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich (Tabela 4.3), indicam que os dois modelos de adsorção apresentaram-se significativamente capazes em detectar a adsorção de cromo nas espécies estudadas.

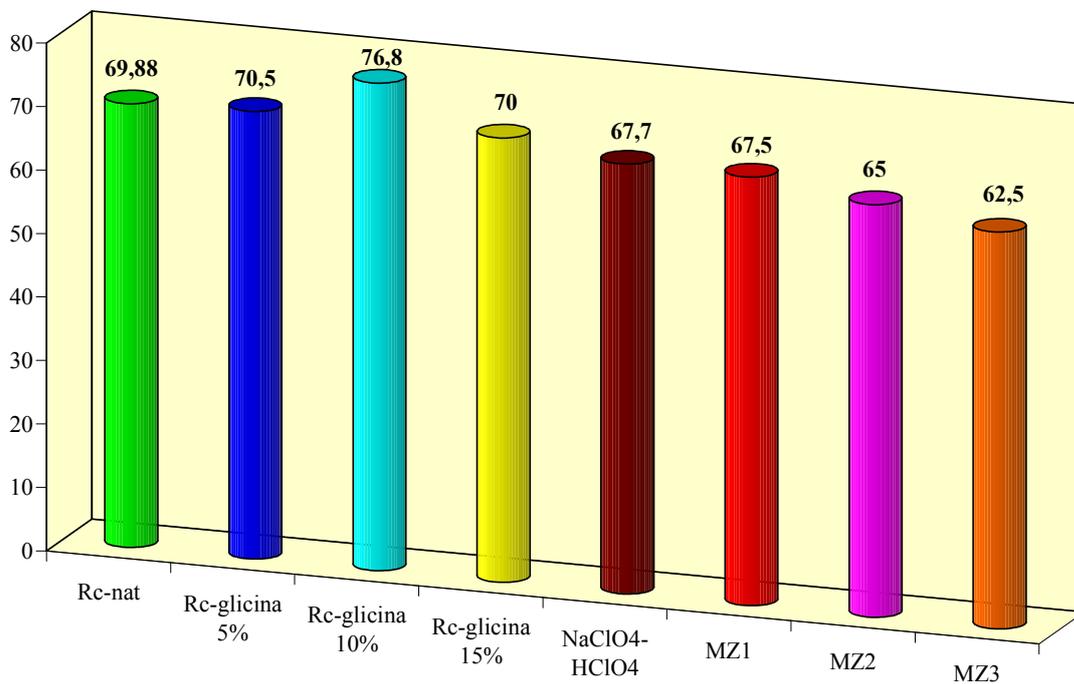
Tabela 4.3 – Parâmetros de ajustes obtidos aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Adsorventes	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$K_L$	$b$	$r^2$	$K_F$	$n$	$r^2$
Rc-glicina 5%	14,92	0,2814	0,9981	0,9116	1,6	0,9376
Rc-glicina 10%	14,11	0,495	0,9984	9,902	1,078	0,8837
Rc-glicina 15%	1,26	3,3	0,8837	0,809	1,07	0,8873
Rc-NaClO <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> (1:50)	72,46	0,014	0,9868	6,89	0,6957	0,9868
Rc-NaClO <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> (1:75)	13,18	0,2989	0,8367	4,0133	0,3687	0,9490

O modelo de adsorção de Langmuir tem sido largamente utilizado para estimar a capacidade de adsorção para vários elementos e espécies químicas (JORDÃO *et al.*; SODRÉ *et al.*, 2000, 2001). Sua principal vantagem sobre as outras isotermas é permitir quantificar a capacidade de adsorção de espécies químicas e avaliar a constante relacionada à energia de ligação. O parâmetro  $b$  da equação de Langmuir tem sido utilizado para estimar a capacidade máxima de adsorção (CMA) para vários elementos químicos presentes nas amostras (SODRÉ *et al.*, 2001).

Os parâmetros  $kf$  de Freundlich podem indicar, empiricamente, a capacidade adsortiva. A equação de Freundlich para íons trocáveis revela uma relação qualitativa entre o parâmetro  $n$  e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides. Quando  $n=1$ , todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando  $n \neq 1$ , a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção (SPOSITO, 1989 *apud* SODRÉ, 2001). Os valores de  $n$  para as amostras saturadas com glicina apresentaram valores acima de 1 (Tabela 4.3), indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelo crômio (SODRÉ, 2001). O maior valor de  $n$  para Rc-glicina 5% ( $n=1,60$ ) pode indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção.

A Figura 4.12 é referente a capacidade de adsorção de todas as amostras presentes no trabalho, mediante porcentagem. A solução utilizada no processo foi de  $\text{CrO}_4^{2-}$ , na concentração de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.12** – Histograma da capacidade de adsorção de todos os materiais envolvidos no trabalho.

Observando o histograma acima (Figura 4.12) nota-se a capacidade de adsorção de cromato (solução  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) para todos os materiais envolvidos neste trabalho, sendo: rejeito de caulim sem tratamento químico (Rc-nat), rejeito tratado com glicina nas concentrações de 5% (Rc-glicina 5%), 10% (Rc-glicina 10%) e 15% (Rc-glicina 15%), rejeito caulinitico tratado com NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> (Rc-NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>) e das zeólitas MZ1, MZ2 e MZ3.

Comparando a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados perante solução de cromato na concentração de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> foi verificada a seguinte ordem de adsorção: Rc-glicina 10% (76,8%) > Rc-glicina 5% (70,5%) > Rc-glicina 15% (70%) > Rc (69,88%) > Rc- NaClO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> (67,6%) > MZ1 (67,5%) > MZ2 (65%) > MZ3 (65,5%).

#### 4.3 – MATERIAS SINTETIZADOS A PARTIR DO REJEITO CAULINÍTICO

Para a análise mineralógica dos materiais sintetizados, levou-se principalmente em consideração o resultado obtido por difração de raios-X (DRX). As análises termodiferencial e termogravimétrica (ATD/TG), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) ratificaram os resultados obtidos por DRX.

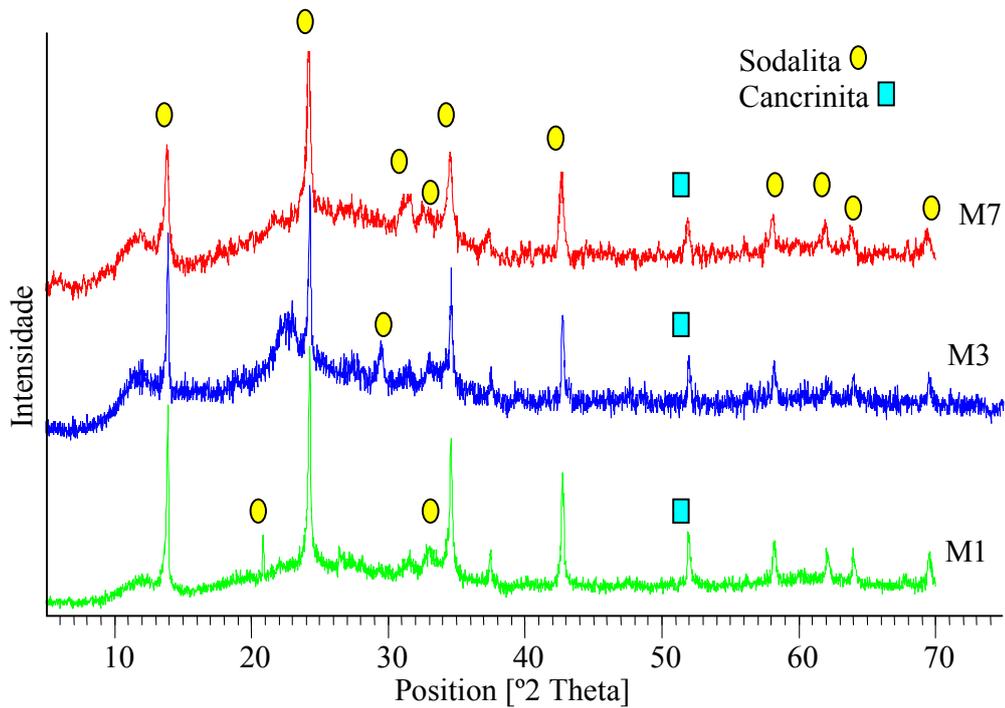
Os materiais obtidos são resultantes de três metodologias de síntese diferentes:

- 1 – Síntese de materiais sódicos sem adição de Si e Al;
- 2 – Síntese de zeólita sódica a partir do tratamento da sodalita com  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{NaOH}$ ;
- 3 – Síntese de zeólita a partir de rejeito calcinado a  $900^\circ\text{C}$  com formação de metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

#### 4.3.1 – Síntese de materiais sódicos sem adição de Si e Al

Primeiramente, foram realizados cinco ensaios de síntese, o método utilizado foi o descrito por Murat *et al.* (1992) e Chandrasekhar (1996, 2002), utilizando o rejeito de caulim calcinado a  $750^\circ\text{C}$  durante 2 horas, onde a caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) foi termicamente transformada em metacaulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) por um processo de desidroxilação para servir como precursor na síntese, visto que, o metacaulim é um material muito mais reativo que a caulinita (AKOLEKAR *et al.*, 1997). A pressão e o pH foram mantidos constantes, enquanto, houve a variação de tempo e temperatura. Entre os ensaios realizados em apenas três foram obtidos resultados satisfatórios. As análises de difração de raios-X constaram que os três primeiros materiais eram formados basicamente de sodalita com traços de cancrinita.

As amostras foram identificadas por M7, M3 e M1, onde, M7 sofreu transformação hidrotermal a  $150^\circ\text{C}$  por 3 horas com  $\text{pH} = 10$ , M3 foi modificada em temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 10 dias em  $\text{pH} = 10$  e M1 foi sintetizada com temperatura de  $135^\circ\text{C}$  por 7 horas em  $\text{pH} = 10$ . A Figura 4.7 abaixo é referente aos três materiais sintetizados a partir da metacaulinita proveniente do rejeito de caulim.



**Figura 4.13** – Difratogramas dos materiais M7, M3 e M1 formados a partir da metacaulinita.

Os difratogramas acima (Figura 4.13) constataram a presença de sodalita de baixa cristalinidade como espécie mineral principal na amostra, o que se reflete, principalmente, através dos picos intensos situados a 3,66 e 2,11Å (24,29° e 42,76° 2θ, respectivamente), para os três materiais sintetizados. Observa-se ainda a presença de pequenas quantidades de cancrinita, comprovada pelo pico 1,76Å (52,00° 2θ), revelado também nos três produtos.

Os feldspatóides obtidos não passaram por uma caracterização mais pormenorizada, devido à obtenção de sodalita não ser o foco principal do trabalho em questão, desta forma, os materiais em questão, foram utilizados como precursores em síntese de zeólitas sódicas.

#### 4.3.2 – Síntese de zeólita sódica a partir do tratamento da sodalita com $\text{Al}(\text{OH})_3$ , $\text{H}_4\text{SiO}_4$ e $\text{NaOH}$

O método utilizado na realização da síntese teve como predecessor os feldspatóides M7, M3 e M1, obtidos através da síntese realizada a partir do rejeito de caulim, sendo compostos principalmente de sodalita, apresentando também traços de cancrinita. A síntese foi realizada

tratando-se a sodalita com NaOH, H<sub>2</sub>O e precipitados recém preparados de Al(OH)<sub>3</sub> e H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. A suspensão foi agitada por 48 horas e depois transferida para uma autoclave, a fim de promover a reação hidrotermal, em estufa à 135°C durante 7 dias. A mostra foi identificada com MZ1.

Pode-se observar através de análise por difração de raios-X que o material sintetizado apresentou cristalização satisfatória, tendo sido identificada a presença de fases minerais do tipo: Al-chabazita, analcima e cancrinita. A Figura 4.14 abaixo é referente ao difratograma da amostra MZ1.

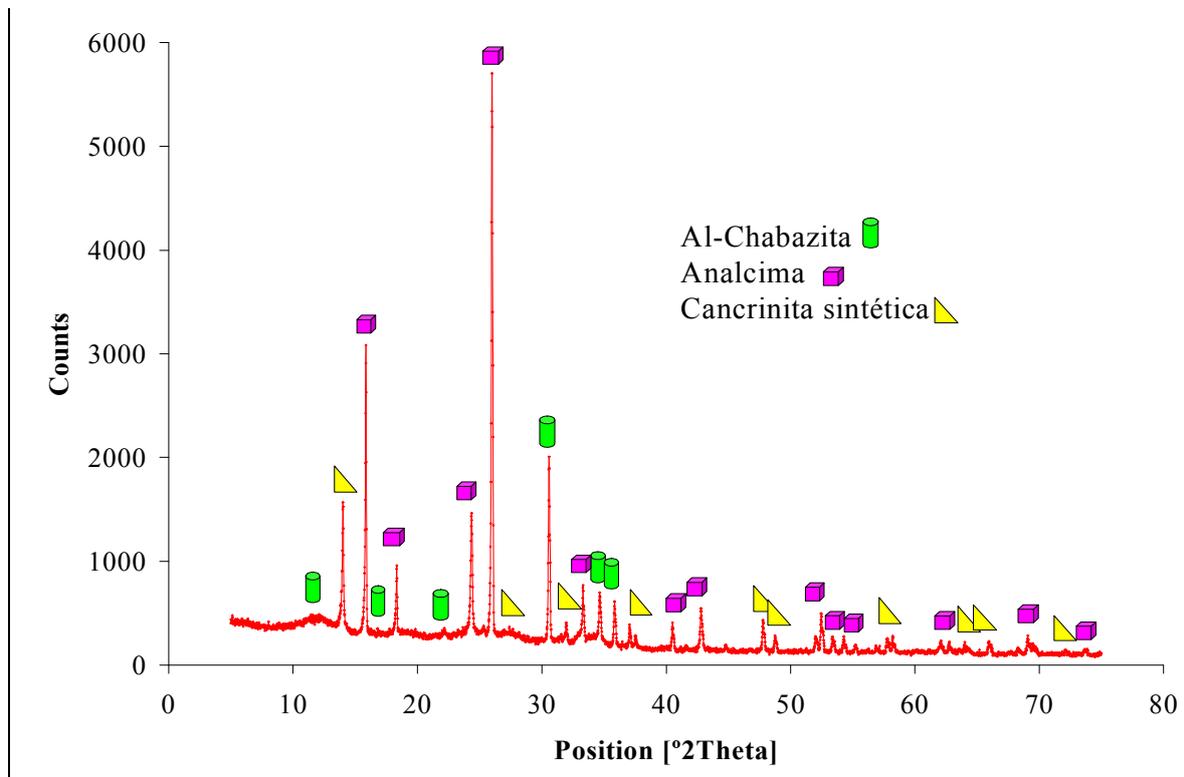


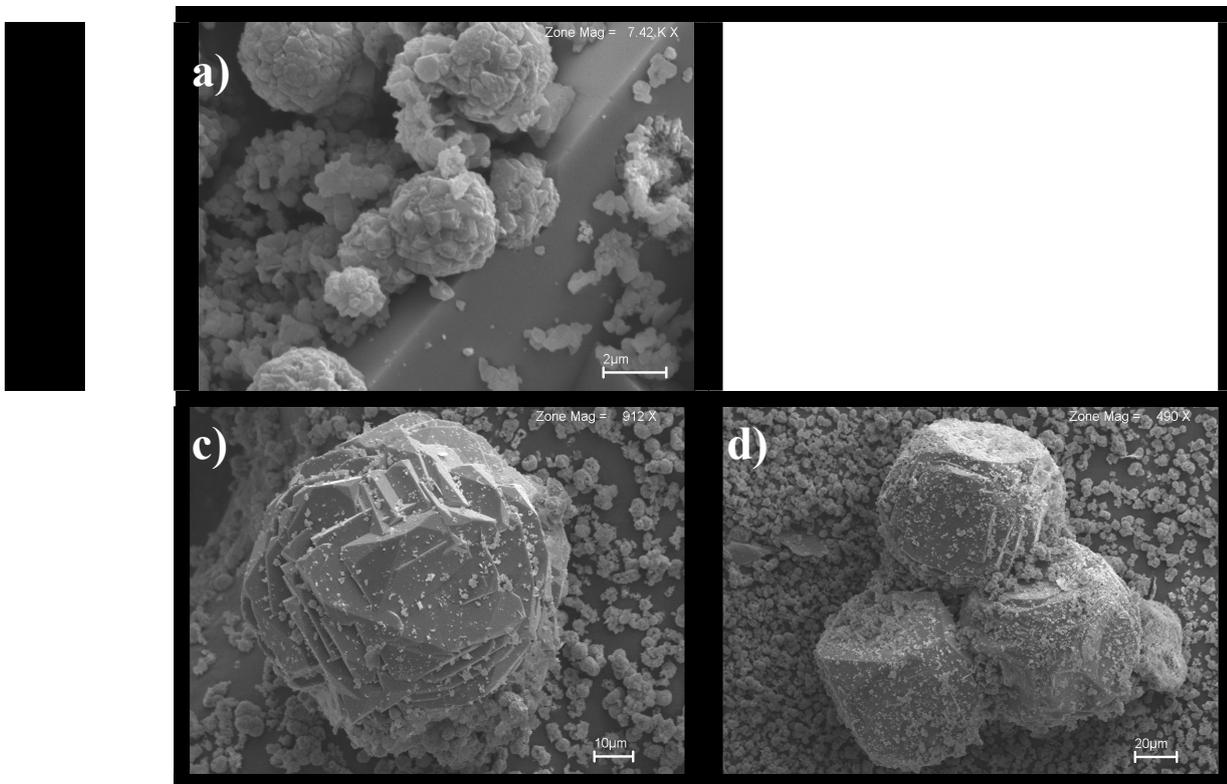
Figura 4.14 – Difratograma obtido da amostra sintetizada MZ1.

A presença da zeólita analcima foi identificada pela reflexão (042) em  $d=3,43\text{Å}$ , correspondente a  $2\theta = 26^\circ$ , enquanto, a zeólita Al-chabazita foi determinada pela reflexão (401) com  $d=2,92\text{Å}$ , situada na posição  $2\theta = 30,57^\circ$ , também houve o aparecimento do feldspatóide cancrinita com pico característico de  $d=6,31\text{Å}$  ( $44,02^\circ 2\theta$ ).

Deve-se ressaltar que o mineral cancrinita já estava presente no material precursor da síntese, porém, em pequenas quantidades, nota-se que após a síntese o volume deste material passou a ser abundante. De acordo com Rios (2006), após a dissolução de matérias-primas em soluções alcalinas ou de seus produtos alcalinos fundidos em água é possível produzir a

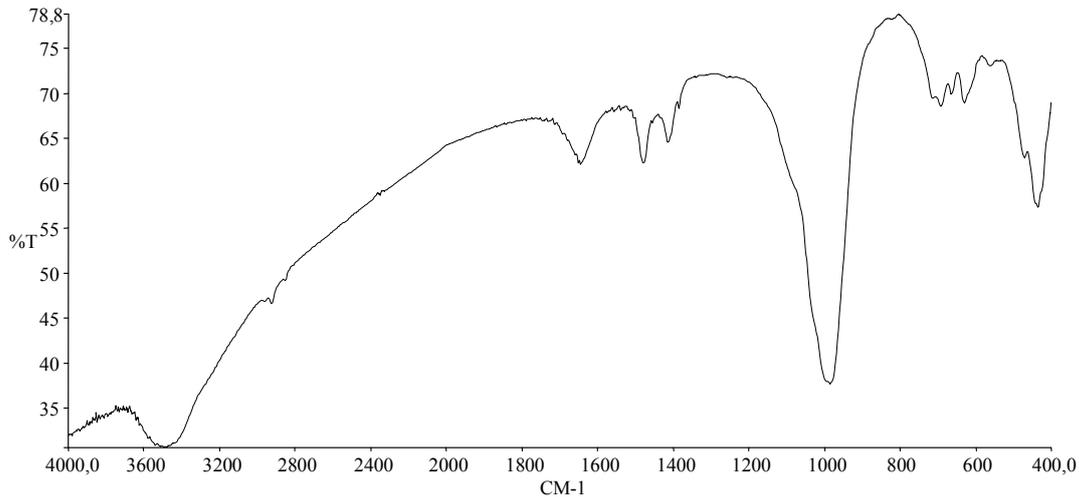
cristalização de minerais do tipo cancrinita, onde a semelhança estrutural entre feldspatóides e zeólitas pode explicar a coexistência de ambos em processos de sínteses, cuja fase cristalina dominante dependerá das condições de formação.

As imagens geradas no microscópio eletrônico de varredura são mostradas na Figura 4.15 (a, b, c, e d) e comprovam a presença dos minerais indicados na análise de DRX. Nas micrografias da amostra MZ1, com dimensões de 2, 5, 10 e 20 $\mu\text{m}$  (4.15-a, 4.15-b, 4.15-c e 4.15-d, respectivamente), é interessante notar que a estrutura do material sintetizado apresenta aglomerados que podem ser de cancrinita, estes se fazem presentes por toda imagem, comprovando, assim a abundância do mineral em questão ou de materiais que não reagiram durante a síntese. Notam-se, também, a possível presença de Al-chabazita em estruturas de cristais geminados de forma complexa que adquirem formas cúbicas devido alguns ângulos do romboedro serem próximos a  $90^\circ$  (Figura 4.15-c), enquanto a imagem seguinte (Figura 4.15-d) mostra a provável mistura de zeólitas analcima (estrutura cúbica) e Al-chabazita, encobertos possivelmente por cancrinita.



**Figura 4.15** – Micrografias do material sintetizado a partir da sodalita: a) os aglomerados são de cancrinita, escala 2 $\mu\text{m}$ ; b) aglomerados de cancrinita e al-chabazita, escala 5 $\mu\text{m}$ ; c) Al-chabazita, escala 10 $\mu\text{m}$ ; d) cancrinita, al-chabazita e analcima, escala 20 $\mu\text{m}$ .

Os espectros vibracionais da amostra MZ1 estão demonstrados na Figura 4.16 abaixo, onde aparecem bandas típicas de matérias zeolíticas.



**Figura 4.16** – Espectro FTIR da amostra MZ1.

No espectro FTIR (Figura 4.16) da amostra MZ1 observa-se uma banda larga entre 3300-3650  $\text{cm}^{-1}$  e 1640 e 1680  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a vibrações de moléculas de águas zeolíticas, confirmada pelo sinal em 1645  $\text{cm}^{-1}$ , incluindo a tensão assimétrica T-O (T = Si ou Al) localizada na região de 950-1250  $\text{cm}^{-1}$  e a tensão simétrica T-O centrada em 660-770  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas na região 500-650  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas à presença de anéis duplos (D4R e D6R) na estrutura de zeólitas, enquanto as bandas na região 420-500  $\text{cm}^{-1}$  representam vibrações internas de T-O (BRECK, 1974).

### 4.3.3 – Síntese de zeólita a partir de rejeito calcinado a 900°C com formação de metacaulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )

Para a formação dos materiais zeolíticos utilizou-se rejeito caulínico calcinado a 900°C durante 1 hora. Nesta síntese a escolha da temperatura de formação do metacaulim foi determinada através de observações por DRX, nas quais, o aumento do grau de material amorfo presente na amostra, foi o fator preponderante na determinação da temperatura, na qual, ocorre a transformação de caulinita para a fase metacaulinita. Vale ressaltar, que a temperatura de ativação

térmica depende da cristalinidade e da presença de minerais acessórios no caulim, pois, um caulim bem cristalizado com um nível de impureza baixo tem uma temperatura mais alta de ativação do que uma amostra mal cristalizada. Portanto, a mesma tem influencia direta na solubilidade do metacaulim em soluções de NaOH durante reações hidrotermais (MURAT *et al.*; CHANDRASEKHAR, 1992, 1996).

Foram realizados dois ensaios conservando temperatura, pressão e pH, variando o tempo. As amostras foram identificadas por MZ2 e MZ3, sendo que na primeira o tratamento hidrotermal durou 7 dias e na segunda 15 dias, com temperatura constante de 135°C e pH em 10 para ambos os produtos.

A Figura 4.17 abaixo é referente ao difratograma da amostra MZ2, onde os materiais de síntese obtidos foram: Analcima sintética, hidroxicancrinita e cancrinita.

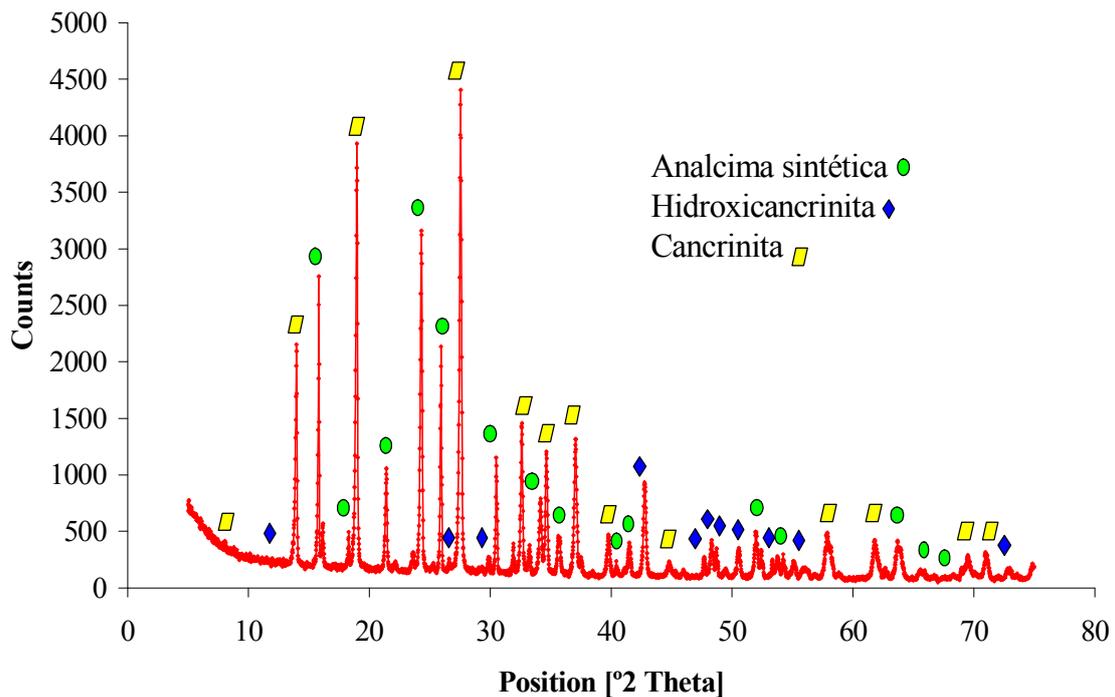
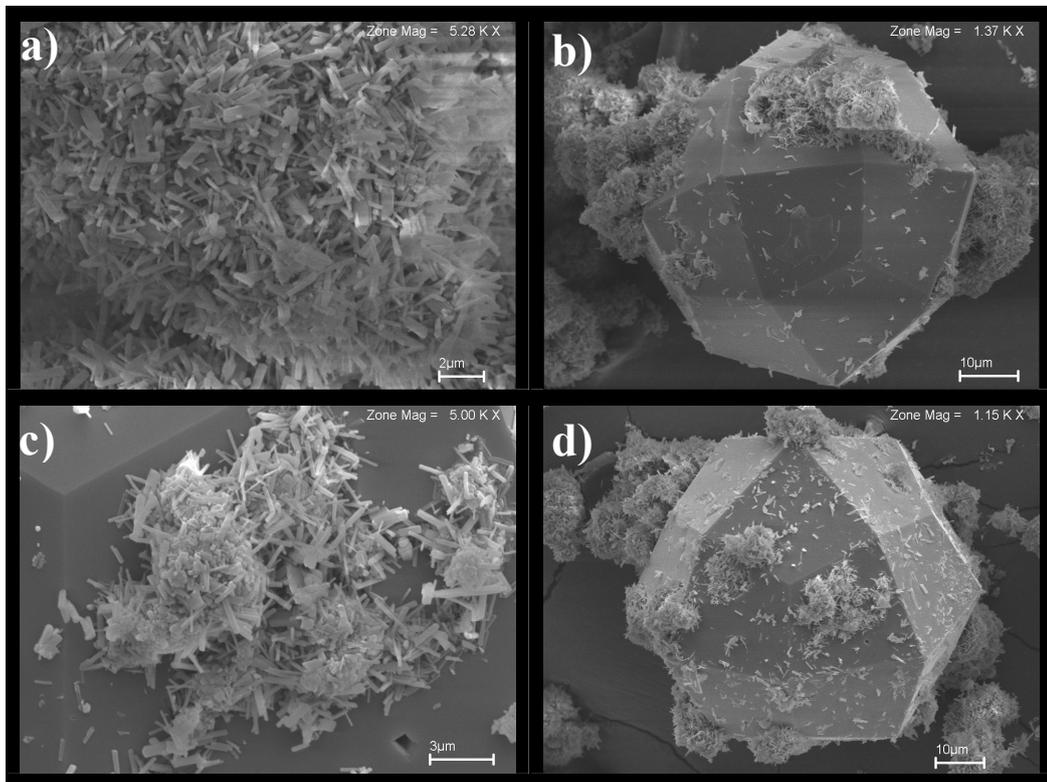


Figura 4.17 – Difratograma da amostra MZ2.

De acordo com o difratograma obtido (Figura 4.17) nota-se que o material resultante da síntese possui alta cristalinidade. Os picos principais para cada mineral sintetizado na amostra MZ2 são os seguintes: analcima sintética com espaçamento basal em 5,60 e 3,44Å situados na posição 15,82° e 25,93° 2θ, respectivamente; hidroxicancrinita com  $d=2,75$  e 2,43Å localizados

em  $32,61^\circ$  e  $37,06^\circ 2\theta$ , respectivamente; e cancrinita com  $d=3,24$  e  $4,68\text{\AA}$  em  $27,54^\circ$  e  $18,97^\circ 2\theta$ , respectivamente.

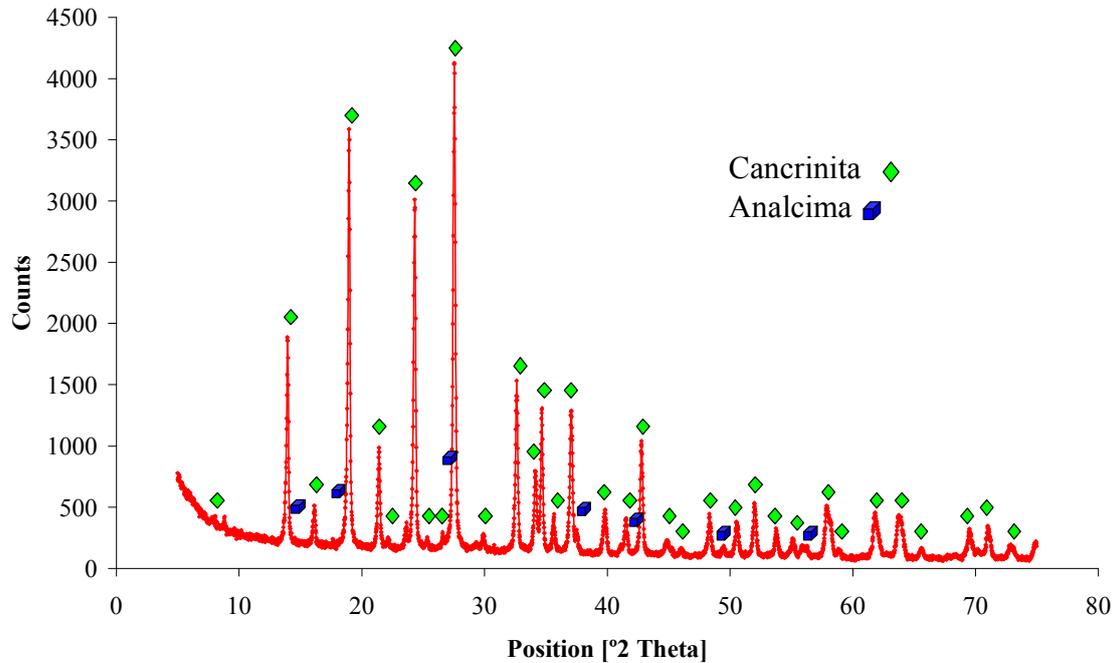
A Figura 4.18 abaixo é referente à morfologia do material obtido na síntese da amostra MZ2 e foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde ocorreu a formação de possíveis estruturas do mineral analcima, os cristais exibem morfologia isométrica trapezoidal no tamanho de  $10\ \mu\text{m}$  (Figura 4.18-b e 4.18-d). A zeólita Analcima é formada por canais irregulares de anéis de 8 membros distorcidos. A estrutura contém canais abertos permitindo assim o fluxo livre de moléculas de água e íons, podendo ser usada como peneira química (MORAES *et al.*, 2003). As Figuras 4.18-a e 4.18-c nas dimensões 2 e  $3\ \mu\text{m}$ , respectivamente, podem ser das estruturas de hidroxicancrinita e cancrinita, respectivamente.



**Figura 4.18** – Micrografias do material zeolítico MZ2: a) escala  $2\ \mu\text{m}$ ; b)  $10\ \mu\text{m}$ ; c)  $3\ \mu\text{m}$ ; e d)  $10\ \mu\text{m}$ .

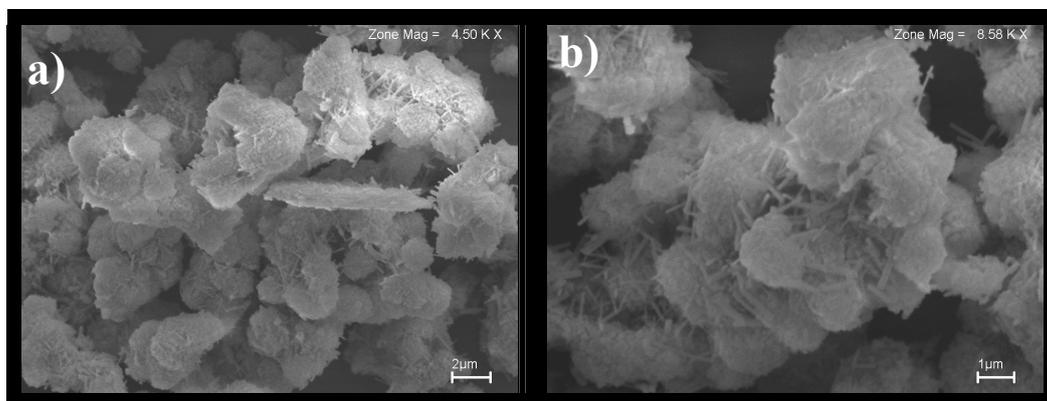
O difratograma abaixo (Figura 4.19), obtido a partir da análise realizada na amostra MZ3, identificou cancrinita e analcima como produtos da síntese, realizada em 15 dias na temperatura de  $135^\circ\text{C}$ . Os picos de analcima são identificados em  $1,50$  e  $1,46\text{\AA}$  ( $61,77^\circ$  e  $63,68^\circ 2\theta$ , respectivamente), enquanto, a cancrinita possui picos intensos com  $d=3,23$  e  $4,67\text{\AA}$  situados em

$2\theta=27,56^\circ$  e  $21,40^\circ$ . O material demonstra ser predominantemente composto de cancrinita com pequenas quantidades de analcima.



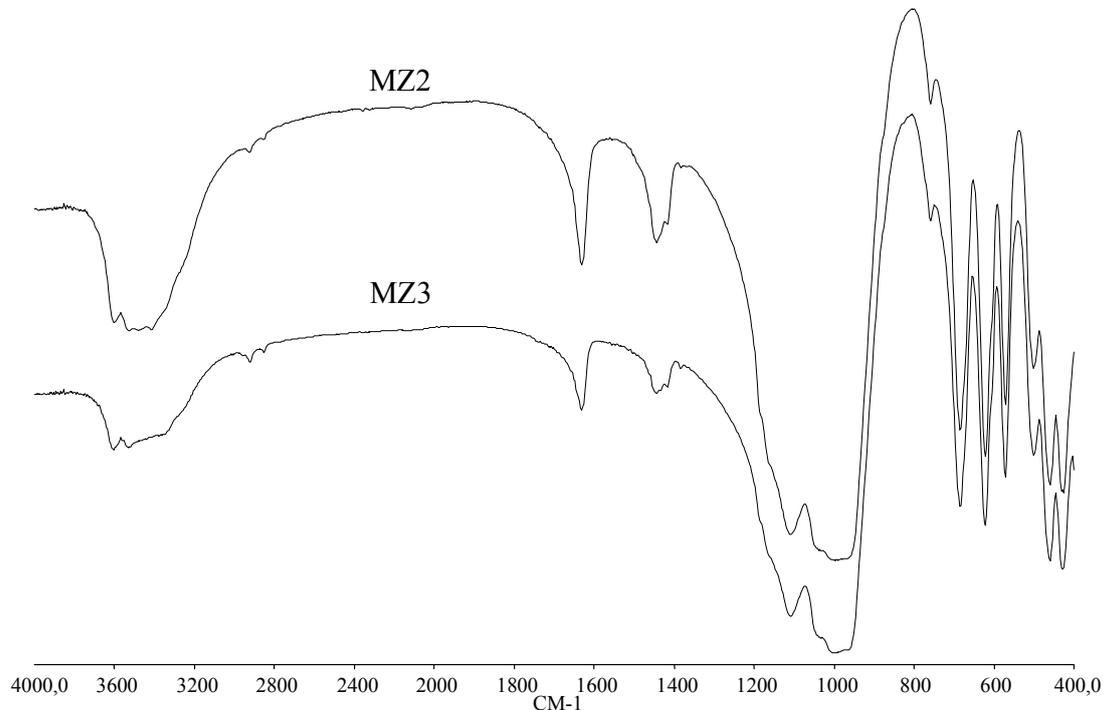
**Figura 4.19** – Difratoograma da amostra MZ3.

As micrografias do material MZ3 estão descritas na Figura 4.20, onde se observa estruturas que podem ser de cancrinita, visto que, foi o mineral predominante na síntese. As escalas foram de 2 e 1  $\mu\text{m}$  (Figura 4.20-a e 4.20-b, respectivamente).



**Figura 4.20** – Microscopias da amostra MZ3: a) escala 2  $\mu\text{m}$  e b) 1  $\mu\text{m}$ .

A Figura 4.21 é relativa os espectros FTIR das amostras MZ2 e MZ3, pode-se notar uma grande similaridade entre ambas.



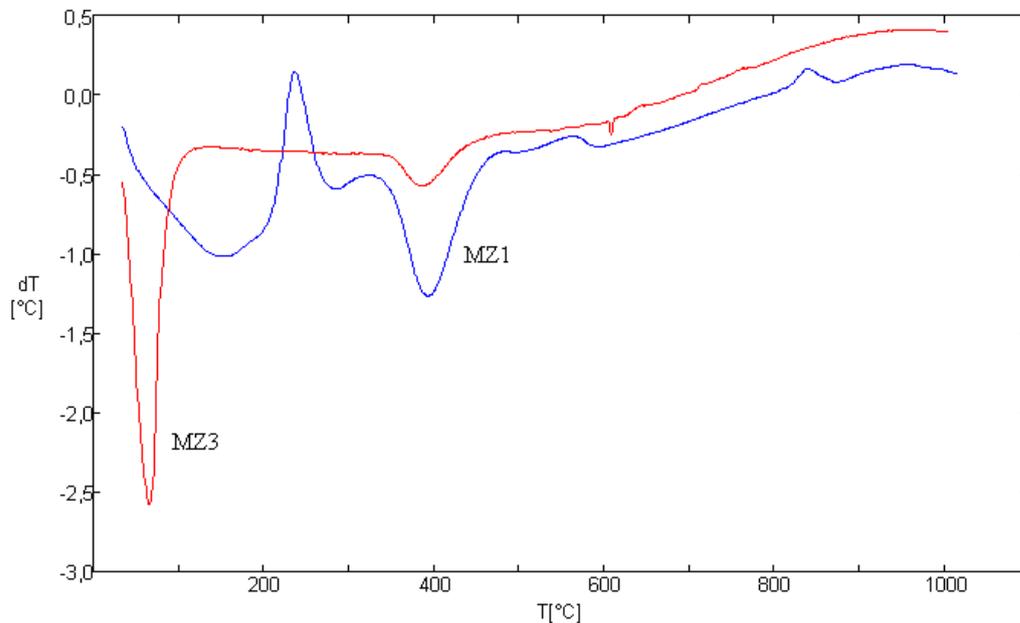
**Figura 4.21** – Espectros FTIR dos materiais sintetizados MZ2 e MZ3.

Os valores indicativos das bandas de estiramentos e deformações para os materiais sintetizados são os seguintes: uma banda larga entre  $3300\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibrações de moléculas de água presentes no material zeolítico, confirmada pelo sinal em  $1631\text{ cm}^{-1}$ ; encontra-se em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$  uma banda parcialmente coberta que pode ser atribuída a estiramentos Si-O; em torno de  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  percebe-se uma banda que corresponde provavelmente a deformações de Al-O-OH, o que é reforçado pelos sinais em  $760$  e  $605\text{ cm}^{-1}$ ; verificaram-se bandas de absorção em  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento simétrico T-O-T (T=Si ou Al); em  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  ocorreram vibrações internas (O-T-O), relacionadas à abertura de poros (CASTRO; LIU; RIOS, 2003; 2005; 2006).

#### 4.3.4 – Análises térmicas dos materiais zeolíticos obtidos

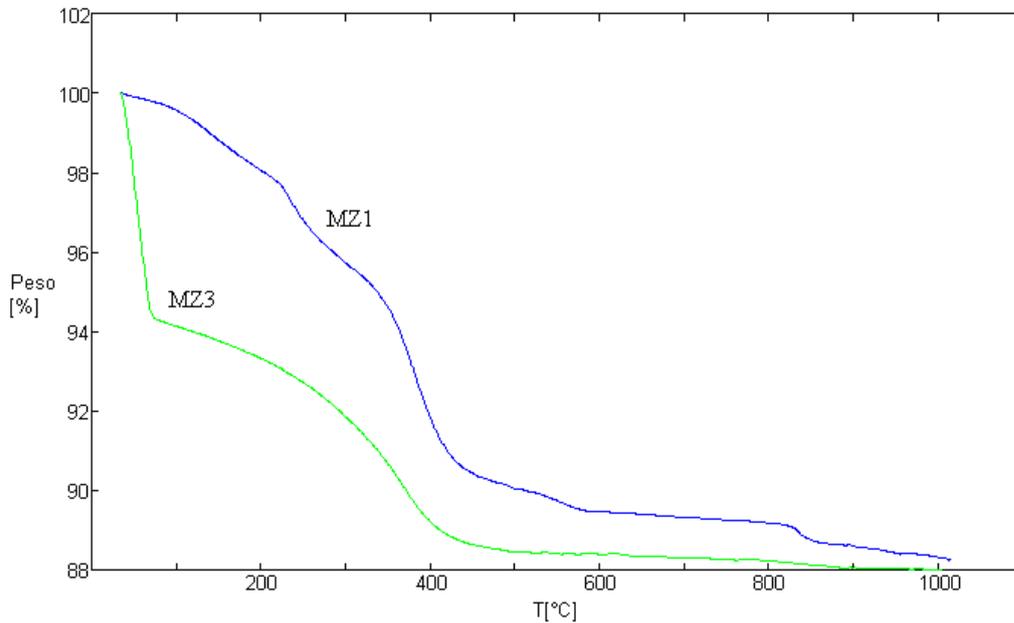
Para a realização dos ensaios de temperatura utilizaram-se apenas as amostras MZ1 e MZ3, com a finalidade de se observar o comportamento térmico em ambos os materiais com

características distintas, devido à natureza dos produtos sintetizados. A Figura 4.22 é relativa à análise termodiferencial das amostras MZ1 e MZ3.



**Figura 4.22** – ATD dos materiais zeolíticos sintetizados das amostras MZ1 e MZ3.

De acordo com os gráficos de ATD do material MZ1 notou-se a formação de um pico largo endotérmico em 156°C indicativo de água adsorvida em zeólitas. Observou-se também a formação de um pico exotérmico em 238°C relacionado com a decomposição da amostra, em 349°C houve formação de um pico endotérmico devido a desidratação sem haver quebra da estrutura, típico de zeólitas, enquanto, entre 956-997°C ocorre picos exotérmicos pertinentes à sinterização da chabazita (BRECK; MAIA, 1974, 2007). A perda de massa relativa à MZ1 foi de 11,38%. Enquanto, para a amostra MZ3 o pico endotérmico intenso, característico da perda de água superficial dos materiais zeolíticos, formou-se na temperatura de 67°C, o pico endotérmico indicativo da perda de água zeolítica formou-se em 384°C, em alguns casos nesta faixa de temperatura pode haver até dois picos, fato que pode ser explicado devido à natureza heterogênea dos materiais sintetizados (RIOS, 2006). Nessas mesmas temperaturas, a análise termogravimétrica da amostra MZ3 (FIGURA 4.23) revelou uma perda de massa de 11,14% devido à desidratação, essa perda teve início a 50 °C e foi quase completa em torno de 400 °C, essa redução de massa tem sido atribuída às águas intrazeolíticas (GONDIM, 2005).



**Figura 4.23** – Curvas de TG dos materiais MZ1 e MZ3.

Os processos de síntese, juntamente com os produtos formados, comprovam que a fusão alcalina de matérias-primas, seguida por sua dissolução em água antecedente ao processo hidrotermal, mostrou que o hidróxido de sódio possui um papel importante como agente ativador durante a fusão para formar sais de aluminossilicatos solúveis, os quais, são fases mais reativas durante o tratamento hidrotermal. Portanto, perante os resultados obtidos, conclui-se que a alcalinidade nos processos de síntese é um dos parâmetros mais importante para o controle da cristalinidade de zeólitas, por isso o estudo de sínteses de zeólitas é feito em sua maioria em soluções aquosas contendo NaOH, uma base forte que torna o meio altamente alcalino. É descrito na literatura que o meio mais propício para formação de zeólitas é o de médio a alta alcalinidade (BRECK; BOSNAR *et al.*; CUNDY e COX; RIOS, 1974, 2004, 2005, 2006).

## 5 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos para o rejeito caulinitico, o material é composto por quatro minerais, sendo caulinita, quartzo, mica (muscovita) e anatásio, a caulinita por sua vez é o mineral predominante.

As análises dos espectros FTIR confirmaram a saturação do rejeito por ácido aminoacético e  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ .

Analisando as curvas experimentais de adsorção para o cromato nas amostras Rc-glicina 5%, Rc-glicina 10%, Rc-glicina 15% e Rc- $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ , nota-se que entre os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, o primeiro modelo obteve os melhores resultados.

O rejeito de caulim quando calcinado na temperatura de  $750^\circ\text{C}$  e submetido a tratamento hidrotermal torna-se precursor na síntese de sodalita.

Os resultados obtidos comprovam que a sodalita pode ser utilizada na síntese zeólitas do tipo: cancrinita + analcima + Al-chabazita, em uma mistura de fases.

As zeólitas obtidas pós calcinação da caulinita a  $900^\circ\text{C}$  e variando o tempo de síntese foram as seguintes: a) analcima + cancrinita; b) analcima + hidroxicancrinita + cancrinita.

Comparando a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados perante solução de cromato na concentração de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  foi verificada a seguinte ordem de adsorção: Rc-glicina 10% (76,8%) > Rc-glicina 5% (70,5%) > Rc-glicina 15% (70%) > Rc (69,88%) > Rc-  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  (67,6%) > MZ1 (67,5%) > MZ2 (65%) > MZ3 (65,5%).

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. **Reciclagens químicas de zeolitas desativadas.** Química Nova, 27 (2), p. 315-319. 2004.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos.** Química Nova, Vol. 25, Nº. 6B, 1145-1154, 2002.

AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, Zeolites.** Amsterdam, v.19, n.5.6, p. 359-365, 1997.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGH, D. C.; JOHNSON C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica.** Editora LTC. Segunda edição. Rio de Janeiro, 961p. 1976.

ARAÚJO, C. S.; SILVA, L. R. D. **Influência da calcinação sobre a remoção de ferro da caulinita e illita e seus efeitos sobre a acidez.** Química Nova, vol.26, no.2. São Paulo. Mar./Apr., 2003.

AZEVEDO, F. A. de; CHASIN, A. A. da M. **Metals Gerenciamento da Toxicidade.** Editora: Ateneu. São Paulo, 554 p. 2003.

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

BARATA, M. S. **Estudo de 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.** Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Tese de mestrado). 164p. 1998.

BOSNAR, S.; ANTONIC, T.; BRONIC, J.; SUBOTIC, B. **Mechanism and kinetics of the growth of zeolite microcrystals. Part 2: Influence of sodium ions concentration in the liquid phase on the growth kinetics of zeolite A microcrystals.** Microporous and Mesoporous Materials, vol. 76, p. 157-165, 2004.

BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves: structure, chemistry, and use.** A Wiley-Interscience publication, 1974.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5a Ed., LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará**. *Cerâmica* 49, 237-244, 2003.

CARNEIRO, B. S. **O caulim duro da região do Rio Capim, Pará – Mineralogia, Geoquímica e Avaliação das propriedades cerâmicas**. 2003, 85 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

CARVALHO, W. A.; JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural Escolécita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. *Quim. Nova*, Vol. 27, N° 5, 734-738, 2004.

CASTRO, E. A. S. **Síntese, caracterização físico-química e aplicação de aluminossilicatos como adsorventes**. 2003, 78 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2003.

CHANDRASEKHAR, S. **Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin**. *Clay Minerals*, vol. 31, 253-261, 1996.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA P. N. **Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms**. *Ceramics International*. Vol. 28, p. 177–186, 2002.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA P. N. **Sintering behaviour of ammonium exchanged low silica zeolites synthesized by two different routes**. *Ceramics International*. Vol. 27, 351-361, 2001a.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA P. N. **Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin**. *Ceramics International*. Vol. 27, 105-114, 2001b.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas**. *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.

COLES, C. A.; YONG, R. N. **Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd.** Applied Clay Science 22, p. 39-45. 2002.

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

FERIS, L. A. **Processo FPS, inovação na remoção de metais pesados em águas poluídas usando rejeitos de carvão e flotação.** XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003.

FERREIRA, A. D.Q. **O impacto do crômio nos sistemas biológicos.** Química Nova. Vol. 25, No. 4, 572-578, 2002.

FLORES, S. M. P.; **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica de sílica de baixa granulometria.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia apresentado ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 191p. 2000.

FOLETTO, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre.** Cerâmica vol.46 no. 300 São Paulo Oct./Nov./Dec. 2000.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** *Quím. Nova*, vol.25, no.6b, p.1081-1085. Dez 2002.

GARDOLINSKI, J. E.; MARTINS FILHO, H. P.; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** Química Nova, vol.26 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2003.

GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; CANTÃO, M. P. **Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia.** Química Nova vol.24 no. 6, 761-767, 2001.

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SILVA, M. S. **Contaminação ambiental por compostos organoestânicos.** Química Nova, vol. 26, No. 5, 708-716, 2003.

GONDIM, A. C. S. L; SILVA, R. D. **Efeito do glutaraldeído na adsorção de extrato proteico da *ipomoea batatas (l) lam* na superfície de uma zeólita analcima.** Cerâmica, vol.51, p. 219-224, 2005.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy**. Mcgraw Hill. New York (International Series in the Earth Planetary Science), p. 596, 1968.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanotubo ao serviço da catálise**. Ed. Fundação Caluostre Gulbenbenkian. Lisboa, 2004.

HIZAL, J.; APAK, R. **Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid**. Journal of Colloid and Interface Science, volume 295, nº 1, p. 1-13, March 2006.

HURST, V. J., PICKERING Jr., S. M. **Origin and classification of coastal plain kaolins, Southeastern USA, and the role of groundwater and microbial action**. Clays and Clay Minerals. v. 45, nº. 2, p. 274-285, 1997.

IKHSAN, J.; JOHNSON, B. B.; WELLS, J. D.; ANGOVE, M. J. **Adsorption of aspartic acid on kaolinite**. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 273, p. 1-5, 2004a.

IKHSAN, J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B.; ANGOVE, M. J. **The effect of acid on the binding of transition metals to kaolinite**. Journal of Colloid and Interface Science, volume 273, p. 6-13, 2004b.

JORDÃO, C. P.; ALVES, N. M.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; ALVAREZ, V. H. **Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em latossolo vermelho-amarelo húmico**. Química Nova, vol. 23, nº1, 2000.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. **Contaminação por crômio de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais**. Química Nova, vol. 22, nº1, 1999.

LACKOVIC, K.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B.; ANGOVE, M. J. **Modeling the Adsorption of Cd (II) onto Kaolinite and Muloorina Illite in the Presence of Citric Acid**. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 22, p. 39-45, 2002.

KLEIN, C. **The Manual of Mineral Science**. New York: John Wiley & Sons, 2002, 646 p.

KOTSCHOUBEY, B.; DUARTE, A. L. S.; TRUCKENBRODT, W. **Cobertura bauxítica e origem do caulim do Morro do Felipe, Baixo Rio Jarí, Estado do Amapá**. Revista Brasileira de Geociências. Vol. 29, 1999.

LIU, B. S.; TANG, D. C.; AU, C. T. **Fabrication of analcime zeolite fibers by hydrothermal synthesis.** *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 86, p. 106–111, 2005.

MADEJOVA, J. **FTIR techniques in clay mineral studies.** *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, p. 1-10, 2003.

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*, v. 53, p. 319-324, 2007.

MAIA, A. A. B.; **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da 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 Jari – Brasil.** Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 2006. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

MATTIGOD, S. V.; PHELAN, P. J. **Adsorption of molybdate anion ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) by sodium-saturated kaolinite.** *Clays and Clay Minerals*. Vol. 32, nº 1, p. 45-48, 1984.

MIGNONI, M. L.; PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B.C. **Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source.** *Applied Clay Science* (2007), doi: 10.1016/j.clay.2007.09.010.

MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C.; **Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado.** *Maringá*, v.25, no. 1, p. 63-69, 2003.

MURAT, M.; AMOKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. **Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth.** *Clay Minerals*, vol. 27, p. 119-130, 1992.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. **Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água.** *Química Nova*, vol.28, no. 5, p.751-755. Out 2005.

PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F. **Síntese da Zeólita Analcima partindo de um caulim natural**. Espaço Química, vol 1 nº 1, 2004.

PHELAN, P. J.; MATTIGOD, S. V. **Adsorption of molybdate anion ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) by sodium-saturated kaolinite**. Clays and Clay Minerals. Vol. 32, nº 1, p. 45-48, 1984.

RAO, S. M.; SRIDHARAN, A. Mechanism of sulfate adsorption by kaolinite. Clays and Clay Minerals. Vol. 32, nº 5, p. 414-148, 1984.

RÍOS C.A., WILLIAMS, C.D. CASTELLANOS O.M. **Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas**. BISTUA Vol. 4 No. 2, p. 60-71, 2006.

ROZIC, M.; CERJEN-STEFANOVIC, S.; KURAJICA, S.; VANCINA, V.; HODZIC, E. **Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites**. Wat. Res. Vol. 34, No. 14, p. 3675-3681, 2000.

SALDANHA, E.; **Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher. São Paulo, 1975.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher. São Paulo, 1992.

SENA, L. F.; LEMOS, V. P.; GUERRA, D. L.; NEVES, R. F. **Aplicabilidade do resíduo de caulim-rio capim na adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$** . Ciência & Tecnologia dos Materiais, vol. 18, nº 3/4, 2006.

SILVA, L. R. D; GARLA, L. C. **Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado**. Química Nova, vol.22, n.2. São Paulo, Mar./Apr., 1999.

SILVA, A. C.; VIDAL, M.; PEREIRA, M. G. **Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim**. Rem: Rev. Esc. Minas vol.54 no. 2. Ouro Preto, Apr./June 2001.

SILVA, C. P. **Geoquímica do ferro na base dos perfis caulínicos da região do Capim NE do Pará**. In: Seminário de Iniciação Científica - UFPA, 2007.

SINGHT, J.; HUANG, P. M.; HAMMER, U.T.; LIAW, W. K. **Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions.** Clays and Clay Minerals. Vol. 44 (1), p. 41- 48. 1996.

SKINNER, B. J. **Recursos minerais da Terra.** São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 140p.

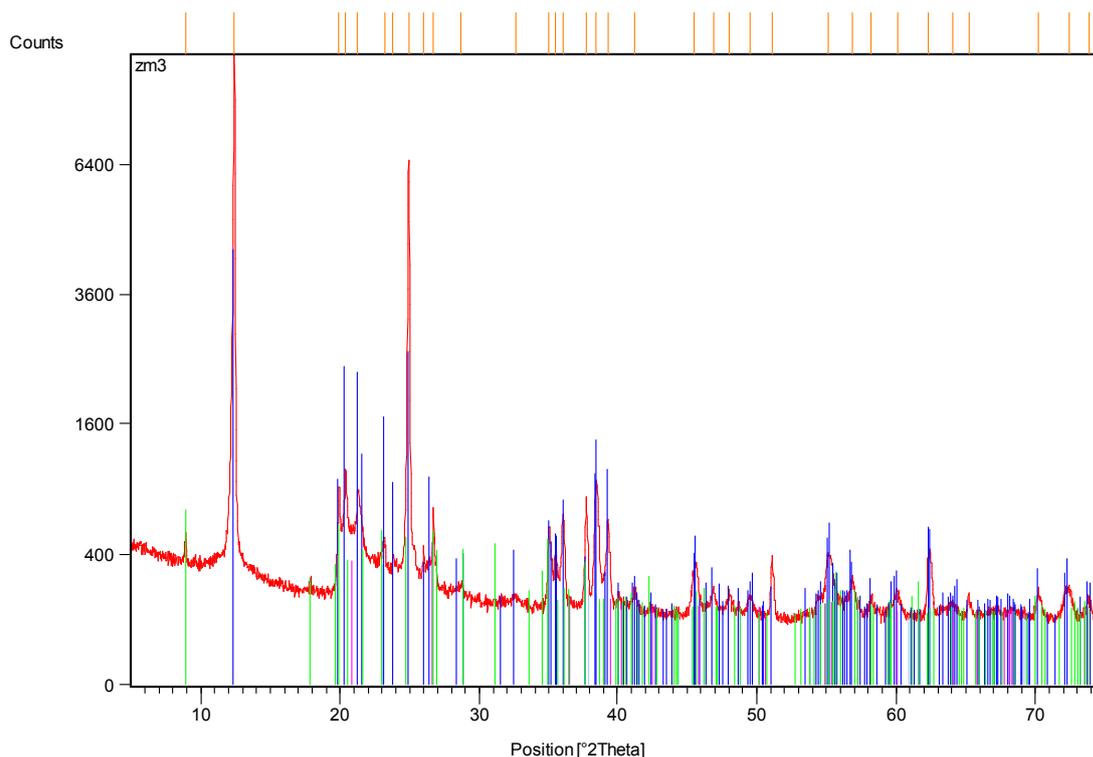
SMART, R. C., ZBIK, M. **Nanonorphology of caolinities: comparactive SEM and AFM studies.** Clays and Clay Minerals. v.46, n.2, p. 153-160, 1998.

WILSON, I. R. **Constituição, avaliação e propriedades cerâmicas de caulins de alta qualidade,** Cerâmica, vol. 41, n. 270, 1995.

ZACHARA, J. M.; COWAN, C. E.; SCHMIDT, R. L.; AINSWORTH, C. C. **Chromate adsorption by kaolinite.** Clays and Cay Minerals. Vol. 36, nº 4, p. 317-326, 1988.

ANEXO A – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DE: REJEITO DE CAULIM DA REGIÃO DO RIO CAPIM, ZEÓLITAS MZ1, MZ2 E MZ3, RESPECTIVAMENTE.

**REJEITO DE CAULIM**



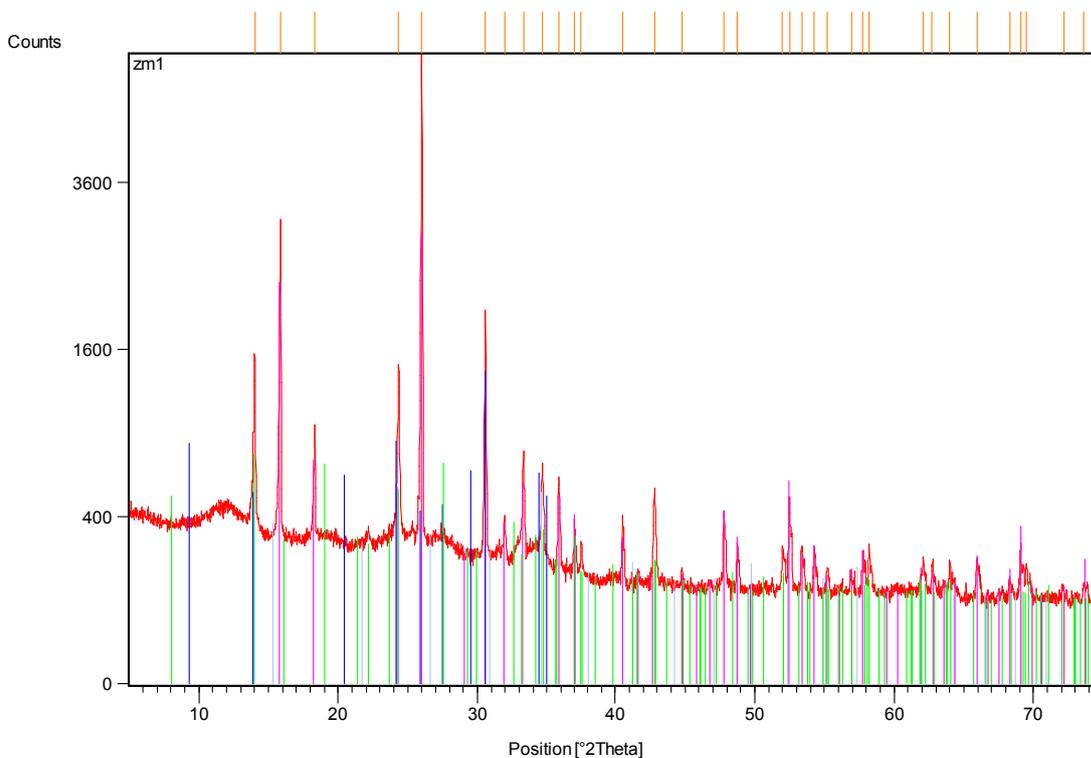
Lista de picos:

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8.9341	191.94	0.0669	9.89829	2.14
12.4363	8984.72	0.1004	7.11761	100.00
19.9187	639.32	0.1171	4.45758	7.12
20.4090	787.36	0.0669	4.35160	8.76
21.2833	547.29	0.1171	4.17477	6.09
23.2071	154.80	0.2007	3.83286	1.72
23.8032	37.84	0.2676	3.73822	0.42
24.9386	6199.15	0.1338	3.57053	69.00
26.0059	155.48	0.1004	3.42637	1.73
26.6992	494.61	0.0502	3.33895	5.51
28.6843	28.71	0.4015	3.11223	0.32
32.5865	28.11	0.4015	2.74791	0.31
35.0249	427.78	0.1004	2.56199	4.76
35.4730	249.94	0.1673	2.53065	2.78
36.0030	529.15	0.1171	2.49460	5.89
37.7453	660.88	0.0669	2.38337	7.36

38.4875	782.63	0.2676	2.33910	8.71
39.2971	481.91	0.1171	2.29275	5.36
41.2546	61.12	0.2676	2.18837	0.68
45.5259	228.05	0.3680	1.99250	2.54
46.8825	79.88	0.2676	1.93796	0.89
48.0335	54.33	0.2676	1.89418	0.60
49.5515	57.45	0.3346	1.83965	0.64
51.0900	286.16	0.0836	1.78780	3.18
55.0890	232.45	0.2342	1.66712	2.59
56.8867	101.81	0.2676	1.61863	1.13
58.1817	48.96	0.2676	1.58565	0.54
60.0887	72.71	0.4015	1.53981	0.81
62.3315	325.21	0.1171	1.48969	3.62
64.0656	24.95	0.5353	1.45349	0.28
65.1942	71.37	0.1338	1.43103	0.79
70.2209	80.94	0.3346	1.34040	0.90
72.4211	108.58	0.5353	1.30500	1.21
73.8120	46.46	0.4080	1.28276	0.52

Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
01-089-6538	51	Kaolinite	0.000	0.427	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
01-085-0796	30	Quartz	0.000	0.023	$\text{SiO}_2$
01-082-1852	26	Muscovite 3\ITTRG Si-rich	0.000	0.038	$(\text{K}_{0.93}\text{Na}_{0.03})(\text{Al}_{11.54}\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.21}\text{Ti}_{0.04})(\text{Si}_{3.34}\text{Al}_{0.66})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

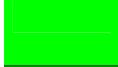
## ZEÓLITA MZI



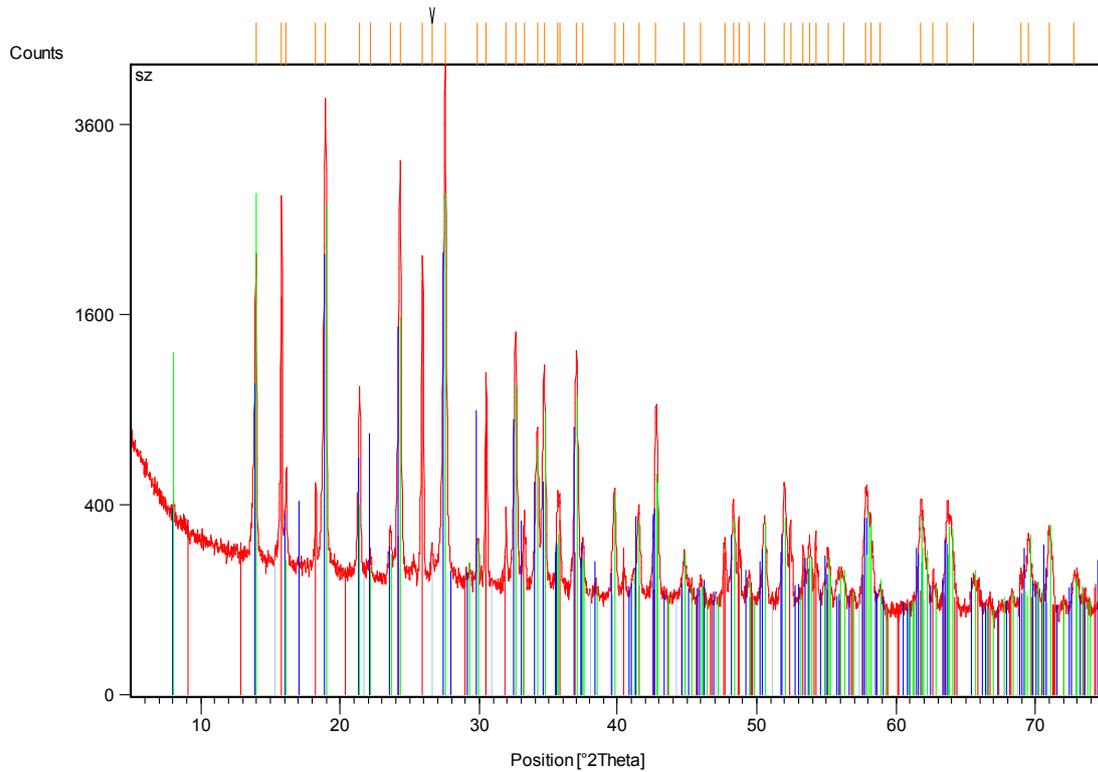
### Lista de Picos:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
14.0294	1220.28	0.0836	6.31274	22.65
15.8734	2761.44	0.0669	5.58331	51.26
18.3325	670.62	0.0669	4.83954	12.45
24.3557	1146.00	0.1171	3.65465	21.28
25.9986	5386.60	0.1004	3.42731	100.00
30.5722	1754.18	0.0836	2.92421	32.57
31.9714	169.28	0.0669	2.79937	3.14
33.3027	530.68	0.0836	2.69043	9.85
34.6617	477.89	0.0836	2.58800	8.87
35.8473	416.26	0.0669	2.50508	7.73
37.0459	207.60	0.0669	2.42674	3.85
37.5303	99.19	0.1171	2.39653	1.84
40.5190	254.59	0.0669	2.22639	4.73
42.7819	393.70	0.0836	2.11372	7.31
44.7986	49.85	0.2007	2.02314	0.93
47.7780	291.04	0.0836	1.90371	5.40
48.7360	130.51	0.1338	1.86850	2.42
52.0002	132.14	0.1673	1.75863	2.45
52.4825	359.50	0.0836	1.74360	6.67
53.3611	131.33	0.1004	1.71695	2.44

54.2763	140.59	0.1338	1.69014	2.61
55.2400	60.59	0.2007	1.66292	1.12
56.9024	47.62	0.3346	1.61822	0.88
57.7432	128.50	0.1338	1.59664	2.39
58.2124	145.53	0.0836	1.58489	2.70
62.0893	107.56	0.1004	1.49492	2.00
62.7385	89.20	0.1338	1.48100	1.66
63.9773	84.31	0.1004	1.45528	1.57
65.9215	118.66	0.1673	1.41700	2.20
68.2826	54.01	0.1338	1.37364	1.00
69.0829	167.27	0.1004	1.35967	3.11
69.5032	84.07	0.1004	1.35247	1.56
72.1653	29.47	0.4015	1.30900	0.55
73.6329	40.91	0.4080	1.28543	0.76

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
	01-072-0445	74	Analcime	0.000	0.461	Na ( Al Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) ( H <sub>2</sub> O )
	00-047-0356	13	Al-chabazite	0.000	0.204	Na <sub>39.8</sub> Al <sub>70.4</sub> Si <sub>41.2</sub> O <sub>207.9</sub>
	01-078-2494	23	Cancrinite, syn	0.000	0.072	Na <sub>8</sub> ( Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ) ( O H ) <sub>2.04</sub> ( H <sub>2</sub> O ) <sub>2.66</sub>

## ZEÓLITA MZ2



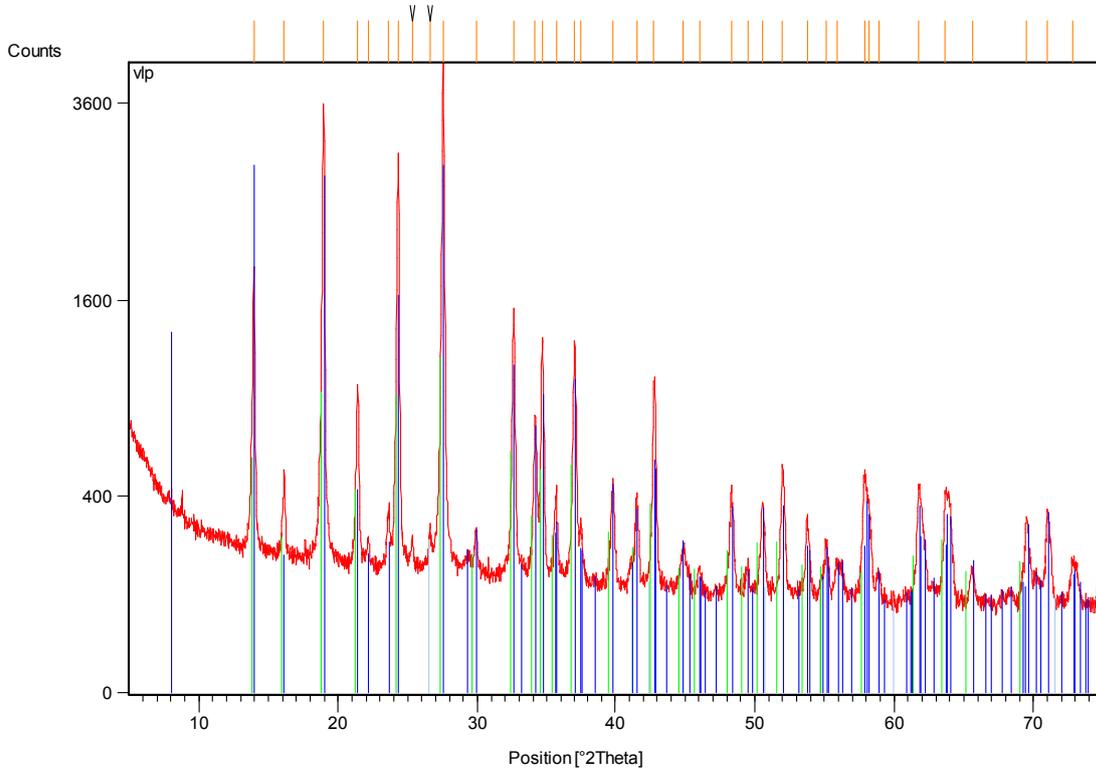
### Lista de Picos:

Pos. [ $^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
13.9816	1921.27	0.0836	6.33422	45.03
15.8207	2555.01	0.0669	5.60178	59.88
16.1516	365.99	0.1004	5.48775	8.58
18.2679	306.32	0.0669	4.85651	7.18
18.9738	3650.89	0.1171	4.67739	85.56
21.4116	899.80	0.1171	4.15003	21.09
22.1574	69.80	0.2676	4.01202	1.64
23.6262	139.69	0.1673	3.76581	3.27
24.3156	2985.83	0.1506	3.66059	69.98
25.9329	1973.51	0.1171	3.43584	46.25
26.6145	67.95	0.1338	3.34938	1.59
27.5440	4266.87	0.1673	3.23844	100.00
29.8788	120.71	0.1673	2.99048	2.83
30.4926	1011.68	0.0836	2.93166	23.71
31.9176	249.06	0.0669	2.80396	5.84
32.6108	1323.24	0.1506	2.74592	31.01
33.2368	227.66	0.0502	2.69562	5.34
34.1755	624.60	0.1673	2.62370	14.64
34.6510	1068.14	0.1506	2.58878	25.03
35.6087	274.13	0.1224	2.51923	6.42
35.7682	261.80	0.0836	2.51044	6.14

37.0635	1193.33	0.1506	2.42563	27.97
37.5240	129.80	0.1338	2.39691	3.04
39.7834	350.22	0.1004	2.26584	8.21
40.4385	86.41	0.1338	2.23064	2.03
41.5353	259.16	0.2007	2.17423	6.07
42.7348	770.56	0.1338	2.11594	18.06
44.8051	112.04	0.2007	2.02286	2.63
45.9706	42.92	0.2007	1.97426	1.01
47.6719	148.07	0.1673	1.90770	3.47
48.2997	294.36	0.2342	1.88436	6.90
48.7047	248.22	0.0612	1.86808	5.82
49.4583	56.52	0.2007	1.84290	1.32
50.5155	234.74	0.2676	1.80678	5.50
51.9702	408.11	0.2342	1.75958	9.56
52.4014	236.21	0.0669	1.74611	5.54
53.3239	131.51	0.0669	1.71806	3.08
53.7693	165.13	0.2007	1.70488	3.87
54.2274	187.12	0.0669	1.69155	4.39
55.1095	132.35	0.1673	1.66655	3.10
56.2142	53.43	0.3346	1.63639	1.25
57.8465	357.15	0.2007	1.59404	8.37
58.2243	180.54	0.2007	1.58459	4.23
58.8481	35.96	0.2676	1.56927	0.84
61.7661	310.22	0.2007	1.50196	7.27
62.6527	66.19	0.1004	1.48282	1.55
63.6696	289.16	0.2007	1.46157	6.78
65.5081	58.54	0.2007	1.42493	1.37
68.9403	71.58	0.1004	1.36214	1.68
69.4946	190.53	0.1673	1.35262	4.47
70.9568	207.25	0.1673	1.32829	4.86
72.7577	69.03	0.3264	1.29872	1.62

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
	01-089-6324	63	Analcime, syn	$\text{Na}_{0.931} (\text{Al Si}_2 \text{O}_6) (\text{H}_2 \text{O})$
	01-088-1931	44	Hydroxylcancrinite	$\text{Na}_8 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) (\text{OH})_{1.4} (\text{CO}_3)_{.3} (\text{H}_2 \text{O})_{6.35}$
	01-078-2494	57	Cancrinite, syn	$\text{Na}_8 (\text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}) (\text{OH})_{2.04} (\text{H}_2 \text{O})_{2.66}$

## ZEÓLITA MZ3



### Lista de Picos:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
13.9804	1653.74	0.1171	6.33473	42.12
16.1308	326.78	0.1171	5.49480	8.32
18.9791	3342.56	0.1338	4.67608	85.13
21.4026	785.14	0.1338	4.15176	20.00
22.1866	72.90	0.1338	4.00679	1.86
23.6360	158.48	0.2007	3.76428	4.04
24.3301	2814.15	0.1673	3.65843	71.67
25.3217	55.11	0.2007	3.51738	1.40
26.6012	100.78	0.1338	3.35103	2.57
27.5596	3926.39	0.1840	3.23663	100.00
29.9043	117.97	0.1673	2.98799	3.00
32.6041	1276.08	0.1673	2.74647	32.50
34.1373	636.69	0.1004	2.62655	16.22
34.6749	1107.48	0.1171	2.58705	28.21
35.6757	291.31	0.1338	2.51674	7.42
37.0516	1143.31	0.1338	2.42638	29.12
37.5417	157.28	0.1338	2.39582	4.01
39.8056	340.92	0.2007	2.26463	8.68
41.5349	284.54	0.1673	2.17425	7.25
42.7512	889.03	0.1338	2.11517	22.64

44.8562	101.18	0.2676	2.02068	2.58
46.0332	47.87	0.2676	1.97172	1.22
48.3201	318.92	0.2342	1.88361	8.12
49.5408	34.20	0.2342	1.84002	0.87
50.5531	258.41	0.2342	1.80552	6.58
51.9585	428.37	0.1004	1.75995	10.91
53.7472	207.43	0.2342	1.70552	5.28
55.1293	121.59	0.1673	1.66599	3.10
55.8883	72.36	0.2676	1.64516	1.84
57.8504	383.47	0.2007	1.59394	9.77
58.2250	251.47	0.2007	1.58458	6.40
58.8965	53.51	0.2007	1.56810	1.36
61.7745	330.91	0.2676	1.50178	8.43
63.6829	314.35	0.1673	1.46130	8.01
65.5880	72.93	0.3346	1.42339	1.86
69.4942	210.98	0.2007	1.35263	5.37
71.0267	236.50	0.2007	1.32716	6.02
72.7888	90.07	0.3264	1.29824	2.29

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
	00-028-1036	28	Analcima	0.000	0.238	Na <sub>14</sub> Al <sub>12</sub> Si <sub>13</sub> O <sub>51</sub> !6 H <sub>2</sub> O
	01-078-2494	64	Cancrinite, syn	0.000	0.652	Na <sub>8</sub> ( Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ) (OH) <sub>2.04</sub> ( H <sub>2</sub> O ) <sub>2.66</sub>