

**SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUO DE
CAULIM: PRODUÇÃO DE LEITO ADSORVENTE APLICADO A
ADSORÇÃO DE ÍON AMÔNIO e COBRE**

Alice dos Prazeres Pinheiro

Belém-PA
Novembro de 2021

**SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUO DE
CAULIM: PRODUÇÃO DE LEITO ADSORVENTE APLICADO A
ADSORÇÃO DE ÍON AMÔNIO e COBRE**

Alice dos Prazeres Pinheiro

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

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Co-orientador: Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

Belém

Novembro de 2021

"SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUO DE CAULIM: PRODUTO DE LEITO ADSORVENTE APLICADO A ADSORÇÃO DE ÍONS AMÔNIO E COBRE"

Alice dos Prazeres Pinheiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZONIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof. *f.* Jose Antonio da Silva Souza
(Orientador - PRODERNA/UFPA)

Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior
(Policia Técnico - Co-Orientador)

G. B. Jr., S. /4

Prof. *Dr.* *n&i* *Negrão* Macedo
(Membro interno - PRODERNA/UFPA)

f. w. A. B. M. UAI

Profa. Dra. Ana Aures Barreto Maia
(Membro Externo ao programa - PPGPATRI/UFPA)

Profa. Dra. Maria Lucia Pereira Antunes
(Membro Externo à Instituição - UNESP/ICT - Sorocaba)

Prof. Dr. Alan Cavalcanti da Cunha
(Membro Externo à Instituição - UNIFAP)

Belem, PA - Brasil
Novembro de 2021

Dados Informacionais de Catalogação em Pública (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Fical, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D722s dos Prazeres Pinheiro, Alice.
SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE
CAULIM DURO: PRODUTOS QUE LEITAM ADSORVENTE
APLICADO A ADSORÇÃO DE ION AMÔNIO / Alice dos
Prazeres Pinheiro. - 2021.
210 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jose Antonio da Silva Souza
Coorientador(a): Prof. Dr. Carlos Augusto Ferreira da Rocha
Junior

Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Para, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belem, 2021.

I. Caulim, zeólita, adsorção, configuração, mecânica. I.
Titulo.

COD 621.4838

Dedico este trabalho a Marina Pinheiro, por seu amor doce, puro e inocente, além da leveza que traz para os meus dias.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e inspiração.

Ao professor José Antonio Souza pela orientação, confiança e apoio.

Ao Dr. Eng. Carlos Augusto Rocha pela orientação e apoio, que foram de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho.

A coordenação do PRODERNA por meio do Prof. Eduardo Magalhães Braga pelo apoio prestado.

A CAPES, pela concessão de bolsa de estudo, que viabilizou o desenvolvimento deste estudo.

A Marina Pinheiro por sua compreensão em minha ausência, apoio e incentivo durante os momentos de desânimo e todo amor e carinho tão gentilmente fornecidos a mim.

A Darllan Pinheiro pela ajuda, contribuição acadêmica e pessoal.

A Luís Pinheiro (*in memoriam*) pelo carinho, exemplo de vida e generosidade.

A Ana Pinheiro pelo apoio, amparo e amor.

A Família Pinheiro, pelo amor, carinho, proteção e auxílio em diversos momentos.

A Família Lamps, pela amizade, incentivo e inúmeras horas de descontração e animação.

A Igor Alexandre Barreto, pelas inúmeras horas de compartilhamento de conhecimento e informação acadêmica e incentivo pessoal que foram de grande valor.

Aos amigos e todos aqueles que de forma direta e indireta contribuíram para desenvolvimento deste trabalho.

Aos laboratórios do Instituto de Geociências, Labnano e laboratório de metalografia do IFPA.

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

**SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE RESÍDUO DE CAULIM:
PRODUÇÃO DE LEITO ADSORVENTE APLICADO A ADSORÇÃO DE ÍON
AMÔNIO**

Alice dos Prazeres Pinheiro

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

O desenvolvimento de novas tecnologias possibilitou e criou novas formas de utilização do caulim, além das já conhecidas aplicações. Uma dessas conhecidas utilizações é o uso como material de partida da síntese zeolítica, um tipo de caulim com grande potencial para essa finalidade é o chamado caulim duro. Devido o baixo grau estrutural cristalino, o caulim duro é naturalmente mais reativo para síntese zeolítica. Dispondo dessa condição, o estudo em questão visa recorrer a essa condição e avaliar a possibilidade de síntese e reprodutibilidade da síntese de zeólita empregando o caulim in natura, sem tratamentos térmicos ou químicos prévios e consecutivas trocas catiônicas cálcicas e líticas. A conformação do produto zeolítico sintetizado em vários formatos para posterior aplicação como produto adsorvente em coluna de leito fixo, também desenvolvida no estudo para adsorção de íon amônio. A difratometria de raio X do produto zeolítico indicou presença de picos cristalinos de zeólita A, sodalita e anatásio. As imagens de microscopia eletrônica apresentaram morfologia análoga a novelos de lã, característica da sodalita. A capacidade de adsorção obtida dos experimentos realizados na coluna de leito fixo desenvolvida no estudo, indicaram bons resultados com potenciais otimizações do sistema de adsorção em diferentes concentrações e íons.

Palavras-chave: Zeólita sodalita, Dissolução, Caulim in natura, Adsorção, Amônio, Coluna de leito fixo, Conformação.

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

**SÍNTESE DE PRODUTO ZEOLÍTICO A PARTIR DE CAULIM DURO:
PRODUÇÃO DE LEITO ADSORVENTE APLICADO A ADSORÇÃO DE ÍON
AMÔNIO**

Alice dos Prazeres Pinheiro

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

The development of new technologies has enabled and created new ways of using kaolin, besides the already known applications. One of these known uses is the use as starting material for zeolitic synthesis, a type of kaolin with great potential for this purpose is called hard kaolin. Due to the low crystalline structural degree, the hard kaolin is naturally more reactive for zeolitic synthesis. Having this condition available, the study in question aims to resort to this condition and evaluate the possibility of synthesis and reproducibility of the synthesis of zeolite using kaolin in natura, without previous thermal or chemical treatments and consecutive cationic calcium and lithium exchange. The conformation of the synthesized zeolitic product in various formats for subsequent application as an adsorbent product in a fixed bed column, also developed in the study for the adsorption of ammonium ion and subsequent desorption, with the intention of investigating the potential of the conformed product as a slow release fertilizer for agricultural purposes. X-ray diffractometry of the zeolitic product indicated the presence of crystalline peaks of zeolite A, sodalite and anatase. The electronic microscopy images presented a morphology analogous to wool balloons, characteristic of sodalite. The adsorption capacity obtained from the experiments performed in the fixed bed column developed in the study indicated good results with potential optimization of the adsorption system at different concentrations and ions.

Keywords: Zeolite sodalite, Dissolution, Hard kaolin in natura, Adsorption, Ammonium, Fixed bed column, Conformation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS.....	14
NOMENCLATURAS.....	15
PSD – particle size distribution.....	15
V – volume.....	15
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Caulim.....	3
3.1.1 Caulim duro.....	5
3.2 Zeólitas.....	6
3.2.1 Zeólita sodalita.....	7
3.3 Conformação mecânica de material zeolítico.....	8
3.4 Fertilizantes de liberação lenta.....	10
3.5 Adsorção.....	11
3.5.1 Equilíbrio de adsorção.....	12
3.6 Processos de separação por adsorção.....	12
3.7 Adsorção de íon amônio.....	13
3.8 Adsorção em leito fixo.....	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1 Materiais.....	16
4.2 Difração de raio X (DRX).....	17
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
4.4 Análise de caracterização química (Espectrometria de fluorescência de Raios X).....	18
4.5 Análises termogravimétricas (TG) e calorimétrica diferencial por varredura (DSC).....	18

4.6	Análise de FTIR.....	18
4.7	Análise de íon amônio pelo método de Nessler.....	18
4.8	Síntese de material zeolítico.....	19
4.9	Troca iônica (Ca ⁺² , Li ⁺).....	20
4.10	Desenvolvimento do molde para conformação mecânica.....	21
4.11	Conformação mecânica dos produtos zeolíticos.....	22
4.12	Construção do protótipo de coluna de leito fixo para adsorção.....	23
4.13	Perda de carga total no sistema.....	24
4.14	Determinação de porosidade, massa específica e absorção aparente dos corpos compactados.....	27
4.15	Adsorção de íon amônio através de produto zeolítico.....	28
4.16	Adsorção de íon cobre com o produto zeolítico sintetizado.....	29
4.17	Cinética de adsorção.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1	Difração de raio X do caulim duro e beneficiado.....	31
5.2	Metacaulim.....	32
5.3	Difração de raio X da argila de beira de rio.....	33
5.4	Difração de raio X dos produtos das sínteses zeolíticas.....	34
5.5	Difração de raio X das trocas iônicas.....	38
5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do caulim duro.....	40
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura do produto zeolítico sintetizado.....	41
5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura do produto das trocas iônicas.....	44
5.9	Composição química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) do caulim duro e de enchimento.....	45
5.10	Composição química da argila de beira de rio.....	46
5.11	Análise térmica.....	47
5.12	Análise de FT-IR.....	49
5.13	Conformação dos produtos zeolíticos.....	50
5.14	Determinação de absorção, porosidade e massa específica aparente.....	52
5.15	Determinação de perda de carga no sistema de adsorção.....	52

5.17 Estudo de adsorção.....	53
5.17.1 Efeito da concentração inicial de íon amônio em solução.....	53
5.17.2 Avaliação da troca iônica e seus efeitos da capacidade de adsorção.....	56
5.17.3 Estudo da cinética de adsorção (banho finito): avaliação de adsorção de íon Cu^{2+}	58
5.17.4. Avaliação dos efeitos da capacidade de adsorção em leito fixo.....	60
6 CONCLUSÃO.....	62
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICE A.....	86
ANPÊNDICE B.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Representação da estrutura cristalina da caulinita; (b) Representação da célula unitária da caulinita. Fonte: Rocha Junior (2015), adaptado de Santos (1989).....	5
Figura 2 - Estratigrafia da jazida (PPSA). Diferenciação por granulometria e quantidade de quartzo. Fonte: Criscuolo, 2008.....	6
Figura 3 - Zeólita do tipo sodalita. Fonte: Adaptado de Freitas et al. 2011.....	8
Figura 4 - Representação esquemática do reator de síntese zeolítica.....	20
Figura 5 – (a) Molde Meio poroso 1; (b) Molde Meio Poroso 2; (c) Molde Meio Poroso 3.....	22
Figura 6 – Fluxograma do processo de conformação.....	23
Figura 7- Representação do protótipo da coluna de adsorção.....	24
Figura 8- Difratomogramas referente ao (a) caulim duro e (b) caulim de enchimento.....	32
Figura 9- Difratomogramas do metacaulim (a) ferruginoso e (b) beneficiado.....	33
Figura 10- Difratograma referente à argila de beira de rio.....	33
Figura 11- Difratomogramas referente às sínteses (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4.....	37
Figura 12– Difratomogramas das sínteses (a) S5, (b) S6, (c) S7 e (d) S8.....	38
Figura 13- Difratograma referente à troca iônica cálcica.....	39
Figura 14- Difratograma referente ao deslocamento dos picos da troca iônica cálcica .	39
Figura 15- Difratograma referente à troca iônica lítica.....	40
Figura 16- Difratograma referente ao deslocamento dos picos da troca iônica lítica.....	40
Figura 17- (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica relativa ao caulim duro.....	41
Figura 18- Imagens de MEV referentes ao produto zeolítico (a) S1 e (b) S2.....	43
Figura 19 – Imagem de MEV da síntese S3.....	44
Figura 20- (a) e (b) Imagens de MEV alusivas à troca iônica cálcica.....	45
Figura 21- (a) e (b) Imagens de MEV alusivas à troca iônica lítica.....	45
Figura 22- Análise térmica dos produtos zeolíticos (a) S1, (b) S2, (c) S3.....	48
Figura 23– Análises térmicas das sínteses (a) S5 e (b) S7.....	49
Figura 24– Análise de FTIR das zeólitas produzidas.....	50
Figura 25- (a) e (b) Conformação dos modelos de Meio Poroso 1 após a calcinação....	51
Figura 26- (a) e (b) Conformação dos modelos de meio Poroso 2 após a calcinação.....	51
Figura 27- (a) e (b) Conformação do modelo de Meio Poroso 3 após a calcinação.....	52
Figura 28– Comparativo de capacidade de adsorção em diferentes concentrações iniciais	54

Figura 29– Modelo cinético para as concentrações de (a) 80 e (b) 300 ppm.....	55
Figura 30- Modelo cinético para as concentrações de 500 ppm.....	55
Figura 31- capacidade de adsorção de NH ₄ ⁺ obtido da sodalita lítica em pó.....	56
Figura 32 - - Modelo cinético de melhor ajuste aos dados experimentais: a) cálcica; b) lítica; c) sódica. C _{inicial} = 300 ppm.....	58
Figura 33- Capacidade de adsorção de Cu ²⁺ em sodalita sódica em pó (C _{inicial} = 150 e 300 ppm.....	59
Figura 34 - Modelo de pseudosegunda ordem. Adsorção de íon Cu ²⁺ C _{inicial} = 300 ppm.....	59
Figura 35– Capacidade de adsorção do Meio Poroso 1.....	60
Figura 36– Capacidade de adsorção do Meio Poroso 2.....	61
Figura 37 – Capacidade de adsorção de íon cobre em leito fixo.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Razões molares utilizadas nas sínteses S1,S2, S5 e S6.....	19
Tabela 2– Razões molares utilizadas nas sínteses S3,S4, S7 e S8.....	20
Tabela 3– temperaturas máximas e mínimas das sínteses.....	20
Tabela 4 – Descrição dos modelos desenvolvidos.....	21
Tabela 5– Componentes da coluna de adsorção.....	24
Tabela 6– Equações utilizadas para cálculo de perda de carga.....	24
Tabela 7- Rugosidade absoluta de tubulações industriais.....	26
Tabela 8- Perda de carga localizada.....	26
Tabela 9 - Coeficiente de perda de carga de acessórios.....	26
Tabela 10– Equações para cálculo de porosidade, absorção e massa específica aparente	27
Tabela 11- Composição química por FRX do caulim duro.....	46
Tabela 12– Composição química do caulim de enchimento.....	46
Tabela 13- Composição química por FRX da argila.....	47
Tabela 14- Resultados de absorção, porosidade e massa específica aparente.....	52
Tabela 15- Resultados calculados da perda de carga do sistema de adsorção.....	53
Tabela 16– parâmetros dos modelos cinéticos.....	56
Tabela 17– Parâmetros dos modelos cinéticos.....	58
Tabela 18- Parâmetros dos modelos cinéticos.....	60

NOMENCLATURAS

PSD – particle size distribution

μm – micrômetros

q – conc. sol. Adsorvente

C_p – conc. final de soluto no adsorvente

C_0 – conc. inicial

V – volume

m – massa

Nm – nanômetros

DBO – demanda bioquímica de oxigênio

S1 – síntese 1

S2 – síntese 2

S3 – síntese 3

S4 – síntese 4

min - minuto

L - litro

$^{\circ}\text{C}$ – graus Celcius

g - grama

rpm – rotação por minuto

kN – kilo Newton

Zeo - Zeólita

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o anuário estadual mineral, apresentado por Brasil (2017), apenas no ano de 2016 foram beneficiados mais de 1,5 milhões de toneladas de caulim gerando uma receita de aproximadamente, 680 milhões de reais em receita total. Tais valores revelam a importância da produção mineral do caulim ao estado do Pará.

Nesse contexto, além da produção e aplicação tradicional desse caulim, outras utilizações vêm sendo desenvolvidas, como na aplicação em cerâmica avançada, fertilizantes na agricultura, indústria de cosméticos, dentre outros. No entanto, nem todos os tipos de caulins envolvidos na etapa de beneficiamento são utilizados de uma forma que venha a agregar mais valor a este material.

Um exemplo deste caulim pouco aproveitado é o chamado caulim duro, que devido a sua localização, no topo da mina, acaba sofrendo com mais intensidade ações de intemperismo. Apresenta características desfavoráveis para indústria, como baixo grau de cristalinidade e alta coesão, levam a uma conseqüente devolução à mina após a extração do caulim macio. No entanto, estas particularidades podem ser favoráveis para que este mineral seja utilizado como material de partida no desenvolvimento de novos materiais, tal como na síntese de matérias zeolíticas.

Além das características químicas semelhantes, a disponibilidade do *flint* o torna muito atrativo para o desenvolvimento de estudos para obtenção de várias fases zeolíticas. Dentre as inúmeras particularidades das zeólitas, algumas bastante conhecidas, como as elevadas capacidades de adsorção de vapor d'água e troca catiônica, permitem que estas possam ser utilizadas como fertilizantes de liberação lenta na agricultura.

Tendo isso em vista, este estudo buscou desenvolver uma coluna de adsorção, cujo adsorvente utilizado foi um produto zeolítico conformado mecanicamente em diferentes formatos e composições, visando obter uma melhor composição (arranjo) para adsorver íon amônio e posteriormente emprega-lo como um fertilizante de liberação lenta.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólita a partir do calor de reação sem tratamentos térmicos ou químicos prévios para aumento de reatividade. Conformatar mecanicamente o produto da síntese e aplica-lo como meio adsorvente em coluna de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar zeólita a partir de caulim duro *in natura* fazendo uso do calor de dissociação liberado da reação de síntese zeolítica em meio alcalino;
- Realizar troca catiônica na zeólita, a fim de potencializar os resultados de capacidade de adsorção do íon amônio;
- Desenvolver variados tipos de conformações mecânicas com a intenção de avaliar a configuração mais adequada para adsorção;
- Elaborar um protótipo de uma coluna de leito fixo para adsorção de fluido líquido;
- Avaliar as melhores condições de operação da coluna de adsorção;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Caulim

Constituído principalmente por caulinita entre outros como a haloisita, um silicato de alumínio hidratado, caulim pode ser uma designação para a rocha proveniente de alterações minerais de origem residual, de rochas feldspáticas, de depósitos primários ou de depósitos do tipo sedimentares, recorrentes a, por exemplo, regiões como o Pará, Amapá e Amazonas (CETEM, 2008; SANTOS, 2010).

Estes depósitos sedimentares são característicos de caulins oriundos de depósitos secundários e são produzidos basicamente por meio de processos de erosão, transporte e deposição de caulinitas já formadas; desenvolvimento de caulinitas durante o processo de transporte e deposição e ainda pela combinação destes processos. Tal depósito representa as jazidas com maiores interesses econômicos, comuns na região do Rio Capim, característicos por apresentarem uma granulometria mais fina dos argilominerais (SABEDOT, 1997; CETEM, 2008; CRISCUOLO, 2008).

A estrutura do argilomineral caulinita é composta de folhas de silicato (Si_2O_5), ligadas a camadas de óxido/hidróxido de alumínio [$\text{Al}_2(\text{OH})_4$], chamadas de camadas de gibsita. As camadas de silicato e gibsita são firmemente ligadas, com ligações fracas existentes somente nas camadas pares, adjacentes. As ligações fracas existentes causam a clivagem e a baixa dureza deste mineral. Apresenta fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e cristalografia triclinica (BECKER, 2014). De empilhamento regular de camadas 1:1, (tetraédrica:octaédrica), (SOUZA SANTOS, 1989).

Na folha octaédrica só 2/3 das posições catiônicas coordenadas estão preenchidas por Al, por esse motivo chamar-se dioctaédrica ao subgrupo do caulim. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo *c*. A difração de raios-x revela que o espaçamento basal indicado por (001) entre estas camadas é de 7,15 Å. Sendo que em média, em um cristal de caulinita pode ser encontrado entre 40 a 50 camadas estruturais. A ligação entre estas camadas adjacentes é feita por ligações de hidrogênio entre átomos O^{2-} e grupos de OH^- de planos atômicos justapostos. A energia entre as camadas é variável dentro do grupo do caulim, porém, para todas as espécies, entre 500

°C todos os OH são eliminados (GOMES, 1986; SOUZA SANTOS, 1989; ROCHA JUNIOR, 2015).

Na caulinita do tipo bem cristalizada, isto é, com ordem no eixo *b*, os ângulos permitem uma sequência de empilhamento regular ao longo deste eixo, entretanto, com um deslocamento ao longo do eixo *a*. Análises de microscopia eletrônica de caulinita bem cristalizada mostra que esta é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal. Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias encontra-se caulinita com uma estrutura apresentando um deslocamento ao acaso das camadas paralelamente ao eixo *b*. Sendo este tipo de caulinita chamada de mal cristalizada mais adequadamente com desordem ao longo do eixo *b*. Nas partículas deste tipo de caulinita, o perfil hexagonal geralmente é menos evidente, no entanto, podem possuir placas menores e mais finas, por vezes, tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (SOUZA SANTOS, 1989; ROCHA JUNIOR, 2015).

Caulim também é uma denominação para o produto gerado pelo beneficiamento do mineral, por comumente apresentar-se como um composto na cor branca, boa capacidade de cobertura, maciez, baixas abrasividade e condutividades térmicas e elétricas, além disso, é inerte quimicamente (BERTOLINO *et al.* 2010; PANDA *et al.* 2010). Por apresentar tais características é amplamente empregado na indústria de papel, possuindo aplicação também na fabricação de catalizadores, pozolanas, tintas, matérias refratários, farmacêuticos, dentre outros.

Tal funcionalidade no aproveitamento deste material gerou em 2015, segundo Brasil (2016), a produção mundial total de aproximadamente 36 milhões de toneladas de caulim. No Brasil, o estado do Pará representou cerca de 92,5 % na produção interna total de caulim beneficiado, sendo as maiores produtoras da região a CADAM (Caulim da Amazônia S/A) e IMERYS (Imerys Rio Capim Caulim S/A-IRCC).

A Figura 1 demonstram a estrutura cristalina e célula unitária da caulinita, respectivamente.

Figura 1 - (a) Representação da estrutura cristalina da caulinita; (b) Representação da célula unitária da caulinita. Fonte: Rocha Junior (2015), adaptado de Santos (1989).

3.1.1 Caulim duro

O caulim duro apresenta essa nomenclatura devido a sua alta coesão, possuindo uma granulometria muito fina, em uma forma de partícula menos alongada. Devido à baixa alvura e ao teor de óxido de titânio, esta camada é classificada como estéril atualmente. De granulometria fina, a distribuição do tamanho de partícula (*PSD- Particle Size Distribution*) demonstra que cerca de 75 % das partículas são menores que 2 µm e uma forma de partícula menos alongada (CONCEIÇÃO 2006; CORREIA 2008; CRISCUOLO, 2008; TEIXEIRA, 2015).

O caulim duro apresenta uma aparência mosqueada com coloração alterando de vermelho, branco a amarelo, de acordo com o grau de impregnação de óxidos e hidróxidos de ferro e titânio. Canais verticais preenchidos por material arenoso e níveis arenosos no topo. Apresenta concreções e revestimentos ferruginosos de cor vermelho-amarelado em fissuras. Ocorre na parte superior do perfil estratigráfico, como mostra a Figura 2, em contato abrupto com a argila caulinítica. O contato é brusco entre as argilas de cobertura. O caulim duro é parcialmente aproveitado em virtude de sua característica granulométrica (CONCEIÇÃO 2006; CORREIA 2008; CRISCUOLO, 2008; TEIXEIRA, 2015).

Essa composição gera concreções e revestimentos ferruginosos, provocando alta coesão no material, por este motivo, o beneficiamento requer uma grande quantidade de reagentes químicos e energia, uma vez que necessita de agitação mecânica para uma

dispersão satisfatória (CONCEIÇÃO 2006; CORREIA 2008; CRISCUOLO, 2008; TEIXEIRA, 2015).

Figura 2 - Estratigrafia da jazida (PPSA). Diferenciação por granulometria e quantidade de quartzo. Fonte: Criscuolo, 2008

3.2 Zeólitas

De acordo com Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission of New Minerals and Mineral Names (1997), zeólita é uma estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros ligados entre si por átomos de oxigênio e envolvendo um cátion compensador, normalmente um metal alcalino ou alcalino terroso. Normalmente são constituídas por alumínio e silício, no entanto, vários tipos de zeólitas já foram identificadas levando em consideração outros quesitos, além da razão Si:Al, como as diferentes simetrias dos grupos espaciais e ornamento da estrutura. Essa disposição dos elementos silício e alumínio sob forma de tetraedros possibilita a organização primária para obtenção da estrutura zeolítica (MEDEIROS *et al.* 2017).

Uma característica notória das zeólitas é a estrutura microporosa, fazendo que elas apresentem uma grande superfície interna em relação a externa. Esta estrutura permite que haja transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, limitada pelo diâmetro dos poros e canais da zeólita (MELO *et al.* 2010; SILVA *et al.* 2012). O tamanho e a forma destes poros são particularidades que diferenciam zeólitas a outros tipos de materiais porosos. Tais canais e cavidades são interconectados por dimensões moleculares, nos quais encontram-se os íons de compensação, moléculas de água, adsorbatos e sais (GUINET *et al.* 2004; MEDEIROS *et al.* 2017).

O diâmetro dos poros ou cavidades é condicionado pelo tipo zeolítico obtido e depende do tipo de cavidade que a constitui. Os mais conhecidos possuem a cavidade- β , ou SOD, constituinte das zeólitas sodalita, zeólita LTA e faujazita. Há também a cavidade- ϵ , conhecido também como CAN, constituinte da zeólita cancrinita (REYES *et al.* 2013). A existência de porosidade, a troca iônica, capacidade catalítica, dentre muitas outras propriedades, despertaram o interesse industrial, proporcionando o surgimento de pesquisas para obtenção de zeólitas sintéticas, a fim de disponibilizá-la em larga escala no âmbito industrial (BARRER, 1981; PAYRA *et al.* 2003; MEDEIROS *et al.* 2017).

A rota comumente empregada para a produção de zeólitas sintéticas baseia-se na conversão hidrotermal alcalina de material de partida variados, como resíduos industriais, argilominerais, dentre outros, que apresentem uma relação de silício e alumínio próximo ao produto zeolítico desejado. Em virtude de um maior benefício de gestão de resíduos ambientais, além de uma consequente diminuição de custos na produção de zeólitas (HARTMANN *et al.* 2014; MANIQUE *et al.* 2017). A técnica de conversão de materiais sílico-aluminosos em zeólitas é explicada através da ativação alcalina por meio de hidróxido de sódio, caracterizando pelo baixo custo e por tratar-se de uma alternativa tecnológica com grande agregação de valor por transformar materiais existentes em larga escala em um material inovador destinado a aplicações relevantes (GIANNETTO, 1990; MEDEIROS *et al.* 2017).

3.2.1 Zeólita sodalita

Sodalita é uma zeólita tradicional com estrutura composta de cavidade- β e unidades estruturais poliédricas. É considerada uma zeólita pequena por apresentar um tamanho de poro de 2,8 Å (LI *et al.* 2015). Possui características hidrofílica, cristalina, microporosa, além de ser um aluminossilicato com fórmula geral $M_8[ABO_4]_6X_2$, enquanto M é um cátion monovalente como Na^+ , Li^+ e Ag^+ . A e B são espécies capazes de formar tetraedros (Al e Si) e X pode ser uma variedade de ânions mono e divalentes. A estrutura baseia-se em uma cadeia octaédrica truncada formada pela união de átomos de Si e Al ligados tridimensionalmente (FREITAS *et al.* 2011). Demais matérias à base de sodalita com diferentes estruturas químicas podem ser descritos como feldspatóides ou zeólitos de acordo com a interação entre átomos hospedes. Como a sua estrutura apresenta flexibilidade, os materiais a base de sodalita podem acomodar cátions e ânions com geometrias diferentes, permitindo a fabricação de diferentes tipos de

sodalita adequada para aplicações específicas (MIKULA *et al.* 2016; NAJI *et al.* 2016; PAN *et al.* 2016), além de preservar a estabilidade estrutural e térmica, neutralidade elétrica bem como as propriedades eletrônicas da sodalita (PAN *et al.* 2016).

A mais conhecida e caracterizada sodalita é aquela cujo ânion monovalente está no centro da cadeia β e coordenado por íons Na, formando glomerados tetraédricos M_4X na cadeia β . A sodalita natural com cloreto, cristaliza no sistema cúbico, $a_0 = 0,887$ nm, com uma composição de célula unitária de $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$, na qual os oito sódios são estruturalmente equivalentes e o cloreto está no centro do octaedro truncado (OCANTO *et al.* 2005; FREITAS *et al.* 2011).

Com aplicações em semicondutores, pigmentos, suporte de catalisadores, armazenamento e separação de hidrogênio (LI *et al.* 2016), a sodalita é relativamente simples de sintetizar em condições hidrotermais por métodos de baixa temperatura, utilizando materiais alternativos como matéria-prima, tal como argilominerais, o caulim e resíduos industriais como a cinza volante (MIKULA *et al.* 2016). A Figura 3 apresenta a cadeia β bem como a estrutura tridimensional da sodalita.

Figura 3 - Zeólita do tipo sodalita. Fonte: Adaptado de Freitas et al. 2011

3.3 Conformação mecânica de material zeolítico

Dentro da produção de materiais cerâmicos, a conformação é uma das etapas mais importantes, pois envolve principalmente conceitos da química coloidal, empacotamento de partículas e de reologia de matérias. Este procedimento consiste em

diferentes metodologias que visam formar corpos sólidos com geometrias definidas (STEIN, 1986; BRITO *et al.* 2007).

Esta etapa de conformação, geralmente empregada no processo de fabricação de produtos cerâmicos estruturais à base de silicatos ou óxidos sintéticos avançados, precede normalmente as fases de secagem e queima. Em diversas metodologias de processamento, o produto é conformado a partir de uma formulação constituída por uma ou mais matérias-primas cerâmicas, aditivos auxiliares e um fluido. Este fluido também é conhecido por veículo, cuja principal função é possibilitar o transporte do pó e conferir trabalhabilidade à mistura. Dentre todas as etapas de processamento, a conformação e a queima, levando em consideração a já aplicação de condições otimizadas de preparação de massa e secagem, podem aprimorar substancialmente as propriedades finais do produto, quando executadas adequadamente (FREITAS *et al.* 2009; CARGNIN *et al.* 2011; SANTOS *et al.* 2017; FINKLER *et al.* 2018).

A metodologia de preparo de massas cerâmicas homogêneas e com grau de trabalhabilidade adequado, para serem conformadas com relativa facilidade, deve ser escolhida de acordo com as características das matérias-primas e do tipo de processo de conformação envolvido. Uma vez que fatores como o teor de sólidos na massa devem ser tão elevados quanto possível, a fim de reduzir o volume de água a ser removido, visando limitar a retração, bem como minimizar a formação de defeitos de secagem. No entanto, deve existir um equilíbrio em relação à formulação, visto que formulações com teores de sólidos muito elevados, podem ocasionar a diminuição da trabalhabilidade da massa e dificultar sua conformação, principalmente na extrusão semiúmida (FINKLER *et al.* 2017).

A intensidade e o tipo de interação físico-química entre os componentes da massa cerâmica determinam o estado de dispersão das partículas. O estado de dispersão das partículas, por sua vez, tem influencia sobre o comportamento reológico, empacotamento, estabilidade dimensional e impacta na formação de defeitos no corpo cerâmico após a queima. A tendência natural das partículas cerâmicas é a aglomeração, devido à elevada área e reatividade superficial e pelo domínio das forças atrativas de Van der Waals. Outra consequência da presença de aglomerados é a heterogeneidade na microestrutura do cerâmico conformado, tais como vazios e poros. A má dispersão das partículas cerâmicas no estagio inicial do processo pode resultar em contração não

uniforme e defeitos, os quais podem comprometer a resistência mecânica do componente final. Certas moléculas adsorvem na superfície das partículas e criam um impedimento físico estérico e ou elétrico. Conseqüentemente, são criadas forças repulsivas, as quais mantêm as partículas afastadas em posições de equilíbrio e promovem sua dispersão (EDIRISINGHE *et al.* 1989; LEWIS, 2004; PETOSA *et al.* 2010; LIU *et al.* 2011; FINKLER *et al.* 2018).

3.4 Fertilizantes de liberação lenta

Para atender à crescente demanda por alimentos e outros produtos agrícolas nas últimas décadas, grandes quantidades de diversos fertilizantes, tais como nitrogênio, fosforo e potássio, foram aplicados para aumentar a produtividade das culturas. No entanto, além do uso descontrolado de fertilizantes causar declínio na qualidade do solo, devido a sua solubilidade (entre 40 % a 75 %), quando aplicados diretamente, a eficiência da maioria dos fertilizantes, especialmente os de base nitrogenada, é bastante reduzida devido a volatilização e lixiviação de nutrientes (LATEEF *et al.* 2016; QIAO *et al.* 2016).

Todas essas questões podem representar um enorme ônus financeiro e de baixa sustentabilidade ambiental à sociedade, exigindo assim, mudanças em relação a práticas agronômicas ao projetar novos padrões ambientais, como fertilizantes amigáveis que também podem aumentar o rendimento das culturas facilitando a absorção máxima de nutrientes (LATEEF *et al.* 2016).

Em vista disso, vários estudos (MONTE *et al.* 2009; CALABRIA *et al.* 2012; BERNARDI *et al.* 2013; MORADZADEH *et al.* 2014; ROSSA *et al.* 2015; TSINTSKALADZE *et al.* 2016) vêm sendo desenvolvidos no intuito de aperfeiçoar fertilizantes com comportamentos de liberação lenta que poderiam simultaneamente atender as necessidades nutricionais das plantas, aumento da produtividade das culturas e reduzindo a perda de nutrientes para os arredores. Uma opção seria a utilização de fertilizantes de liberação lenta preparados fisicamente e encapsulados com materiais inorgânicos, orgânicos ou hidrofóbicos (SHAVIV, 2001; QIAO *et al.* 2016).

Outro material com muito potencial para ser empregado com fertilizante de liberação lenta, são as zeólitas por suas conhecidas características como peneira iônica, troca catiônica, alta porosidade e capacidade de adsorção. Tais propriedades possibilitam as zeólitas a habilidade de perder e ganhar água reversivelmente, sem a

mudança da estrutura cristalina, dessa forma elas poderiam ser utilizadas como fertilizantes, estabilizantes e quelantes (SANGEETHA *et al.* 2016).

3.5 Adsorção

De acordo com Madeira (2008), o termo adsorção refere-se à fixação de moléculas de um fluido, o adsorvato, na superfície de um sólido, o adsorvente. Após determinado período, as fases fluida e densa entram em equilíbrio. Nas operações de adsorção há dois tipos distintos, a química e a física. Na adsorção química as forças envolvidas são as forças de valência, as quais estão presentes na formação de compostos químicos, sendo frequentemente irreversível. Já a adsorção física é aquela em que as forças envolvidas são forças intermoleculares, forças de van der Waals, sem significativa mudança no orbital eletrônico das espécies envolvidas (BRINQUES, 2005).

A quimissorção ou adsorção química acontece quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Quando ocorre uma adsorção química, realiza-se uma ligação química, podendo ser irreversível, entre a molécula do meio e a do sólido, alterando assim a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a altamente reativa. As temperaturas deste processo são geralmente altas, contudo dentro de uma faixa na qual a Quimissorção é apreciável. Pois a entalpia segue a ordem de reação, podendo ser até endotérmica, se houver uma dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, gerando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (FOGLER, 2002; SCHEER, 2002).

Quando entre o adsorvato e a superfície agirem apenas forças de van der Waals, este evento será denominado de adsorção física. Nele as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a energia de adsorção é baixa. Devido a interação adsorvato/adsorvente na fisissorção ser uma função da polaridade da superfície do sólido e dada em certa dispersão de seus sítios ativos e da adsorvidade. Normalmente a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, de forma rápida e reversível. Termodinamicamente, é reiteradamente exotérmica. A molécula no meio possui movimentos de rotação, translação e vibração. No entanto, no momento em que é adsorvida, perde a mobilidade no sólido, limitando o movimento de translação e rotação

diminuindo assim o grau de desorganização do meio (RUTHVEN, 1984; NUNES, 2009; NIEDERSBERG, 2012).

3.5.1 Equilíbrio de adsorção

Quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com um determinado volume de fluido contendo um soluto que possa ser adsorvido, o processo de adsorção ocorre até que aconteça um determinado equilíbrio. Tal estado é caracterizado por certa concentração de soluto no adsorvente () e pela concentração final de solução de soluto na fase líquida (). A partir do volume de fluido líquido envolvido, a concentração de soluto inicial e da quantidade de material adsorvente empregada, é possível obter uma ampla faixa de valores que podem ser relacionados como, , ajustando também essas variáveis em modelos matemáticos de isothermas (COONEY, 1999; OLIVEIRA, 2006).

Processos de adsorção em batelada podem ser avaliados quando determinada massa () de material adsorvente entra em contato com um dado volume () de solução contendo um soluto com concentração inicial (). Desse modo, após o equilíbrio de adsorção ser atingido, é possível obter a concentração final de soluto na solução () e a quantidade de soluto adsorvido no material por unidade de massa do adsorvente (). Assim, Cooney (1999) propôs um equacionamento matemático para a obtenção da quantidade de soluto adsorvido e enfatiza que a partir de um balanço mássico é possível constatar que uma quantidade de soluto adsorvido em um sólido é igual à quantidade de soluto removido da solução, como apresentado na Equação 1, na qual ambos os lados do balanço de massa representam quantidades de soluto.

$$\underline{\quad \quad \quad}$$

3.6 Processos de separação por adsorção

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado

nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. Levando em consideração esses mecanismos são influenciados também por fatores que influenciam no processo de adsorção, tais como área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema natureza do solvente e pH do meio, ou seja, natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais empregadas (COONEY, 1999; NASCIMENTO *et al.* 2014)

3.7 Adsorção de íon amônio

Nos últimos anos, a remoção de compostos orgânicos nitrogenados presentes em águas residuais tem atraído muita atenção, porque eles podem ser degradados a amônio, o qual é um nutriente muito importante para algas, quando presente nas concentrações certas em águas superficiais. Porém, em elevadas concentrações, por exemplo, devido a grandes quantidades de efluentes descarregados em recursos hídricos, causa eutrofização em rios, estuários lagos e outros reservatórios de águas superficiais (SALTALI *et al.* 2007; WANG *et al.* 2007; ALSHAMERI *et al.* 2014).

Por esse motivo, a remoção do amônio de águas residuais é de grande importância no controle deste tipo de poluição. Tradicionalmente os métodos de remoção de amônia se concentram principalmente em processos biológicos, a nitrificação-desnitrificação, no qual o amônio é transformado primeiramente em nitrito, depois nitrato e então, azoto gasoso (THORNTON *et al.* 2007; ALSHAMERI *et al.* 2014). No entanto, os métodos biológicos de remoção de nitrogênio exigem muita energia para aeração e bombeamento. Além do mais, o nitrogênio de águas residuais quando transformado em dinitrogênio, com presença de matéria orgânica, não pode ser recuperado e reutilizado (MALOVANYY *et al.* 2013).

Outra metodologia interessante para essa finalidade seria o uso de troca iônica para remoção de amônio, uma vez que possui a vantagem de requerer um tempo de contato curto no processo, não necessita de muita energia, a operação é simples, além de possibilitar a utilização de nitrogênio a partir de efluentes usando carga iônica exausta como fertilizante. Dessa forma, a troca iônica ou adsorção tornam-se alternativas atraentes a outras técnicas, já que, também podem apresentar a vantagem de poder ser aplicada na presença de alta DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) ou ânions como sulfato, frequentemente presentes em efluentes. Quando aplicado para este processo a um material com características adequadas como as zeólitas, após a saturação, este

material pode ser facilmente regenerado por aplicação de solução de alta concentração de sal ou ácido (MOUSSAVI *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2010; MALOVANYYY *et al.*, 2013).

3.8 Adsorção em leito fixo

Segundo Nascimento *et al.* (2014) e Gaspar (2003), a escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, bem como das condições de regeneração do adsorvente. No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, coluna de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas. Pois esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (SOUSA *et al.* 2007; LODEIRO *et al.* 2006; NASCIMENTO *et al.* 2014).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento por meio da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente. Nesse sistema, a concentração do adsorvato nas fases líquida e sólida varia no espaço e no tempo. A priori, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, já que o adsorvente pode efetivamente reter compostos, adsorvatos, que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala à do efluente a coluna (GASPAR, 2003; AKSU-GÖNEN, 2006; NASCIMENTO *et al.* 2014).

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), o comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente versus tempo ou volume de líquido tratado, isto é, a curva de ruptura, também denominada *breakthrough*. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção. Cujas curvas de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais de operação. Esse ponto também pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de um determinado poluente em determinado efluente. Parâmetros tais como a taxa real, o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a

concentração de soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente contribuem para a forma da curva de ruptura. Comumente, o parâmetro tempo de ruptura, *breakthrough time*, diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento da velocidade do fluido através do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação (VIJAYARAGHAVAN *et al.* 2005; AKSU-GÖNEN, 2006; SOUSA *et al.* 2007; SRIVASTAVA *et al.* 2008; MUHAMAD *et al.* 2010; SOUSA *et al.* 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- O caulim duro ferruginoso, o *Flint*, utilizado é proveniente da região amazônica, especificamente no estado do Pará, localizada acima da camada do caulim de maior interesse comercial na jazida da empresa Pará Pigmentos S.A. (PPSA). O *Flint* foi desagregado em um moinho de bolas e peneirado em peneira de 425 μm de abertura e diretamente aplicado em síntese hidrotermal alcalina.

Para gerar comparativos das zeólitas sintetizadas no estudo, foi utilizado caulim de enchimento beneficiado da empresa Imerys – Rio Capim S.A (IRCC). E também metacaulim de ambos os caulins aqui empregados. Para a transformação em metacaulinita a partir de tratamento térmico, aproximadamente 50 g de caulim (ferruginoso e beneficiado) foram adicionados em um refratário cerâmico e posto para calcinar em mufla a 600 °C por duas horas. Após este período, obtém-se então, o metacaulim. Este é resfriado e posteriormente analisado por DRX, para verificar se toda estrutura cristalina da caulinita do material foi transformada para uma fase amorfa

- Hidróxido de sódio: usado para proporcionar ao sistema reacional alcalinidade necessária à síntese;

- Silicato de sódio: empregado como fontes adicionais de silício e sódio no meio reacional zeolítico;

- Água destilada: utilizada como meio reacional, dissolução de reagentes e veículo de conformação;

- Argila de beira de rio: aplicada como material ligante nas conformações zeolíticas (argila proveniente do rio Guamá);

- Carvão vegetal: utilizado para aumentar a porosidade das conformações zeolíticas após a calcinação a 600 °C;

- Serragem: proveniente da espécie de madeira chamada popularmente de Angelim-pedra, resíduo do setor de movelaria, também foi empregado para ampliar a porosidade das conformações zeolíticas após a calcinação a 600 °C;

- Solução de cloreto de amônio: fonte de íon NH_4^+ nos ensaios de adsorção;
- Solução de sulfato de cobre penta hidratado: fonte de Cu^{2+} nos ensaios de adsorção;
- Solução de cloreto de cálcio e fluoreto de lítio: empregadas como fonte dos íons Ca^{2+} e Li^+ para troca iônica da zeólita obtida da síntese com caulim *in natura*.

4.2 Difração de raio X (DRX)

A análise mineralógica das amostras de caulim duro, argila, sínteses (S1 a S8) e produto da troca iônica, utilizou-se o equipamento de difração de raio X modelo D8 ADVANCE, da marca Bruker, com goniômetro (theta/theta) e tubo de raios-X cerâmico de ânodo de Cu ($\text{K}\alpha_1$ 1,54058), modelo 10190376 e 2,2 kW/60kV. O detector utilizado foi o LYNXEYE, sendo os ensaios foram realizados utilizando a faixa de posição (2θ) de 5° a 75°.

O tamanho médio de partícula das zeólitas sintetizadas foi determinado através do método de Sherrer

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do caulim duro foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss modelo LEO 1430 e foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV colocando-se uma pequena quantidade da amostra em uma fita adesiva de carbono sobre um suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro, o qual foi metalizado com uma película de platina com espessura aproximada de 15 nm, feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30''.

As imagens da zeólita obtida na síntese foram realizadas em microscópio da marca TESCAN, modelo: VEGA3, corrente do feixe de elétrons de 85-90 μA .

Para as demais imagens, produto zeolítico, argila e produto da troca iônica, foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura modelo VEGA 3 LMU, marca TESCAN.

4.4 Análise de caracterização química (Espectrometria de fluorescência de Raios X)

A determinação da composição química das amostras de caulim duro e argila de beira de rio foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 kW.

4.5 Análises termogravimétricas (TG) e calorimétrica diferencial por varredura (DSC)

Para avaliação do comportamento térmico da zeólita sintetizada foram realizadas análises utilizando um modelo STA 449 F5 Jupiter com analisador térmico simultâneo, marca NETZSCH, com forno cilíndrico vertical, conversor digital acoplado a microcomputador, taxa de 10 °C/min e vazão de N₂ de 50 mL/s utilizando a faixa de temperatura ambiente até 1100 °C, sob atmosfera estática.

4.6 Análise de FTIR

Para análise de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizado o equipamento Vertex 70 da Bruker, na faixa espectral de 400-4000 cm⁻¹. A amostra zeolítica com cerca de 0,0015g foi misturada a 2g de brometo de potássio (KBr, marca Merck). Em seguida a pastilha foi conformada em moldes de aço na forma de discos de 14 mm de diâmetro e prensada sob pressão de 8 Kbar em prensa manual da marca Specac 8.

4.7 Análise de íon amônio pelo método de Nessler

Através de um espectrofotômetro da marca *Hach* DR modelo 2010, foi realizada a leitura da concentração de íon amônio antes e depois da adsorção. O comprimento de onda utilizado foi de 425 nm. Em cubetas de quartzo foram adicionados aproximadamente 25 mL das soluções, com a adição de 3 gotas de estabilizador mineral, 3 de álcool polivinil e 1 mL de reagente Nessler. Posteriormente ao tempo de 1 minuto para estabilização da solução, realizou-se a leitura de NH₄⁺.

4.8 Síntese de material zeolítico

O sistema reacional de síntese hidrotermal alcalina em ambiente dinâmico, consistiu-se na combinação de Hidróxido de sódio (NaOH), Silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$), este foi utilizado como fonte adicional de silício à solução, caulim ou metacaulim e água destilada, nas proporções apresentadas na Tabela 1 para as sínteses S1 e S5. Para as demais sínteses as proporções empregadas foram mostradas na Tabela 2. Para avaliação comparativa entre as sínteses, o sistema reacional foi aplicado a quatro metodologias descritas abaixo:

1: Com fornecimento de energia externa (a qual foram chamadas de S1 para metacaulim ferruginoso e S5 para metacaulim de enchimento). O meio reacional (utilizando metacaulim como material de partida) foi mantido em uma manta aquecedora em agitação constante a uma temperatura aproximada de 100 °C por 60 min.

2: Síntese apenas com o calor de dissolução (chamadas de S2 para metacaulim ferruginoso e S6 para metacaulim de enchimento). O meio reacional (utilizando metacaulim como material de partida) foi mantido em agitação constante, por 30 min, a partir do calor de dissociação do hidróxido e silicato de sódio aumentando assim a cinética da síntese.

3: Síntese com o calor de dissolução empregando caulim duro ferruginoso in natura e caulim de enchimento sem calcinação (chamadas S3 para caulim ferruginoso e S7 para caulim de enchimento). A metodologia 3 empregou a mesmo procedimento da metodologia 2, aplicando diretamente os caulins (ferruginoso e de enchimento) sem qualquer tratamento prévio para aumento de reatividade.

4: Síntese com calor de dissolução utilizando caulins sem tratamento térmico por um período de síntese mais longo (chamadas de S4 para caulim ferruginoso e S8 para caulim de enchimento). Para avaliação de possíveis novas formações zeolíticas, bem como a intensificação de fases cristalinas, em metodologias que empregam diretamente os caulins. A metodologia 2 aplicou um período de 60 min.

Tabela 1 - Razões molares utilizadas nas sínteses S1,S2, S5 e S6

<u>Razões molares</u>	<u>Valores</u>
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,99
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,46
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	1,9
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	20

Tabela 2– Razões molares utilizadas nas sínteses S3,S4, S7 e S8

<u>Razões molares</u>	<u>Valores</u>
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,99
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	9,46
Na ₂ O/SiO ₂	2,4
H ₂ O/Na ₂ O	12

Essas modificações subsequentes foram realizadas no sistema reacional para verificar se o calor de dissolução dos reagentes poderia gerar energia suficiente para a formação da zeólita do tipo A ou sodalita. Após as sínteses, os produtos zeolíticos foram lavados e filtrados até pH igual a 7, sendo posteriormente secos em estufa a 100 °C por 24 h. Na Tabela 3 estão descritas as temperaturas observadas durante os processos reacionais. Tais medições de pontos máximos e finais de temperatura de cada síntese realizadas sem fornecimento de energia externa (manto de aquecimento) são de grande importância para avaliar o quanto foi significativa para o produto obtido a perda do calor de dissolução para as vizinhanças durante as sínteses. A Figura 5 ilustra uma representação do sistema de síntese hidrotermal utilizado no estudo.

Figura 4 - Representação esquemática do reator de síntese zeolítica

Tabela 3– temperaturas máximas e mínimas das sínteses

Temperaturas (°C)	Amostras							
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Máxima	100	89,3	92,6	92,9	100	91,6	90,5	90,5
Final	100	80,1	87,2	77,0	100	84,8	79,6	76,6

4.9 Troca iônica (Ca⁺², Li⁺)

Com o intuito de verificar o aumento da capacidade de adsorção da zeólita utilizada como adsorvente nas conformações zeolíticas, foram realizadas trocas catiônicas

do íon sódio (Na) pelos íons cálcio (Ca^{+2}) e lítio (Li^+). A troca iônica realizada para obtenção de uma zeólita cálcica a partir da zeólita obtida nas sínteses do trabalho em questão foi realizada utilizando a seguinte metodologia. Em um reator a batelada, uma razão de 40 mL de CaCl_2 (fonte de íons Ca^{+2}), em uma concentração de 0,18 mol/L, foi posto em suspensão sob agitação constante de 300 rpm com 6 g de zeólita sodalita, a temperatura ambiente. Para troca iônica lítica, o mesmo sistema reacional foi utilizado, com as mesmas razões, exceto pela troca da solução de CaCl_2^{+2} por uma de LiF na mesma concentração. Após os experimentos de troca iônica as suspensões foram filtradas e secas a 100 °C por aproximadamente 24 h. Metodologia adaptada de Melo *et al.*, 2012.

4.10 Desenvolvimento do molde para conformação mecânica

Tendo em vista que a adsorção é um fenômeno de superfície e a intensidade com que ela ocorre é proporcional à área superficial específica (SEKAR *et al.*, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2014) foram desenvolvidos vários modelos no intuito de avaliar quais obteriam os melhores resultados em testes de adsorção em leito fixo. Outro ponto extremamente relevante para a elaboração dos moldes foi à necessidade de criar peças das quais os materiais utilizados, bem como a fabricação em si, fossem acessíveis economicamente. Essa particularidade, além de visar assegurar a produção a baixos custos e fácil reprodutibilidade dos produtos conformados. Propunha-se também, a fabrica-los empregando peças facilmente encontradas em locais como lojas de materiais de construção, como tubos de PVC e braçadeiras, ou do aproveitamento de resíduos na fabricação de outras peças, tal como barras ou tubos metálicos. Dessa forma, foram produzidos três moldes distintos para as conformações do material zeolítico, chamados Meio Poroso 1, 2 e 3. A descrição de confecção dos modelos desenvolvidos está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Descrição dos modelos desenvolvidos

Modelo	Formato	Dimensões (mm)
Meio Poroso 1	Cilindro oco	79 de altura e 18,6 de diâmetro
Meio Poroso 2	Cilindro achatado	9 de altura e 31 de diâmetro
Meio Poroso 3	Cilíndrico	32,9 de altura, 31,3 diâmetro externo e 18,5 interno

Os Meios Porosos 2 e 3 foram desenvolvidos com a finalidade de avaliar a zona de transferência de massa. Alterando a altura da massa adsorvente para verificar essa

influência sobre a zona de saturação parcial, uma vez que ela segue através da coluna em direção do fluxo a uma dada velocidade. A Figura 5 ilustra os moldes desenvolvidos.

Figura 5 – (a) Molde Meio poroso 1; (b) Molde Meio Poroso 2; (c) Molde Meio Poroso 3

4.11 Conformação mecânica dos produtos zeolíticos

Baseado no que foi desenvolvido nos trabalhos de Farias (2016) e Pinheiro (2016), em termos de composição mássica, foram empregadas as melhores condições relatadas nesses trabalhos. As melhores condições utilizadas foram:

- Produto zeolítico: Empregado como material adsorvente, tendo sido avaliadas duas relações percentuais de 80 e 75 %, correspondentes a massa total. Várias frações granulométricas foram avaliadas, tais como (-452; +315 μm), (-315; +125 μm) e (-125; +90 μm).
- Argila: Utilizado como agente ligante nas conformações, considerando também duas relações percentuais, 20 e 25 %, equivalentes a massa total. Ambas as frações aplicadas eram passantes da peneira com abertura de 38 μm ;
- Carvão vegetal: Adicionado para aumento de macroporos após a calcinação. Duas concentrações percentuais foram estudadas de 5 e 10 %, em termos de massa total;
- Serragem: Também foi empregado como um agente para fomento de macroporos após a calcinação nos produtos compactados. Duas concentrações percentuais foram estudadas, 5 e 10 %, em termos de massa total. O tamanho da partícula usada foi o passante da peneira com abertura de 1190 μm ;
- Água destilada: Utilizada como veículo para a compactação;

- Pressão: Aplicou-se as seguintes pressões mecânicas (5, 10, 15, 17, 20 e 25 kN) para avaliar qual seria mais adequada para conformação.

A Figura 6 apresenta um fluxograma de como foi desenvolvido a etapa de conformação do material adsorvente.

Figura 6 – Fluxograma do processo de conformação

As condições citadas foram empregadas para cada modelo de conformação desenvolvido neste trabalho. Uma vez compactados, as conformações formadas foram previamente secas em estufa, para posterior queima em forno mufla a 600 °C. Depois da queima, as conformações foram acondicionadas em um dessecador até atingir temperatura ambiente.

4.12 Construção do protótipo de coluna de leito fixo para adsorção

Pretendendo estudar volumes maiores, em escala semi-piloto, de processos de adsorção, foi desenvolvida uma coluna experimental de adsorção (Figura 7). Dessa forma, poder avaliar o comportamento do adsorvente (zeólita sodalita) conformado, empregando volumes variados que os usualmente estudados em escala de bancada. O

protótipo é composto pelos elementos descritos na Tabela 5, bem como o sentido percorrido pela solução tratada na coluna.

Tabela 5– Componentes da coluna de adsorção

Numeração	Componente
1	Reservatório de solução (adsorvato)
2	Bomba peristáltica
3	Rotâmetro
4	Leito do adsorvente
5	Reservatório da solução tratada

Figura 7- Representação do protótipo da coluna de adsorção

4.13 Perda de carga total no sistema

Inúmeros fatores podem gerar perdas de carga no sistema, como por exemplo, pela tubulação, através de diferenças no diâmetro ou devido ao atrito durante o escoamento. Outra causa poderia ser por meio do escoamento através de acessórios, tais como registros, joelhos, controladores, dentre outros. Para minimizar perdas e dimensionar as condições mais adequadas de operação, foram calculadas algumas das principais perdas de carga do sistema de bombeamento descritas a seguir na Tabela 6.

Tabela 6– Equações utilizadas para cálculo de perda de carga

Nº	Equação
1	
2	—
3	—

4	[(— —) /]
5	---
6	Σ —
7	
8	

Sendo,

a velocidade média do fluido na tubulação;

o diâmetro interno da tubulação;

o número de Reynolds;

a viscosidade cinemática do fluido;

a rugosidade absoluta (tabelado de acordo com material da tubulação, Tabela 7);

o fator de atrito;

a perda de carga da tubulação;

o comprimento equivalente da tubulação (valor tabelado segundo tipo de acessório, material e diâmetro da tubulação, Tabela 8);

a velocidade media do fluido na tubulação;

a aceleração da gravidade;

a perda de carga nos acessórios;

o coeficiente de perda de carga dos acessórios (tabelado conforme o tipo de acessório utilizado, Tabela 9);

a perda de carga da tubulação mais os acessórios;

a perda de carga total.

Tabela 7- Rugosidade absoluta de tubulações industriais

Material	Rugosidade absoluta ϵ (mm)
Aço, revestimento asfalto quente	0,3 a 0,9
Aço, revestimento esmalte centrifugado	0,011 a 0,06
Aço enferrujado ligeiramente	0,15 a 0,3
Aço enferrujado	0,4 a 0,6
Aço muito enferrujado	0,9 a 2,4
Ferro galvanizado novo, com costura	0,15 a 0,2
Ferro galvanizado novo, sem costura	0,06 a 0,15
Ferro fundido revestido com asfalto	0,12 a 0,20
Ferro fundido com crostas	1,5 a 3,0
PVC e Cobre	0,015
Cimento-amianto novo	0,05 a 0,10

Fonte: ALÉ, 2010.

Tabela 8- Perda de carga localizada

Tipo de acessório	Comprimento equivalente (Leq/D)
Válvula de globo aberta	340
Válvula de gaveta aberta	8
Válvula de gaveta $\frac{3}{4}$ aberta	35
Válvula de gaveta $\frac{1}{2}$ aberta	160
Válvula de gaveta $\frac{1}{4}$ aberta	900
Válvula tipo borboleta aberta	45
Válvula de esfera aberta	3
Válvula de retenção tipo globo	600
Válvula de retenção tipo em ângulo	55
Válvula de pé com crivo: de disco móvel	75
Cotovelo padronizado 90°	30
Cotovelo padronizado 45°	16
Tê padronizado fluxo direto	20
Tê padronizado fluxo ramal	60

Fonte: ALÉ, 2010.

Tabela 9 - Coeficiente de perda de carga de acessórios

Tipo de acessório	K
Ampliação gradual	0,20*
Bocais	2,78
Comporta aberta	1,00
Controlador de vazão	2,50
Cotovelo 90°	0,9
Cotovelo 45°	0,4
Crivo	0,75
Curva 90	0,4
Curva 45	0,20
Curva 22,5	0,10
Entrada normal em canalização	0,50
Entrada de borda	1,0

Existência de pequena derivação	0,03
Junção	0,40
Medidor ventri	2,5
Redução gradual	0,15
Registro de ângulo aberto	5,0
Registro de gaveta aberto	0,20
Registro de globo aberto	10,0
Saída de canalização	1,00
Tê passagem direta	0,6
Tê saída de lado	1,30
Tê saída bilateral	1,80
Válvula de pé	1,75
Válvula de retenção	2,50
Velocidade	1,0

Fonte: ALÉ, 2010.

*Com base na velocidade maior (seção menor)

4.14 Determinação de porosidade, massa específica e absorção aparente dos corpos compactados

A metodologia desenvolveu-se através de secagem previa dos corpos conformados (conformações nos modelos vela e pastilha) em estufa a 110 °C por 24 h. Após este intervalo de tempo, as amostras foram postas em um dessecador até que atingiram a temperatura ambiente, para então que fossem pesadas as massas secas de cada uma. Na etapa seguinte, elas foram imersas em recipiente com água destilada e pesadas novamente depois de 24 h. Com aparato adequado foram efetuadas as pesagens de massa imersa e úmida. As equações para cálculo de porosidade, absorção e massa específica aparente estão indicadas na Tabela 10.

Tabela 10– Equações para cálculo de porosidade, absorção e massa específica aparente

Nº	Equação
9	_____
10	_____
11	_____

No qual,

é a porosidade aparente;

a massa específica aparente;

a absorção aparente;

é o massa da amostra úmida;

é o massa da amostra seca;

é o massa da amostra imersa;

é o peso seco;

é o peso úmido;

é o peso imerso.

4.15 Adsorção de íon amônio através de produto zeolítico

Os ensaios de adsorção de íon amônio foram realizados em batelada e leito fixo, utilizando-se adsorvente em pó e meios porosos empregando as conformações produzidas em variadas faixas granulométricas e formatos diferentes para análise dos mais adequados ao leito experimental construído.

O experimento de adsorção em banho finito (batelada) consistiu em adicionar o adsorvente, aproximadamente 0,2 g de sodalita em pó, em 100 mL de solução adsorvato, a 300 e 500 ppm de NH_4^+ (preparada a partir do sal de cloreto de amônio da Merck). Sob agitação mecânica constante em temperatura ambiente, aproximadamente 26 °C, alíquotas (em duplicata) eram retiradas em períodos de 10 a 180 min e filtradas para construção da curva cinética em relação ao tempo.

Nos ensaios de adsorção de íon amônio em leito fixo. Foram utilizados os modelos de Meio Poroso 1, 2 e 3 com a finalidade de avaliar a faixa granulométrica e formatos geométricos de conformação mais adequados ao leito elaborado. Nos testes de adsorção foram aplicadas também soluções de 300 ppm de NH_4^+ , preparadas a partir de sal de cloreto de amônio. A escolha dessa concentração foi aplicada baseada de acordo com a resolução CONAMA 430/2011. Cujo limite permitido para lançamento de efluentes contendo nitrogênio amoniacal em corpos aquáticos é de 20,0 mg/L N (Brasil, 2011).

Por meio de um reservatório conectado a uma bomba peristáltica, a solução com o íon amônio foi bombeada por entre a tubulação do sistema, até a parte do leito onde continha os produtos conformados do adsorvente. Cada modelo exigiu uma adequação para fixação no sistema, tais adaptações eram manuseadas com relativa facilidade, tanto para a introdução da solução com adsorvato e adsorvente, quanto para retirada e limpeza da coluna.

O tempo médio de cada ensaio foi de aproximadamente 337 min e vazão de 2 L/h. O emprego da combinação de tempos mais longos e a vazão mais baixa foram importantes para o comportamento cinético da adsorção estudada, uma vez que a transferência do íon NH_4^+ para o interior da zeólita, primeiramente por meio dos macroporos pelo filme líquido nos corpos conformados e pela difusão no poro, sendo esta etapa mais difícil, pois a difusão das moléculas para o poro pequeno da zeólita ser mais dificultoso.

Dessa forma, esperou-se que obter mais sucesso nos resultados de capacidade de adsorção do material utilizado. Para avaliar essa capacidade, em tempos pré-determinados, alíquotas eram retiradas e posteriormente diluídas para análise por espectrometria das concentrações iniciais e finais obtidas. Bem como, para a construção do gráfico e sucessivamente verificação da isoterma obtida, através da aplicação da Equação 12 baseada nesses dados verificados.

Tanto nos experimentos em batelada quanto em leito fixo, o adsorvente foi previamente seco a 400 °C por 2 h em forno mufla. Pois, em experimentos anteriores, foi observado que nessa temperatura a água superficial era removida sem provocar alterações estruturais na zeólita.

4.16 Adsorção de íon cobre com o produto zeolítico sintetizado

Para avaliar se a zeólita sodalita produzida teria capacidade de adsorção significativa de outros íons, foi testado nas mesmas condições aplicadas ao íon amônio uma solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a 300 ppm em um adsorvente conformado pelo molde B. Igualmente extrapolando a concentração da solução do adsorvato para avaliar se após a adsorção a concentração estaria próxima a permitida pela resolução Conama 430/2011.

4.17 Cinética de adsorção

Para a obtenção da capacidade de adsorção da zeólita produzida e utilizada como adsorvente tanto em batelada quanto em leito fixo foi aplicada a Equação 12:

$$\text{---} \quad (12)$$

No qual,

capacidade de adsorção (mg/g);

concentração inicial da solução com adsorvato (mg.L⁻¹);

concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

volume da solução com adsorvato (L);

massa do adsorvente (g).

O modelo cinético de adsorção utilizado para ajuste experimental foi realizado através da equação de Lagergen (Lagergren, 1898), para modelos de pseudoprimeira, Equação 13.

(13)

Onde,

a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹);

e são as constantes adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo respectivamente (mg.g⁻¹).

O modelo de pseudossegunda ordem foi apresentado de acordo com a equação 14 (Ho-McKay, 1999):

$$\text{---} \quad (14)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de raio X do caulim duro e beneficiado

O difratograma do caulim duro (Figura 8) revelou, como esperado, a presença da caulinita como o principal argilomineral do material, seus picos mais preponderantes localizam-se em $12,3^\circ$ e $24,8^\circ$ e picos secundários situando-se em 20° e 40° (GRIM, 1962). Além da caulinita, há picos de minerais acessórios como quartzo, caulinita, anatásio e hematita (exclusivo do caulim duro), muito recorrentes em caulins da região do Rio Capim (CARNEIRO *et al.*, 2003; MAIA *et al.*, 2007; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

Os picos de baixa intensidade de quartzo e hematita, de um modo geral são recorrentes em caulins da região, como observados em estudos anteriores por Maia *et al.*, (2008) e Rocha Junior *et al.*, (2015). A presença da hematita, recorrente em caulins duro, ocorre devido a presença de ferro no mesmo, porém, a presença de ferro não se restringe a esse material, podendo também estar em fases não cristalinas estes componentes tendem a diminuir os valores de SiO_2 , Al_2O_3 e H_2O^+ na rocha (CARNEIRO *et al.*, 2003).

Dada à composição geológica do caulim duro, ocorrem substituições isomórficas no sítio do Al^{+3} pelo $\text{Fe}^{+3,+2}$. Este grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição está comumente associada a uma alta ou baixa cristalinidade do material, respectivamente. Em estruturas cauliniticas, com alto grau de ordem estrutural, há a formação de tripletes, enquanto que em estruturas no qual há um baixo grau, ocorrem dupletos, como observados na região de 35° a 40° do difratograma (Figura 8). Tal fato pode confirmar a baixa ordem estrutural do caulim *Flint*, em decorrência de uma possível substituição parcial do Al pelo Fe na folha octaédrica (KOTSCHOUBEY *et al.*, 1999; CARNEIRO *et al.*, 2003; TOLEDO *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2013; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

O resultado obtido da análise difratométrica realizada a partir do caulim de enchimento apresentou essencialmente como única fase cristalina o argilomineral caulinita. Outro ponto observado foi em relação ao grau de ordem estrutural bem desenvolvido do material pela presença de tripletes com picos bem desenvolvidos entre 35° e 40° (2θ). Já observados em caulins da região em estudos anteriores (LIMA *et al.*, 2013; MORAES *et*

al., 2013; SANTOS *et al.*, 2013; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015). Como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8- Difratomogramas referente ao (a) caulim duro e (b) caulim de enchimento

5.2 Metacaulim

Como apresentado na Figura 9, pode-se observar que as condições térmicas empregadas no tratamento do caulim duro, obtiveram sucesso, no que tange a destruição da estrutura cristalina da caulinita. Produzindo assim, material amorfo, o metacaulim, necessário para síntese zeolítica. Aumentando dessa forma a reatividade e o direcionamento do tipo zeolítico pretendido, tal como relatado por Chandrasekhar (1996), Paz *et al.*, (2010) e Melo *et al.*, (2010). Tal fato pode ser observado pela curvatura característica do gráfico, elevação do *background*, referente à desidroxilação do caulim, de acordo com Souza Santos (1992).

Os difratogramas na Figura 9 apresentam um único pico de maior intensidade, relacionado ao mineral quartzo, na posição de aproximadamente 27° , uma vez que não é destruído na faixa de temperatura que o material foi calcinado, pois as folhas tetraédricas de átomos de silício persistem, contudo de forma distorcida (HILDEBRANDO *et al.*, 2012). Embora, haja um pico de baixa intensidade próximo a 10° , este fato não comprometeu a reatividade do metacaulim, comprovado posteriormente pelo produto zeolítico, além de já ter sido observado resultados semelhantes por outros trabalhos, como Melo *et al.*, (2010), Melo *et al.*, (2012) e Silva *et al.*, (2012).

Figura 9- Difratoformas do metacaulim (a) ferruginoso e (b) beneficiado

5.3 Difração de raio X da argila de beira de rio

A difratometria de raio X da argila de beira de rio (Figura 10), utilizada como agente ligante para conformação do produto zeolítico, apresentou picos recorrentes de quartzo, componente comum em depósitos argilosos. Também foi observado picos de menor intensidade das fases referentes à muscovita e a caulinita, como observados em estudos anteriores (GAMA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017; BARBOSA *et al.*, 2018; BARRETO-COSTA, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018; BURITI *et al.*, 2019; CASTRO *et al.*, 2019; CONCONI *et al.*, 2019).

Figura 10- Difratoforma referente à argila de beira de rio

5.4 Difração de raio X dos produtos das sínteses zeolíticas

O difratograma correspondente à síntese S1, Figura 11, mostrou que é possível sintetizar zeólitas em baixo tempo reacional (60 min) a temperaturas moderadas (100 °C). Uma vez que, foram observados picos de característicos de zeólita A (LTA), indicando-a assim como fase constituinte principal, resultado também encontrados por Bieseki *et al.*, 2013 e Tatlier *et al.*, 2016. Da mesma forma que foi estudada a aplicabilidade do caulim duro neste trabalho, demais autores que similarmente utilizaram caulim como fonte de silício e alumínio, obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesta síntese (LOIOLA *et al.*, 2012; GOUZAHEH *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2014; MAIA *et al.*, 2015; SILVA FILHO *et al.*, 2015 e AYELE *et al.*, 2016). O resultado obtido na síntese hidrotermal demonstra resultados promissores quanto ao tempo de formação do tipo zeolítico LTA, com tamanho médio de partícula através do cálculo de Sherrer de 579,5 Å. Tais resultados podem ser encontrados em geral aplicando outras metodologias de síntese, como micro-ondas (HOLZL *et al.*, 2005 e BRAGA *et al.*, 2012) ou tratamento ultrassônico (VAICIUKYIENE *et al.*, 2015; BUKHARI *et al.*, 2015). No entanto, este último gera produtos zeolíticos de baixa cristalinidade e ambos necessitam de tempo de envelhecimento.

O difratograma referente à síntese S2, Figura 5, exibiu picos característicos de zeólita A, quando comparados aos da S1, esses apresentaram picos menores. Relacionado possivelmente ao decréscimo no tempo de síntese como já mencionado, refletindo diretamente na formação, crescimento e/ou grau de ordem estrutural do cristal. Com tamanho médio de partícula através do cálculo de Sherrer de 822 Å. A síntese (S2) obtida dentro de um tempo reacional relativamente curto (30 min), quando comparado aos tempos reacionais convencionais, (24-48 horas), é especialmente atrativo em virtude das condições reacionais em que foi alcançado, apenas com o calor de dissolução dos reagentes (hidróxido e silicato de sódio).

A redução no tempo de síntese foi possibilitada por determinadas condições, como utilização de caulim duro, material com baixo grau de ordem estrutural, o que tornar este material naturalmente mais reativo para síntese zeolítica bem como a metacaulinização (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015). O aumento da relação de NaOH no meio reacional, também possibilitou a redução do tempo necessário para síntese como observado por Wang *et al.*, 2008, utilizando cinza volante como material de partida.

Este fato pode ser explicado pelo aumento da concentração de hidroxilas, relacionado ao aumento na concentração de Na_2O , ocasionando um aumento da taxa de dissolução do gel amorfo e da taxa de nucleação, provocando assim, o crescimento de mais cristais (SATHUPUNYA *et al.*, 2003). Esta evolução foi observada pela redução dos picos de caulinita, acompanhada da evolução e conversão de picos cristalinos principais para a sodalita. A temperatura final de zeolitização também foi relativamente baixa (aproximadamente $81\text{ }^\circ\text{C}$) quando comparada a temperatura utilizadas em sínteses convencionais (90 a $120\text{ }^\circ\text{C}$), para obtenção de produtos zeolíticos nestas condições é são necessários empregar períodos mais longos de síntese (algumas horas) e envelhecimento do gel precursor (HOLZL *et al.*, 2005; SIMÕES *et al.*, 2012).

Na Figura 10 pode-se observar o perfil cristalino do produto zeolítico obtido na síntese S3, no qual é apresentado um perfil com picos cristalinos bem desenvolvidos de zeólita sodalita, possivelmente influenciado pelo tempo curto de nucleação que essa zeólita foi produzida (YOUCEF *et al.*, 2020). Com tamanho médio de partícula através do cálculo de Sherrer de $174,7\text{ \AA}$. Este resultado é especialmente relevante por demonstrar que mesmo sem um tratamento prévio, como calcinação ou fusão alcalina (ZHOU *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2015; MAIA *et al.*, 2015; AYELE *et al.*, 2016; GONZALEZ *et al.*, 2016; XIAO *et al.*, 2016; BUKHARI *et al.*, 2016; SELIM *et al.*, 2018; FOROUGH *et al.*, 2021), foi possível obter uma classe de zeólita a partir de um caulim com baixo grau estrutural sem empregar qualquer tratamento prévio a síntese.

De maneira geral as sínteses zeolíticas ocorrem a partir de uma ativação reacional do material de partida. Como o caulim estudado neste trabalho, ativado através de calcinação ou fusão alcalina, para promover uma mudança de coordenação octaédrica para uma penta ou tetracoordenada, permitindo que o alumínio e o alumínio característico deste material fiquem mais livres e conseqüentemente mais reativos para síntese zeolítica (BRECK, 1973; SOUZA SANTOS, 1989; CHANDRASEKHAR *et al.*, 1999; GRANIZO *et al.*, 2000; HELLER-KALLAI *et al.*, 2007; HILDEBRANDO *et al.*, 2012). Como no caulim duro há uma caulinita que apresenta uma estrutura com um deslocamento ao eixo *b*, essa torna-se um tipo chamado mal cristalizado (SOUZA SANTOS, 1989), torna-se naturalmente mais reativa quando exposta a condições favoráveis a síntese zeolítica. A análise difratométrica desta síntese foi muito promissora, uma vez que conseguiu picos cristalinos bem desenvolvidos sem a necessidade de pré-tratamentos e aumento de tempo reacional, uma vez que a síntese foi

realizada em 30 minutos, quando comparados a outros estudos (FREITAS *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2015)

Do ponto de vista econômico, estas metodologias apresentaram vantagens bastante relevantes, uma vez que utilizaram como material de partida, um produto com ampla disponibilidade, rejeito do beneficiamento do processamento do caulim para indústria do papel, além de ser um processo rápido que suprime o fornecimento externo de energia, tradicionalmente empregado durante o processo reacional. Este fato torna a metodologia proposta particularmente interessante quando deseja-se a obtenção de grandes quantidades de produto zeolítico, como no meio industrial.

No trabalho de Wang *et al.*, (2014), há um estudo que similarmente avalia uma forma de retirar parte da energia necessária para alcance de zeólita A, contudo, neste trabalho a proposta é produzir zeólita sem o processo da metacaulinização, aplicando outros procedimentos, como a lixiviação, aplicando um tempo reacional de 3 dias. Quando comparado a este estudo, o presente trabalho demonstra mais vantagens, posto que não necessite de demais tratamentos dentro de um tempo reacional bastante reduzido, 30 min, além de suprimir a alta exigência energética necessária durante o processo de calcinação.

O difratograma da síntese S4 (Figura 10) indica que tempos reacionais mais longos aplicando as metodologias estudadas no estudo em questão, não representaram aumento de cristalinidade ou formação de novas fases zeolíticas, indicando o que foi observado em experimentos realizados anteriormente que a partir deste tempo (30 min) a temperatura decaiu acentuadamente, não sendo mais vantajosa para síntese. Com tamanho médio de partícula através do cálculo de Sherrer de 263,5 Å.

Figura 11- Difractogramas referente às sínteses (a) S1, (b) S2, (c) S3 e (d) S4.

A Figura 11 apresenta os resultados obtidos das sínteses a partir do caulim e metacaulim de enchimento. Os difratogramas das sínteses produzidas a partir do metacaulim apresentaram picos característicos a zeólita A. O fornecimento de suprimento energético a síntese S5 além do calor de dissolução produziu picos de maior intensidade como esperado nas condições reacionais empregadas. Quando comparada a síntese S5 a síntese S6, a mudança reacional provocada pela supressão de fornecimento de fonte externa de calor, provocou o surgimento de picos de menor intensidade de uma nova fase mineral, a sodalita. A variação de temperatura durante a síntese possivelmente induziu a formação de fase termodinamicamente mais estável (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015; SILVA FILHO *et al.*, 2015; MAIA *et al.*, 2017).

As sínteses S7 e S8 (Figura 11) apresentaram como fase cristalina predominante a caulinita e picos de baixa intensidade de sodalita, indicando que o processo de sintetização não foi favorável a aplicação direta de caulim sem tratamento prévio. Isso pode ter acontecido devido o alto refinamento dos cristais de caulinita presentes no caulim de enchimento, para que haja uma modificação significativa na estrutura o cristal seria necessário à aplicação de uma temperatura de 490 °C (BRINDLEY-NAKAHIRA, 1959).

As temperaturas máximas e mínimas observadas durante ambas às sínteses oscilaram entre 90, 5 a 79,6 °C, conseqüentemente insuficientes para uma sintetização favorável.

O tamanho médio das partículas encontrados através do cálculo de Sherrer para as sínteses S5, S6, S7 e S8 são respectivamente 748,7; 713,7; 666; 677,3 Å.

Dessa forma, inferiu-se que a utilização do caulim duro in natura para transição direta da caulinita em algum tipo zeolítico é mais favorável do que com a aplicação de um caulim beneficiado, como o caulim de enchimento empregado neste estudo. Devido ao menor nível de exigência energética para tal transformação, essa alternativa seria bastante interessante quando um dos principais parâmetros apreciados para a produção de zeólitas for o custo de produção.

Figura 12– Difratomogramas das sínteses (a) S5, (b) S6, (c) S7 e (d) S8.

5.5 Difração de raio X das trocas iônicas

As difratometrias de raio X das trocas catiônicas realizadas a partir da síntese S2, sódica, para tipos cálcicos e líticos, indicaram que houve a difusão para o interior da zeólita gerando a mudança do átomo compensador do cátion de Na^+ para o cátion de Ca^{2+} , pelo leve deslocamento e intensificação dos picos cristalinos principais da sodalita, além do desaparecimento dos picos de caulinita após a troca, como pode ser na

Figuras 12 e 13. Um comportamento cristalino semelhante, também foi observado pela troca catiônica do íon Li^+ , Figuras 14 e 15. Contudo, o deslocamento dos picos característicos da sodalita foi mais sutil. Esse comportamento pode ser explicado pela predileção dos átomos da sodalita a formarem novas ligações com o íon bivalente Ca^{2+} , ao íon monovalente Li^+ (BRECK, 1973).

Figura 13- Difratoograma referente à troca iônica cálcica

Figura 14- Difratoograma referente ao deslocamento dos picos da troca iônica cálcica

Figura 15- Difratoograma referente à troca iônica lítica

Figura 16- Difratoograma referente ao deslocamento dos picos da troca iônica lítica

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do caulim duro

A microscopia eletrônica do caulim duro (Figura 16) apresentou heterogeneidade em relação ao tamanho dos aglomerados das partículas. Ausência dos chamados *booklets*, devido ao baixo grau de ordem estrutural da caulinita presente no caulim duro, a morfologia pseudo-hexagonal é menos evidente, uma vez que as partículas com esse perfil apresentam certo eventual deslocamento das camadas paralelas ao eixo b, conseqüentemente exibe placas mais finas e menores. Esta desordem possivelmente causada por óxidos de ferro gera um empacotamento mais denso e compacto, e conseqüentemente dificulta o crescimento dos cristais e provoca a dureza estrutural do caulim duro (SOUZA SANTOS, 1989; PRUETT, 2016; AWAD *et al.* 2018).

Figura 17- (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica relativa ao caulim duro

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura do produto zeolítico sintetizado

As análises de MEV das sínteses S1 e S2, apresentaram produto zeolítico com morfologia cúbica característico da zeólita A (MALEKPOUR *et al.*, 2008; RIGO *et al.*, 2009; ISMAIL *et al.*, 2010; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014), ainda que pouco expressivas como já esperado para zeólitas do tipo A. No entanto, os cristais observados nas imagens (Figura 17), não apresentam granulometria elevada, fato este que pode ser explicado por três parâmetros, tempo, temperatura, agitação e aumento de alcalinidade do meio reacional.

O tempo de síntese é de grande relevância para a formação do tamanho dos cristais. Em tempos reacionais relativamente curtos, quando comparados aos convencionais, não houve um tempo hábeis para um desenvolvimento significativo dos cristais. Fato que pode explicar a baixa granulometria observada no produto zeolítico, frente a outros estudos como, SANTANA *et al.*, 2012 e WASEM *et al.*, 2015 que aplicaram empregaram tempos maiores de nucleação e crescimento dos cristais. A temperatura também pode ter influenciado no tamanho desses cristais. Uma vez que durante o processo de cristalização envolve essencialmente duas etapas principais, a nucleação seguida da etapa de crescimento do cristal (VIEIRA *et al.*, 2014), temperaturas menores provocam taxas mais baixas de velocidade cinética, promovem um menor crescimento dos cristais como já observado por SIMÕES *et al.*, 2012 e HILDEBRANDO *et al.*, 2012.

A energia térmica mínima de ativação, para a formação de núcleos, é por volta de 15 kJ/mol, e a energia térmica para o crescimento dos cristais, cerca de 60 kJ/mol (ZHANG *et al.*, 2016). No estudo em questão, o sistema reacional dispôs de 111,60 kJ/mol de energia térmica para nucleação e crescimento dos cristais, através das altas concentrações de NaOH aplicadas nas sínteses, possibilitando assim energia suficiente para desenvolvimento de tipos zeolíticos bem cristalinos. A maior concentração de silicatos reativos, aluminatos e aluminossilicatos provocadas por esse aumento de alcalinidade, pode produzir uma distribuição reduzida de tamanhos de partículas em virtude de um incremento na taxa de nucleação e reação química entre polissilicatos e ânions de aluminato (AUERBACH *et al.*, 2003; YOUCEF *et al.*, 2020). Por fim, a agitação para muitos autores é o parâmetro de maior relevância no que tange o crescimento dos cristais. Pois a atmosfera dinâmica de síntese fornece energia mecânica através da agitação, dessa forma, há uma redução da região de supersaturação com certa estabilidade cinética, chamada de zona metaestável. Como consequência, ocorre um decréscimo a limitação difusional ao redor dos núcleos, enquanto que em sínteses estáticas, essas regiões metaestáveis são maiores em comparação as dinâmicas (VIEIRA *et al.*, 2014).

Figura 18- Imagens de MEV referentes ao produto zeolítico (a) S1 e (b) S2

A Figura 18 apresenta a imagem referente microscopia eletrônica obtida da síntese S3, nela é possível observar que embora o tamanho dos cristais esteja bastante reduzido, a morfologia cujas analogias aos novelos de lã estão bem desenvolvidas. Como também foi observado por Ríos *et al.*, 2009, a elevada concentração de hidróxido de sódio na solução reacional, favoreceu a formação de zeólita sodalita, em virtude de a caulinita presente no caulim duro ser convertida para a fase mais reativa. Entretanto, como não houve um fornecimento de energia interna para manutenção da temperatura inicial, esta sofreu um declínio o que acarretou em um meio desfavorável para o crescimento do tamanho dos cristais, já que temperaturas maiores podem acelerar o desenvolvimento dos cristais (SANG *et al.*, 2006). Burriss *et al.*, 2020 demonstrou que a calcinação pode

promover o desenvolvimento de tamanhos maiores de partículas zeolíticas. Uma vez que não foi realizado tratamento térmico para esta síntese, inferindo-se que o tamanho dos cristais observados também pode ter sido influenciado por esta condição.

Figura 19 – Imagem de MEV da síntese S3

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura do produto das trocas iônicas

As imagens obtidas através de análise por microscopia eletrônica das trocas iônicas realizadas com a zeólita sodalita sódica, para tipos cálcicos e líticos, são apresentadas nas Figuras 19 e 20, respectivamente. A morfologia novelo de lã, tipicamente observada na sodalita foi notada, após a troca cálcica, em grandes quantidades de agregados, composto de pequenos cristais. (LI *et al.* 2015; LUKSIC *et al.* 2016; MIKULA *et al.* 2016; BUHL, 2016; SHI *et al.* 2017). As imagens realizadas após a troca lítica é possível visualizar a morfologia característica da sodalita e alguns cristais cúbicos característicos da zeólita A, como a detecção do aparelho de difração do raio X lê apenas valores acima de 5 %, possivelmente por esse motivo, não foi possível fazer essa leitura no difratograma.

Figura 20- (a) e (b) Imagens de MEV alusivas à troca iônica cálcica

Figura 21- (a) e (b) Imagens de MEV alusivas à troca iônica lítica

5.9 Composição química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) do caulim duro e de enchimento

A Tabela 11 apresenta os resultados encontrados através de composição química semi-quantitativa realizada no caulim duro. A predominância dos óxidos de silício e alumínio é favorável à síntese zeolítica em virtude de tais elementos serem os principais constituintes de materiais zeolíticos. O valor notado para as quantidades de Fe_2O_3 e

TiO₂, podem justificado pela presença de minerais acessórios como o anatásio e a hematita. Estando em consonância ao resultado obtido pelo DRX e aos encontrados em outros estudos com caulins de conteúdo ferruginoso/titanoferrosas e ou fortemente intemperizado dadas às condições de deposição do caulim (CHANDRASEKHAR-RAMASWAMY, 2002; CARNEIRO *et al.*, 2003; RYAN-HUERTAS, 2009; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ *et al.*, 2019; SHALDYBIN *et al.*, 2019).

Tabela 11- Composição química por FRX do caulim duro

ÓXIDOS	% m/m
SiO ₂	42,85
Al ₂ O ₃	36,78
Fe ₂ O ₃	2,75
TiO ₂	3,05
ZrO ₂	0,21
SO ₃	0,20
PF(perda ao fogo)	14,15

A Tabela 12 apresenta os valores observados para o caulim de enchimento utilizado como padrão para o atual estudo. Nota se maior diferença entre as concentrações dos óxidos Fe₂O₃ e TiO₂ em relação ao caulim duro, possivelmente ao processo de beneficiamento ao qual o caulim de enchimento foi submetido (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

Tabela 12– Composição química do caulim de enchimento

Óxidos	% (m/m)
SiO ₂	47,08
Al ₂ O ₃	37,32
Fe ₂ O ₃	0,53
TiO ₃	0,42
ZrO ₂	-
Na ₂ O	0,19
PF (perda ao fogo)	14,36

5.10 Composição química da argila de beira de rio

A composição química da argila utilizada como agente ligante está apresentada na Tabela 13. A predominância de óxidos de silício e alumínio está associada à presença de argilominerais, quartzo e caulinita, respectivamente. Teoricamente o teor de SiO₂ está referente à sílica presente na folha tetraédrica, enquanto que o valor de Al₂O₃ a alumina

presente nas camadas tetraédricas provenientes da substituição isomórfica, assim como da camada octaédrica e dos minerais acessórios (GAMA *et al.*, 2017). Confirmando os resultados observados através da difratometria. Sendo essa constituição química característica a argilas aplicadas em materiais refratários. A presença de óxidos de sódio e potássio pode favorecer a elaboração de bons produtos calcinados. Dado que estão presentes em quantidades propícias como elementos fundentes. O valor de perda ao fogo indica presença de matéria orgânica, podendo atribuir um desejável caráter plástico as conformações produzidas no estudo. Além de essa perda poder estar relacionada a uma possível evaporação de água superficial e desidroxilação de material avaliado (MACEDO *et al.*, 2008; SARGES *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2017; BARBOSA *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Tabela 13- Composição química por FRX da argila

<u>Óxidos</u>	<u>% m/m</u>
SiO ₂	59,1
Al ₂ O ₃	19,48
Fe ₂ O ₃	7,31
TiO ₂	1,29
MgO	0,97
CaO	0,32
Na ₂ O	0,41
K ₂ O	2,19
P ₂ O ₅	0,10
SO ₃	0,15
<u>PF (perda ao fogo)</u>	<u>8,68</u>

5.11 Análise térmica

A análise termodiferencial do produto zeolítico S1, apresenta um pico endotérmico na faixa de 25 a 300 °C, indicando a eliminação de água superficial e adsorvida pela zeólita. Também pode ser observada a formação de dois picos exotérmicos na faixa de 800 a 1000 °C, relacionados à mudança na fase zeolítica. Em outras fases mineralógicas, o primeiro pico exotérmico normalmente indica a destruição de estruturas cristalinas para estruturas amorfas e o segundo pico em formação de novas fases cristalinas como espinélio, mulita e nefelina especificamente no caso da zeólita A (RABO, 1974; MAIA *et al.*, 2007; MAIA *et al.*, 2008).

Breck (1973) aponta ainda a formação de beta-cristobalita na faixa de 860 a 910 °C, bem como a estabilidade da zeólita A, até a temperatura de 700 °C, como pode ser observado na análise termogravimétrica abaixo. A presença de um segundo pico pode indicar também a destruição da sodalita a 900 °C e a formação de uma nova estrutura cristalina, uma vez que nesta síntese foi observado através da análise difratométrica picos de baixa intensidade da fase sodalita. A análise calorimétrica apresentou um pico de grande intensidade entre as temperaturas de 100 a 300 °C, com perda de massa de aproximadamente 18 %, como podem ser observadas na Figura 9. Ainda de acordo com Breck (1973) este valor de perda de massa está muito próximo da zeólita A.

A análise termodiferencial do produto zeolítico S2 (Figura 21) mostrou um pico exotérmico na faixa de 100 a 300 °C, relacionado à eliminação de água superficial, pode ser observado também um colapso da estrutura cristalina da zeólita A a partir de 700 °C, além de um pico exotérmico de grande amplitude, alusivo a uma mudança de fase com a destruição da fase zeolítica em uma nova fase cristalina, podendo ser o indicativo de formação de novas fases cristalinas como espinélio, mulita e nefelina especificamente no caso da zeólita A, como citado anteriormente; comportamento este, já observado para zeólita A, em outros estudos como Maia *et al.*, (2007). Com perda de aproximadamente 16 % em massa.

A Figura 21 também apresenta os resultados de análise térmica para a síntese S3, em que há semelhança nos picos endotérmicos de perda de água superficial em duas etapas, característica de sodalitas básicas, inicialmente próximo a 150 °C e outra a 300 °C. A próxima transformação observada está próxima ao pico exotérmico a 900 °C, possivelmente relacionado à transformação estrutural da sodalita para uma fase de carnegieta, NaAlSiO_4 , (MELO *et al.*, 2017; PETERSEN *et al.*, 2017).

Figura 22- Análise térmica dos produtos zeolíticos (a) S1, (b) S2, (c) S3

Foram realizadas análises térmicas referentes às sínteses padrões empregando o produto das sínteses S5 e S7 (Figura 22), para uma leitura mais ampla do comportamento térmico comparativos dos caulins empregados. A síntese S5 apresentou transformações características do pico endotérmico referente à perda de água superficial, aproximadamente 150 ° e picos exotérmicos referentes à transformação de zeólita A e sodalita em novas fases, aproximadamente 900 °, semelhante ao observado nas sínteses realizadas a partir do Flint. Na síntese S7 não foi observado o mesmo comportamento, possivelmente em virtude da não transformação da caulinita em zeólita. Com perdas em massa de aproximadamente de 16 %.

Figura 23– Análises térmicas das sínteses (a) S5 e (b) S7.

5.12 Análise de FT-IR

A Figura 23 apresenta o resultado de infravermelho das amostras zeolíticas sintetizadas no estudo (S1, S2 e S5) escolhidas de forma representativa, uma vez que são de condições distintas de metodologia, contudo com produtos de sínteses semelhantes. As amostras estipuladas também apresentaram resultados similares entre si. Com bandas em torno de 480 cm^{-1} associada a uma unidade específica de construção secundária estrutural (MA *et al.*, 2021). A banda em aproximadamente (990 cm^{-1}) possivelmente está relacionada à vibração de alongamento assimétrico de Si-O-T, T pode ser Si ou Al. Uma vez que, que a substituição dos átomos de Al por Si tende a provocar uma deformação nessa banda (SONG *et al.*, 2020, MA *et al.*, 2021).

A banda de 1662 cm^{-1} pode estar relacionada á presença do modo de vibração de flexão da molécula de H₂O, demonstrando assim, que não houve uma desidratação

completa durante o tratamento hidrotérmico alcalino (FUNGARO *et al.*, 2012). Uma banda em torno de 3000-3500 cm^{-1} correlacionadas a uma vibração assimétricas e simétricas com OH^- e H_2O , indicando presença de material amorfo ou silicatos de alumínio hidratado (FUNGARO *et al.*, 2012; SOUSA *et al.*, 2020).

Figura 24– Análise de FTIR das zeólitas produzidas

5.13 Conformação dos produtos zeolíticos

Após a conformação por prensagem da massa homogeneizada de zeólita e argila, seguida de secagem e calcinação, obteve-se então alguns resultados preliminares a respeito da resistência e aparência dos corpos conformados mecanicamente, tais como:

- Observou-se que conformações com elevadas concentrações de serragem e ou carvão vegetal desfaziam-se facilmente após a calcinação. Possivelmente relacionada a uma condição em que o agente ligante estivesse em uma concentração menor, e assim insuficiente para a estrutura íntegra após a calcinação;
- As pressões mais elevadas aplicadas não apresentaram-se muito eficientes para a forma compactação empregada em todos os modelos, uma vez que produziu pequenas rachaduras que comprometiam a resistência do corpo conformado após a calcinação;

- A pressão mais baixa empregada também mostrou-se ineficiente, pois produziu conformações em todos os modelos friáveis e com rachaduras após a calcinação.
- A serragem aplicada para aumento de porosidade demonstrou-se ser uma boa alternativa para essa finalidade.

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os resultados de cada conformação pelos modelos desenvolvidos no estudo, Meio Poroso 1, Meio Poroso 2 e Meio Poroso 3 respectivamente, após a homogeneização, compactação, secagem e calcinação.

Figura 25- (a) e (b) Conformação dos modelos de Meio Poroso 1 após a calcinação

Figura 26- (a) e (b) Conformação dos modelos de meio Poroso 2 após a calcinação

Figura 27- (a) e (b) Conformação do modelo de Meio Poroso 3 após a calcinação

5.14 Determinação de absorção, porosidade e massa específica aparente

O resultado observado, Tabela 14, para massa específica, porosidade e absorção aparente apresentou resultados coerentes a outros estudos realizados, ainda que não tenham submetidos a temperaturas de calcinação mais elevadas (CAMPOS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018^b; RODRIGUES *et al.*, 2019). Apesar do produto do molde C, o pistão, apresentar os maiores resultados, não foi possível aplica-lo na coluna de adsorção. Pois a diâmetro da superfície externa de contato, aproximadamente 10 mm, e altura de 106 mm se mostraram inadequadas para adsorção de fluidos líquidos. Os demais (Meio Poroso 1 e 2) mesmo com valores menores por possuírem áreas superficiais de contato maiores que o Pistão e assim resistência menor a passagem da solução

Tabela 14- Resultados de absorção, porosidade e massa específica aparente

	Faixa Granulométrica (μm)								
	90< ϕ <125			125< ϕ <315			315< ϕ <425		
	Meio poroso 1	Meio Poroso 2	Meio Poroso 3	Meio Poroso 1	Meio Poroso 2	Meio Poroso 3	Meio Poroso 1	Meio Poroso 2	Meio Poroso 3
AA (%)	31,53	37,97	66,48	31,99	42,26	53,28	32,45	46,54	46,59
PA (%)	43,02	47,86	46,63	42,89	48,77	52,48	44,05	50,26	53,43
MEA (g/cm ³)	1,36	1,26	0,70	1,37	1,25	0,98	1,37	1,09	0,98

5.15 Determinação de perda de carga no sistema de adsorção

Os dados obtidos através do cálculo da perda de carga para o protótipo de coluna de leito fixo de adsorção foram descritos na Tabela 16. Os dados apresentados

indicaram que a coluna apresentou valores baixos de perda de carga, levando-se em consideração que o sistema, a priori, seria meramente experimental e avaliativos, para posterior desenvolvimento e aperfeiçoamento de uma coluna de leito fixo. Sendo que foi possível realizar ensaios de adsorção experimentais desde o início da montagem da coluna.

Tabela 15- Resultados calculados da perda de carga do sistema de adsorção

	Unid.	Aspiração	Recalque
Altura estática	<i>m</i>	0,65	1,10
Comprimento da tubulação	<i>m</i>	1,25	4,04
Rugosidade	<i>mm</i>	0,015	0,015
Diâmetro da tubulação (comercial)	<i>mm</i>	0,0212	0,0163
Velocidade da tubulação	<i>m/s</i>	1,6158	1,4917
Nº de Reynolds da tubulação	-	42765,243	30355,443
Rugosidade relativa	-	0,70755	0,9202
Fator de atrito	-	0,13860	0,15079
Perda de carga da tubulação	<i>mm/H₂O</i>	6,7402	19,9721
Perda de carga dos acessórios	<i>mm/H₂O</i>	1,9628	3,7595
Perda de carga (tubulação + acessórios)	<i>mm/H₂O</i>	8,7029	23,7317
<u>Perda de carga total (aspiração + recalque)</u>	<u><i>mm/H₂O</i></u>	<u>32,4346</u>	

5.17 Estudo de adsorção

5.17.1 Efeito da concentração inicial de íon amônio em solução

Os efeitos da concentração inicial de íon amônio obtidos através dos ensaios experimentais de adsorção de íon em três concentrações distintas estão demonstrados na Figura 27, empregando a forma em pó do adsorvente. Consistindo em resultados coerentes e significativos, à medida que a capacidade de adsorção está proporcional a concentração de adsorvato utilizada em cada experimento. Uma vez que, uma maior concentração inicial do íon de interesse pode estar relacionada a um maior fornecimento de força motriz para superar a resistência da transferência de massa do NH₄⁺ entre as fases aquosa e sólida. (CHENG *et al.*, 2017).

Além do mais, é pertinente levar em consideração que embora se tratando de um tipo zeolítico tradicionalmente empregado para tratamento de íons menores, ainda foi possível observar valores consideráveis de capacidade de adsorção, para as concentrações de 80, 300 e 500 ppm, respectivamente, até mesmo quando comparada a demais estudos em adsorção de íon amônio (MUNAR-

FLOREZ *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021). Consequentemente, promissores para serem utilizados posteriormente nas conformações mecânicas produzidas no estudo.

Figura 28– Comparativo de capacidade de adsorção em diferentes concentrações iniciais

A partir dos dados experimentais fez-se o estudo de cinética de adsorção através do ajuste de modelos matemáticos lineares (pseudoprimeira e pseudossegrunda ordem). Os dados de construção da curva cinética em batelada para a zeólita sódica em pó, empregando três concentrações de solução com íon amônio, estão apresentados nas Figuras 28 e 29. O modelo cinético linear que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais utilizando zeólita sodalita em pó sódica para adsorção de íon amônio a 80 e 300 ppm foi o modelo de pseudossegrunda. O valor do coeficiente de correlação R^2 para o modelo de pseudossegrunda ordem (0,9808 para solução de concentração inicial a 80 ppm e 0,907 para a de 300ppm) foi maior e o valor teórico da capacidade máxima de adsorção (6,035 mg/g para concentração inicial de 80 ppm e 11,5607 mg/g para a de 300 ppm) mais próximo ao alcançado experimentalmente, quando comparado ao modelo de pseudoprimeira ordem. Indicando que o processo de adsorção ocorreu sob controle adsorção química, através da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. (SILVA *et al.*, 2018; PAULA *et al.*, 2020).

Figura 29– Modelo cinético para as concentrações de (a) 80 e (b) 300 ppm

Para os dados experimentais de zeólita sódica em solução de íon amônio a 500 ppm o modelo cinético linear que obteve o melhor ajuste foi o modelo de pseudoprimeira ordem, Figura 29. O valor do coeficiente de correlação R^2 para o modelo de pseudoprimeira ordem (0,8495). Embora não tenha sido um valor maior quando comparado ao valor de R^2 do modelo de pseudossegunda ordem, o valor teórico da capacidade máxima de adsorção (25,4089 mg/g) foi mais próximo ao alcançado experimentalmente. Sugerindo que o processo de adsorção nesse experimento está sob controle de difusão em fronteira de camada única (BUJDÁK, 2020; LIUYANG *et al.*, 2020). A Tabela 17 apresenta os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem avaliados

Figura 30- Modelo cinético para as concentrações de 500 ppm

Tabela 16– parâmetros dos modelos cinéticos

	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
Zeo sódica (80 ppm de NH_4^+)	5,4428	0,0051	0,7992	6,035	0,0039	0,9808
Zeo sódica (300 ppm de NH_4^+)	9,3755	0,0064	0,6023	11,5607	0,0031	0,907
Zeo sódica (500 ppm de NH_4^+)	25,4089	0,0101	0,8495	1,1434	0,8743	0,8554

5.17.2 Avaliação da troca iônica e seus efeitos da capacidade de adsorção

Os resultados como esperados para adsorção utilizando a zeólita após a troca iônica foi maior, (Figura 30) indicando que a zeólita sodalita produzida pode atingir valores maiores de capacidade de adsorção. A Figura 30 também mostra os resultados obtidos para capacidade de adsorção para o íon NH_4^+ , da zeólita sodalita lítica. Tais resultados estão de acordo com os relatados em estudos anteriores, uma vez que há uma seletividade da zeólita para cada íon (MAZLOOMI-JALALI, 2016).

Figura 31- capacidade de adsorção de NH_4^+ obtido da sodalita lítica em pó

Foi avaliada também a cinética de adsorção de NH_4^+ em função do tipo zeolítico após a troca iônica. O modelo cinético linear que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais para as zeólitas do tipo cálcica e lítica foi o modelo de pseudoprimeira ordem (Figura 31-a e 31-b) enquanto que para a zeólita sódica o modelo que melhor se

ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem. O valor do coeficiente de correlação R^2 para o modelo de pseudoprimeira ordem foi de 0,7337 para a zeólita cálcica e 0,9775 para a zeólita lítica, enquanto para o modelo de pseudossegunda ordem para a zeólita sódica foi de 0,907. Para a zeólita cálcica, embora não tenha sido um valor próximo a unidade (1), quando comparado ao valor de R^2 do modelo de pseudossegunda ordem apresenta um valor superior, além disso, o valor teórico da capacidade máxima de adsorção ($\sim 5,5$ mg/g) foi mais próximo ao alcançado experimentalmente (~ 7 mg/g). Em relação às zeólitas líticas e sódicas os valores teóricos (~ 20 mg/g e ~ 14 mg/g, respectivamente) apresentaram proximidade aos valores experimentais (19,99 mg/g e 9,4 mg/g, respectivamente). A Tabela 18 apresenta os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem avaliados

a)

b)

c)

Figura 32 - Modelo cinético de melhor ajuste aos dados experimentais: a) cálcica; b) lítica; c) sódica. $C_{inicial} = 300$ ppm

Tabela 17– Parâmetros dos modelos cinéticos

	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
	$q_{max}(mg/g)$	$k_1(min^{-1})$	R^2	$q_{max}(mg/g)$	$k_2(min^{-1})$	R^2
Zeo sódica (300 ppm de NH_4^+)	9,3755	0,0064	0,6023	11,5607	0,0031	0,907
Zeo cálcica (300 ppm de NH_4^+)	22,0585	0,0072	0,7337	61,7284	5,4465	0,3611
Zeo lítica (300 ppm de NH_4^+)	19,7825	0,0134	0,9775	34,7222	0,0021	0,6919

5.17.3 Estudo da cinética de adsorção (banho finito): avaliação de adsorção de íon Cu^{2+}

Para um estudo comparativo fez-se a adsorção de íons cobre, em solução, utilizando zeólita sodalita sódica. Desta forma, inicialmente foi realizada a avaliação dos efeitos da concentração inicial (150 e 300 ppm) conforme mostrada na Figura 32. A redução da capacidade máxima de adsorção observada em relação a menor concentração utilizada pode ser atribuída devido a uma maior probabilidade de colisão entre íons de cobre e a superfície adsorvente (RUKAYAT *et al.*, 2021).

Figura 33- Capacidade de adsorção de Cu^{2+} em sodalita sódica em pó ($C_{\text{inicial}} = 150$ e 300 ppm).

Da mesma forma que no estudo de adsorção para íons amônio, também foi realizado o estudo através de modelos matemáticos para avaliar a cinética de adsorção para o íon cobre. O modelo cinético linear que obteve o melhor ajuste aos dados experimentais com zeólita em pó sódica de íon cobre a 300 ppm foi o modelo de pseudossegunda (Figura 33). O valor do coeficiente de correlação, Tabela 19, R^2 para o modelo de pseudossegunda ordem (0,9495) foi o que mais se aproximou de 1 e o valor teórico da capacidade máxima de adsorção (~ 98 mg/g) mais próximo ao alcançado experimentalmente, quando comparado ao modelo de pseudoprimeira ordem. Indicando que o processo de adsorção ocorreu sob controle adsorção química, através da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. (SILVA *et al.*, 2018; PAULA *et al.*, 2020).

Figura 34 - Modelo de pseudossegunda ordem. Adsorção de íon Cu^{2+} $C_{\text{inicial}} = 300$ ppm.

Tabela 18- Parâmetros dos modelos cinéticos

	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem		
	q _{max} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{max} (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²
Zeo sódica (300 ppm de Cu ²⁺)	105,2	0,0239	0,7938	98,04	0,000104	0,9495

5.17.4. Avaliação dos efeitos da capacidade de adsorção em leito fixo

Os resultados observados nos ensaios de adsorção de íon amônio são apresentados nas Figuras 34 e 35. Nota-se que os formatos de Meio Poroso 1 (Figura 34) e Meio Poroso 2 (Figura 35), foram adequados a adsorção do íon amônio, uma vez que foi observado, através dos valores obtidos de capacidade de adsorção a remoção do íon amônio da solução. Tais valores são compatíveis ao observado em outros estudos semelhantes (YU *et al.*, 2014). Os valores apresentados entre os dois modelos apresentou uma ligeira diferença, tal distinção pode ser atribuída à superfície de contato das conformações utilizadas, pois a configuração de área de transferência de massa tem influencia direta na capacidade de adsorção dos íons (CHENG *et al.*, 2017). Outra hipótese que pode explicar a redução na capacidade de adsorção dos Meios Porosos utilizados no leito fixo em relação à zeólita em pó em banho finito seria o aumento da quantidade de adsorvente utilizada nos Meios Porosos. Tal acréscimo pode ter provocado um alto número de sítios de adsorção insaturados (RUKAYAT *et al.*, 2021). Dessa forma, seria necessário aumentar o tempo de residência que a solução percola a Meio poroso ou aumentar o tempo de operação atividade do leito.

Figura 35– Capacidade de adsorção do Meio Poroso 1.

Figura 36– Capacidade de adsorção do Meio Poroso 2.

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos para adsorção de íon cobre em leito fixo. A capacidade de adsorção encontrada foi mais elevada quando comparada a capacidade do íon amônio, tal resultado pode ser explicado a maior afinidade entre a zeólita sodalita com o íon cobre. No entanto, esse fato não implica em uma invalidação dos dados obtidos para o íon amônio, pois os resultados demonstraram efetividade na adsorção de um íon não comumente adsorvido por zeólitas sodalita.

Figura 37 – Capacidade de adsorção de íon cobre em leito fixo.

6 CONCLUSÃO

Os resultados preliminares da síntese, troca iônica, conformação e montagem do protótipo de coluna de adsorção de leito fixo foram muito significativos, uma vez que:

- A zeólita sodalita produzida a partir do caulim duro in natura gerou um produto zeolítico de boa cristalinidade e embora as imagens de microscopia eletrônica indiquem pouco crescimento desses cristais, os resultados de capacidade de adsorção foram relevantes e ainda podem ser otimizadas com melhorias no processo de compactação, além da utilização da zeólita cálcica e a lítica.
- Houve êxito no desenvolvimento dos moldes para compactação da massa zeolítica, visto que foi produzido um protótipo para 3 modelos de meios porosos. No entanto, observou-se que o Meio Poroso 3 não foi adequado para fluidos líquidos devido sua reduzida área de contato inicial (~10 mm) e elevado tamanho de comprimento (~60mm) causaram elevada resistência a passagem da solução. Dessa forma, o Meio Poroso 3 seria melhor empregado para fluidos gasosos.
- A coluna de adsorção de leito fixo produzida para esse trabalho já funciona em condições operacionais, nas quais é possível controlar parâmetros importantes em adsorção, como temperatura e vazão do fluido. Além de apresentar funcionalidade para operações com diferentes íons em diferentes conformações e modelos de meios porosos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L., KUMMER, A.C.B., FAZOLO, A., DASMACENO, S., HASAN, S.D.M., 2010, Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processado de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. *Eng. Agríc., Jaboticabal*, v.30, n.1, pp.160-167 (jan/fev).

AKSU, Z., GÖNEN, F., 2006, Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, v. 49, pp. 205-216.

ALKAN, M., HOPA, Ç., YILMAZ, Z., GULLER, H., 2005, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeólita NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 86, pp.176-184.

ALSHAMERI, A., IBRAHIM, A., ASSABRI, A., LEI, X., WANG, H., YAN, C., 2014, The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion Exchange mechanism, and thermodynamics. *Powder Technology* 258 pp.20-31.

ALVES, J.A.B.L.R., DANTAS, E.R.S., PERGHER, S.B.C., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F., 2014, Synthesis of high value-added zeolitic materials using glass poder residue as a sílica source. *Materials Research* 17 (1): pp.213-218.

ARAÚJO, L.R.G.de., CAVALCANTE JR, C.L., FARIAS, K.M., GUEDES, I.,

SASAKI, J.M., FREIRE, P.T.C., MELO, F.E.A., MENDES-FILHO, J., 1999, Synthesis of cubic Y zeolite using a pulsed microwave heating system, *Materials research*, v. 2, n. 2, pp.105-109.

ARROYAVE-MANCO, J.C., ARBOLEDA, J.C., HOYOS-AYALA, D.A., ECHAVARRÍA-ISAZA, A.P., 2018, LTA and FAU zeolites from coal com bustion and residue by products for chromium removal application. *Revista DYNA*, v.85(204), pp.150-160, march.

AYELE, L., PÉREZ- PARIENTE, J., CHEBUDE, Y., DÍAZ, I., 2016, Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin, *Applied Clay Science* pp.132-133.

AWAD, M.E., LÓPEZ-GALINDO, A., EL-RAHMANY, M.M., EL-DESOKY, H.M., VISERAS, C., 2017, Characterization of Egyptian kaolins for health-care uses. *Applied Clay Science*, v.135, pp.176-189.

AWAD, M.E., LÓPEZ-GALINDO, A., SÁNCHEZ-ESPEJO, R., SAINZ-DÍAZ, C.I., EL-RAHMANY, M.M., VISERAS, C., 2018, Crystallite size as a function of kaolinite structural order-disorder and kaolin chemical variability: Sedimentological implication. *Applied Clay Science* v.162, pp.261-267.

BARATA, M.S., ANGÉLICA, R.S., 2012, Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Revista Cerâmica* v.58, pp.36-42.

BARBIERE, E., MARQUES, H.L.deA., BONDIOLI, A.C.V., CAMPOLIM, M.B., FERRARINI, A.T., 2014, Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP. *O Mundo da Saúde, São Paulo*, v.38(1), pp.105-115.

BARBOSA, V.H.R., MARQUES, M.E.S., GUIMARÃES, A.C.R., 2018, Caracterização mineralógica de um solo do Acre visando à produção de agregados artificiais de argila calcinada para uso em pavimentos. *Revista Matéria*, v.23, n.3.

BARRETO, I.A.R., COSTA, M.L.da, 2018, Viability of Belterra clay, a widespread bauxite cover in the Amazon, as a low-cost raw material for the production of read ceramics. *Applied Clay Science*, v.162, pp.252-260.

BARRER, R. M., 1981, *Zeolites* 1,3; 130.

BERNADI, A.C.deC., OLIVEIRA, P.P.A., MONTE, M.B.deM., SOUZA-BARROS, F., 2013, Brazilian sedimentar zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials* v.167, pp.16-21.

BERTOLINO, L.C., *et al.*, Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de pedra lavrada-PB. In: *Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste*, 2, 2010. *Anais Campina Grande: CETEM/UFPE*, 2010. pp.20-30.

BERTOLINO, L.C., TOREM, M.L., SCORZELLI, R.B., ROSSI, A.M., 2012, Caracterização mineralógica e beneficiamento do caulim de prado (Ba). *Holos*, ano 28, v.5, pp.83-92.

BIESEKI, L., RIBEIRO, D.B., SOBRINHO, E.V., MELO, D.M.A., PERGHER, S.B.C., 2013. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio, *Revista Cerâmica* v.59, pp.466-472.

BOHÁCS, K., KRISTÁLY, F., MUCSI, G., 2018, The influence of mechanical activation on the nanostructure of zeolite. *Journal Mater Sci*, v.53, pp.13779-13789.

BONACCORSI, L., CALABRESE, L., FRENI, A., PROVERBIO, E., RESTUCCIA, G., 2013. Zeolites directs synthesis on heat exchangers for adsorption heat pumps, *Applied Thermal Engeneering* v.50, pp.1590-1595.

BRAGA, A.N.S., SIMÕES, V.N., NEIVA, L.S., GAMA, L., 2012. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura, revista *Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.3, pp.2015-220. ISSN 1809-8797.

BRASIL, 2016, *Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral-Coord.* Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2018. 131 p. ISSN 01012053,.

BRASIL, 2017, *Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Estadual – Pará/* Coord. Marina Marques Dalla Costa *et al.*; Equipe Técnica por Maria do Rosário Miranda Costa *et al.* Brasília: DNPM, 20p.

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

BRINQUES, G.B., 2005, *Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto*. 148p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

BRITO, F.V., 2005, *Processamento de meios porosos à base de sílica*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BRITO, S.L.M., MARCOS, P.J.B., HENRIQUE, M.M., GOUVÊIA, D., 2007, Avaliação do comportamento eletrocínético de suspensões cerâmicas não-aquosas contendo PVB como aditivo. *Cerâmica* v.53, pp.104-110.

BUJDÁK, J., 2020, Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudo-second order mechanism, *Applied Clay Science*, v. 191, 105630.

BUHL, J. CH., 2016, Enhanced methods of crystallization: The crossover synthesis from gel to melt flow – A case study on sodalites. *Microporous and Mesoporous Materials* v.236, pp.13-20.

BUKHARI, S.S., ROHANI, S., KAZEMIAN, H., 2016, Effect of ultrasound energy in the zeolitization of chemical extracts from fused coal fly ash, *Ultrasonics Sonochemistry* v.28, pp.47-53.

BURITI, B.M.A.B., BURITI, J.S., SILVA, I.A., CARTAXO, J.M., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., 2019, Characterization of clays from the state of Paraíba, Brazil for aesthetic and medicinal use. *Cerâmica*, v.65, pp.78-84.

CALABRIA, L., VIECELI, N., BIANCHI, O., OLIVEIRA, R.V.deB., NASCIMENTO FILHO, I. de, SCHMIDT, V., 2012, Soy protein isolate/poly (lactic acid) injection-molded biodegradable blends for slow release of fertilizers. *Industrial Crops and Products*. V.36(1), pp.41-46.

CAMPOS, J.V., LAVAGNINI, I.R., FERREIRA, J.A., MONTRAZI, E.T., BONAGAMBA, T.J., PALLONE, E.M.J.A., 2017, Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. *Matéria*.

CARGNIN, M., SOUZA, S.M.A.G.U.de, SOUZA, A.A.U.de, DE NONI JR, A., 2011, Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. *Cerâmica* v.57, pp.461-466.

CARNEIRO. B.S, ANGÉLICA. R.S, SHELLER. T, CASTRO. de.E.A.S, NEVES, R.F. 2003, Caracterização de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, v.49, pp.237-244.

CASTRO, C.E.N.de, SILVA, R.R.F.da, SANTOS, L.F., MENDES, A.S., LIMA, C.A.deP., FROTA, C.A.da, 2019, Comportamento mecânico de solo argiloso estabilizado com resíduo de vidro pulverizado em moinho de alta energia e de bolas. *Revista Matéria*, v.24, n.2.

CHANDRASEKHAR, S., 1996, Influence of metakaolinization temperature on the formation of Zeolite 4^a from kaolin, *Clays Minerals* v.31, pp.253-261.

CHANDRASEKHAR, S.P.N., PRAMADA, J., 1999, *Porous Mater.* V.6, pp.283-297.

CHANDRASEKHAR, S., RAMASWAMY, S., 2002, Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, v.21, pp.133-142.

CHENG, Y., HUANG, T., SHI, X., WEN, G., SUN, Y., 2017, Removal of ammonium ion from water by Na-rich birnessite: Performance and mechanisms, *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, pp. 402-410.

CONCEIÇÃO. P.R.N, 2006, *Utilização de análise multivariada dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas.* Tese de Doutorado. Universidade federal do Rio grande do Sul.

CONCONI, M.S., MOROSI, M., MAGGI, J., ZALBA, P.E., CRAVERO, F., RENDTORFF, N.M., 2019, Thermal behavior (TG-DTA-TMA) sintering and properties of a kaolinitic clay from Buenos Aires Province, Argentina. *Cerâmica*, v.65, pp.227-235.

COOMBS, D.S., ALBERTI, A., ARMBRUSTER, T., ERTIOLI, G., COLELLA, C., GALLI, E., GRICE, J.D., LIEBAU, F., MINATO, H., NICKEL, E.H., PASSAGLIA,

E., PEACOR, D.R., QUARTIERI, S., RINALD, R., ROSS, M., SHEPPARD, R.A., TILLMANN, E., VEZZALINI, G., 1997, *CAN. MINERAL* v.35, pp.1571.

COONEY, D.O., 1999, *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton: Lewis.

CORREA, A.D., 2008, *Desenvolvimento de novos produtos derivados de caulins amazônicos a partir do tratamento térmico e da obtenção de nanoparticulados*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CORSO, C., SILVA, M.M., SANTANA, R.C., OLIVEIRA, K.D., ÁVILA-NETO, C.N., 2019, Selection between LTA or FAU phases by manipulating the synthesis gel composition, crystallization time and temperature. *Cerâmica*, v.65, pp.35-44.

COUCEIRO, P.R.daC., SANTANA, G.P., 1999, Caulinita em solo da Amazônia: Caracterização e permutabilidade. *Acta Amazonica* v.29 (2), pp.267-275.

CRISCOULO, P, S, R., 2008, *Beneficiamento de caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva*. 113p. Dissertação de mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

EDIRISINGHE, M.J., EVANS, J.R.G., 1989, Systematic development of the ceramic injection moulding process. *Materials Science and Engineering* v.AI09, pp.17-26.

EMMERICH, K., STEUDEL, A., 2016, Análise térmico de matérias-primas argilosas. *Revista Cerâmica Industrial*, v.21 (2) Março/Abril.

FANG, Q., HONG, H., FUMES, H., CHOROVER, J., LUO, Q., ZHAO, L., ALGEO, T. J., 2019, Surficial weathering of kaolin regolith in a subtropical climate: Implications for supergene pedogenesis and bedrock argilization. *Geoderma*, v.337, pp.225-237.

FARIAS, B.M., 2016, *Síntese hidrotermal de material zeolítico em escala semi-piloto aplicado em processo de adsorção*. 82p. Trabalho de Conclusão de Curso (Faculdade de Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Pará. Belém-Pa.

FERREIRA, M.M., VARAJÃO, A.F.D.C., MORALES-CARRERA, A.M., PERALTA-SÁNCHEZ, M.G., COSTA, G.M.da, 2012, Transformações mineralógicas e

cristaloquímicas decorrentes dos ensaios termais em argilas caulínicas ferruginosas. *Cerâmica*, v.58, pp.105-110.

FINKLER, M., WEBBER, J., CRUZ, R.C.D., ZORZI, J.E., 2018, Aditivo surfactante de fonte renovável para redução do consumo energético na extrusão de massas de cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v.64, pp.373-380.

FOGLER, H.S., 2002, *Elementos de engenharia das reações químicas*, 3ed. Rio de Janeiro: LTC, p.744-756.

FREITAS, C.S.R., PEREIRA, I.A.F.S., PEREIRA, M.L.G., SIMÕES, T.C.R., FERREIRA, A.A.L., 2009, Influencia de diferentes processos de conformação nas características finais de produtos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, v.14, n.3, Maio/Junho.

FREITAS, V.A.A.de, LIMA, J.S.V., COUCEIRO, P.R.daC., 2011, Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v.57, pp.281-287.

FUNGARO, D.A., BORRELY, S.I., 2012, Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catônico. *Cerâmica* v.58, pp.77-83.

GAMA, A.J.A., FIGUEIRÊDO, J.M.R., CARTAXO, J.M., GAMA, M.A., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., 2017, Influencia das variáveis de processo do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas. *Cerâmica*, v.63, pp.336-342.

GASPAR, A.T.F.S., 2003, *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

GIANNETTO, G., 1990, *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*, Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas.

GONZALEZ, M.R., PEREYRA, A.M., BOSCH, P., FETTER, G., LARA, H., BASALDELLA, E.I., 2016, Structural and morphological evolutions of spent FCC catalyst pellets toward NaA zeolite. *J Mater Sci*, v.51, pp.5061-5072.

GOUGAZEH, M., BUHL, J.-Ch., 2014, Synthesis and characterization of zeólita A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v.15, pp.35-42.

GRANIZO, M. ., BLANCO-VARELA, M.T., PALOMO, A., 2000, Influence of the starting on all alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry. *Journal of Materials Science*, v.35, pp.6309-6315.

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

GUISNET, M., RIBEIRO, F.R., 2004, *Zeólitos: um nanomundo a serviço*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

ISMAIL, A.A., MOHAMED, R.M., IBRAHIM, I.A., KINI, G., KOOPMAN, B., 2010, Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, v.366, pp.80-87.

HARTMANN, A., PETROV, V., BUHL, J.C., RÜBNER, K., LENDEMANN, M., PRINZ, C., *et al.* 2014, Zeolite synthesis under insertion of sílica rich filtration residues from industrial wastewater reconditioning. *Adv Chem Eng Sci*, v.4, pp.120-34.

HELLER-KALLAI, L., LAPIDE, I., 2007, *Appl. Clay Sci.*, v.35, pp.99-107.

HERNÁNDEZ, A.C., SÁNCHEZ-ESPEJO, R., MELÉNDEZ, W., GONZÁLEZ, G., LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C., 2019, Characterization of Venezuelan kaolins as heaaalth care ingredients. *Applied Clay Science*, v.175, pp.30-39.

HILDEBRANDO, E.A., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., VALENZUELA-DIAZ, F.R., 2012, Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Revista Cerâmica* v.58, pp.453-458.

HILDEBRANDO, E.A., ANDRADE, C.G.B., ROCHA JUNIOR, C.A.F.da, ANGÉLICA, R.S., VALENZUELA-DIAZ, F.R., NEVES, R.F, de, 2014, Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicone and aluminum. *Materials research*, v.17(Suppl. 1), pp.174-179.

HOLZL, M., MINTOVA, S., BEIN, T., 2005, Colloidal LTL zeólita synthesised under microwave irradiation, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 15, pp.11-18.

HUANG, H.; XIAO, X.; YAN, B.; YANG, L. 2010, Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v.175, pp.247-252.

KOTSCHOUBEY, B., TRUCKENBRODT, W., HIERONYMUS, B., 1996, Depósitos de caulim e argila semi-flint no nordeste do estado do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, v.26, n.2, pp.71-80.

KOTSCHOUBEY, B., DUARTE, A.L.deS., TRUCKENBRODT, W., 1999, Cobertura bauxítica e origem do caulim do morro do Felipe, baixo rio Jari, estado do Amapá. *Revista Brasileira de Geociências*, v.29, n.3, pp.331-338.

LATEEF, A., NAZIR, R., JAMIL, N., ALAM, S., SHAH, R., KHAN, M. N., SALEEM, M., 2016, Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: An environment friendly slow release fertilizaer. *Microporus and Mesoporus Materials*, v.232, pp.174-183.

LEWIS, J. A., 2000, Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83[10], pp.2341-2359.

LI, J., ZENG, X., YANG, X., WANG, C., LUO, X., 2015, Synthesis of pure sodalite with wool ball morphology from alkali fusion kaolin. *Materials Letters*, v.161, pp.157-159.

LIMA, P.E.A.de, ANGÉLICA, R.S., SCHELLER, T., NEVES, R.F., 2013, Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico. *Revista Cerâmica*, pp.317-325.

LIMA, A.E.A.de, SALES, H.B., LIMA, L.C.de, SANTOS, J.C.O., SANTOS, I.M.G. dos, SOUZA, A.G.de, ROSENHAIM, R., 2017, Argila natural aplicada à clarificação de óleo lubrificante automotivo usado. *Cerâmica* v.63, pp.517-523.

LIU, W., XIE, Z., BO, T., YANG, X., 2011, Injection molding of surface modified powders with high solid loadings: A case for fabrication of translucent alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* v.31, pp.1611-1617.

LIUYANG, X., YANG, H., HUANG, S., ZHANG, Y., XIA, S., 2020, Resource utilization of secondary pyrolysis oil-based drilling cutting ash for removing Cr (VI) contaminants: Adsorption properties, kinetics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104474.

LODEIRO, P., HERRERO, R., SARTRE DE VICENTE ME., 2006, Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, pp.1649-1655.

LOIOLA, A.R., ANDRADE, J.C.R.A., SASAKI, J.M., SILVA, L.R.D.da, 2012. Structural analysis of zeolite NaA synthesized a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.367, pp.34-39.

LUKSIC, S.A., RILEY, B.J., PARKER, K.E., HRMA, P., 2016, Sodalite as a vehicle to increase Re retention in waste glass simulant during vitrification. *Journal of Nuclear Materials*, v.4799, pp.331-337.

LUUKKONEN, T., TOLONEN, E-T., RUNTTI, H., KEMPPAINEN, K., PERÄMÄKI, P., RÄMÖ, J., LASSI, U., 2017, Optimization of the metakaolin geopolymer preparation for maximized ammonium adsorption capacity. *J Mater Sci*, v.52, pp.9363-9376.

MA, Y-K., RIGOLET, S., MICHELIN, L., PAILLAUD, J-L., MINTOVA, S., KHOERUNNISA, F., DAOU, T.J., NG, E-P., 2021. Facile and fast determination of Si/Al ratio of zeolites using FTIR spectroscopy technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.311, p.110683.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. 1993, *Units operations of chemical engineering*. 5ed. New York: McGraw Hill.

MACEDO, R.S., MENEZES, R.R., NEVES, G.A., FERREIRA, H.C., 2008, Estudo de argilas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v.54, pp.411-417.

MACÍAS-LÓPEZ, M.A., RÍOS-REYES, C.A., CASTELLANOS-ALARCÓN, O.M., 2018, Structural analysis of the JBW (Na-J, barrer and white) zeotype obtained from kaolinite-rich clay. *Revista Facultad de Ingeniería (Rev. Fac. Ing.)*, v.27 n.49, pp.23-33. Septiembre-Diciembre, Tunja-Bayacá, Colombia.

MADEIRA, A.C.F., 2008, *Avaliação da tecnologia de adsorção "PSA" para remoção de nitrogênio do gás natural*, 116p, Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação da Escola de Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ.

MEDEIROS, F.K.de, RODRIGUES, A.M.T., SILVA, H.C., ALVES, J.B.deB., FERREIRA, H.S., 2017, Formação de sodalita e cancrinita a partir de conzas volantes: análise por Rietveld e química racional. *Cerâmica*, v.63, pp.446-456.

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

MAIA, A.A.B., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., 2008, Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Revista Cerâmica*, v.54, pp.345-350.

MAIA, A.A.B., NEVES, R.F., ANGÉLICA, R.S., POLLMANN, H., 2015, Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the amazon region. Production of zeólitas KA, MgA and CaA. *Applied Clay Sciece*, v.108, pp.55-60.

MAIA, A.Á.B., ALVES, M.S., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.deF., 2017. Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita, *Cerâmica*, v.63, pp.485-489.

MELO, C.R., RIELLA, H.G., 2010, Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5ª através de troca iônica. *Cerâmica*, v.56, pp.340-346.

- MELO, C.R., RIELLA, H.G., KUHNENA, N.C., ANGIOLETTO, E., MELO, A.R., BERNADINI, A.M., ROCHA, M.R.da, SILVA, L.da, 2012. Synthesis of 4^a zeolites from kaolin for obtaining 5^a zeolites through ionic Exchange for adsorption of arsenic, *Materials Science and Engineering B*, v.177, pp.345-349.
- MELO, C.C.A., PAZ, S.P.A., ANGÉLICA, R.S., 2017, Fases sodalita a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão Bayer. *Revista Matéria*, v.22, n.3.
- MALEKPOUR, A., MILLANI, M.R., KHEIRKHAH, M., 2008. Synthesis and characterization of a NaA zeolite membrane and its applications for desalination of radioactive solutions, *Desalination* v.225, pp.199-208.
- MALOVANYY, A., SAKALOVA, H., YATCHYSHYN, Y., PLAZA, E., MALOVANYY, M., 2013, Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion Exchange process. *Desalination* v.329, pp.93-102.
- MANIQUE, M.C., LACERDA, L.V., ALVES, A.K., BERGMANN, C.P., 2017, Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst. *Fuel* v.190, pp. 268-273.
- MAZLOOMI, F., JALALI, M, 2016, Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, pp.1664-1673.
- MIKULA, A., KRÓL, M., KOLEZYNSKI, A., 2016, Experimental and theoretical spectroscopic studies of Ag-, Cd- and Pb- sodalite. *Journal of Molecular Structure*, v.1126, pp.110-116.
- MONTE, M.B.M., MIDDEA, A., PAIVA, P.R.P., BERNARDI, A.C.C., REZENDE, N.G.A.M., BAPTISTA-FILHO, M., SILVA, M.G., VARGAS, H., AMORIM, H.S., SOUZA-BARROS, F., 2009, Nutrient release by a Brazilian sedimentary zeolite. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v.81(4), pp.641-653.
- MORADZADEH, M., MOAZED, H., SAYYAD, G., KHALEDIAN, M., 2014, Transport of nitrate and ammonium ions in a sandy loam soil treated with potassium

zeolite-evaluating equilibrium and non-equilibrium equations. *Acta Ecologica Sinica*, v.34, pp.342-350.

MORAIS, E.deP., MACHADO, N.R.C.F., PERGHER, S.B.C., 2003. Síntese de zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v.25, n.1, pp.63-69.

MORAES, C.G., RODRIGUES, E.C., ANGÉLICA, R.S., MACÊDO, E.N., NEVES, R.F., 2013. Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico. *Revista Cerâmica*, v.59, pp.563-569.

MOUSSAVI, G.; TALEBI, S.; FARROKHI, M.; SABOUTI, R.M., 2011, The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, v.171, pp.1159–1169.

MUHAMAD, H., DOAN, H., LOHI, A., 2010, Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Chemical Engineering Journal*, v.158, pp.369-377.

MUNAR-FLOREZ, D.A., VARÓN-CARDENAS, D., RAMÍREZ-CONTRETAS, N.E., GARCÍA-NÚÑEZ, J.A., 2021, Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. *Results in Chemistry*, v.3, pp.100-119.

NAJI, G.A-H., OMAR, R.A., YAHYA, R., DABBAGH, A., 2016, Sodalite zeolite as an alternative all-ceramic infiltrating material for alumina and zirconia toughened alumina frameworks. *Ceramics International* v.42, pp.12253-12261.

NASCIMENTO, R.F.do, *et al.*, 2014, *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256p. (Estudos da Pós-Graduação).

NIEDERSBERG, C. 2012, *Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleuritesfordii), resíduo do processo de produção de óleo*, 65p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental) Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul.

- NUNES, D.L. 2009, *Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de Raphanussativus L. e utilização para clarificação de soluções*. Dissertação em Ciência de Alimentos. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 117p.
- OCANTO, F., LINARES, C., URBINA, C.N., ÁLVAREZ, R., 2005, *Acta Microscópica* 14, 1 e 2, 15.
- OLIVEIRA, C.dosR., 2006, *Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada*, 161p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande Sul. Porto Alegre.
- OLIVEIRA, H.A.de, SANTOS, C.P.dos, OLIVEIRA, R.M.P.B., JESUS, E.de, MACEDO, Z.S., 2018, Produção de agregado sintético de argila com reaproveitamento de resíduo de vidro. *Revista Matéria*, v.24, n.1.
- PAN, L., LIU, W., CHEN, W., YAN, K., YANG, H., YU, J., 2016, Crystal structure and band gap studies of sodalite: experimental and calculated results. *Journal of Molecular Structure*, v.1106, pp.59-63.
- PANDA, A.K., *et al*, 2010, Effect of sulphuric acid treatment on the physic-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physico chemistry Engeneering Aspects*, Amsterdam, v.363, n.1, pp.98-104.
- PAULA, L.N.R de, PAULA, G.M.F. de, RODRIGUES, M.G.F., 2020, Adsorption of reactive blue BF-5G dye on MCM-41 synthesized from Chocolate clay. *Cerâmica*, v.66, pp.269-276.
- PAYRA, P., DUTTA, P.K., 2003, in *Handbook of zeolite sciece and technology*, Eds.: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Marcel Dekker, New York 1.
- PAZ, S.P.A.da, ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado, *Química. Nova*, v.33, n.3, pp.579-583.

PETOSA, A.R., JAISI, D.P., QUEVEDO, I.R., ELIMELECH, M., TUFENKJI, N., 2010, Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. *Environ. Sci. Technol.*, v.44, pp.6532-6549.

PRUETT, R.L., 2016, Kaolin deposits and their uses: Northern Brasil and Georgia, USA. *Applied Clay Science*, v.131, pp.3-13.

QIAO, D., LIU, H., YU, BAO, X., SIMON, G.P., PETINAKIS, E., CHEN, L., 2016, Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*, v.147, pp.146-154.

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

REYES, C.A.R., WILLIAMS, C., ALARCÓN, O.M.C., 2013, Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. *Materials Research*, v.16, n.2, pp.424-438.

RIGO, R.T., PERGHER, S.B.C., PETKOWICZ, D.I., SANTOS, J.H.Z., 2009. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais, *Química Nova*, v.32, n.1, pp.21-25.

RÍOS, C.A., WILLIAMS, C.D., FULLEN, M.A., 2009, Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, v.42, pp.446-454.

ROCHA, F.N., SUAREZ, P.A.Z., GUIMARÃES, E.M., 2014, Argilas e suas aplicações em utensílios e matérias cerâmicos. *Revista Virtual de Química*, v.6 (4), pp.1105-1120.

ROCHA JUNIOR, C.A.F., SANTOS, S.C.A., SOUZA, C.A.G., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., 2012. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógicas, *Cerâmica*, v.58, pp.43-52.

ROCHA JUNIOR, C.A.F., 2015, *Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento utilizado em papel, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente*. 142p. Tese de doutorado (Doutorado em

Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.

ROCHA JUNIOR, C.A.F., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., 2015, Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. *Revista Cerâmica*, v.61, pp.259-268.

RODRIGUES, L.R., RODRIGUES, E.R., ALBANI, C.B., REIS, A.S.dos, LOUZADA, D.M., DELLA SAGRILLO, V.P., 2019, Resíduo do processo Kraft (dregs) como material-prima alternative para ceramic vermelha. *Cerâmica*, v.65, pp.162-169.

ROSSA, Ü.B., ANGELO, A.C., WESTPHALEN, D.J., OLIVEIRA, F.E.M. de, SILVA, F. F. da, ARAUJO, J. C. de, 2015, Fertilizante de liberação lenta no desenvolvimento de mudas de *Anadenanthera peregrine* (L.) Speng. (Angico-Vermelho) e *Schinus terebinthifolius* Raddi (Aroeira-Vermelha), *Ciência Florestal, Santa Maria*, v.25, n.4, pp.841-852, out.-dez.

RUKAYAT, O.O., USMAN, M.F., ELIZABETH, O.M., ABOSEDE, O.O., FAITH, I.U., 2021, Kinetic adsorption of heavy metal (copper) on rubber (*Hevea Brasiliensis*) leaf powder. *South African Journal of Chemical Engineering*, v.37, pp.74-80.

RUTHVEN, D.M. 1984, *Principles of adsorption and adsorption process*. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p.1–13, 221–270.

RYAN, P.C., HUERTAS, F.J., 2009, The temporal evolution of pedogenic Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical soil chronosequence. *Geoderma*, v.151, pp.1-15.

SABEDOT, Sydney, 1997, *O uso de espectro-colorimetria para a seletividade na lavra e o tratamento de caulins da jazida Morro do Felipe (AP)*, Dissertação de Mestrado, UFRGS.

SALTALI, K., SARI, A., AYDIN, M., 2007, Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. *Journal Hazard Mater.*, v.141, pp.258-263.

SANG, S., LIU, Z., TIAN, P., LIU, Z., QU, L., ZHANG, Y., 2006, Synthesis of small crystals zeolite NaY. *Materials Letters*, v.60, pp.1131-1133.

SANGEETHA, C., BASKAR, P., 2016, Zeolite and its potencial uses in agriculture: A critical rewiwew. *Agricultural Rewiews*, v.37 (2), pp.101-108.

SANTANA, D.L., SARAIVA, A.C.F., NEVES, R.F., SILVA, D.L., 2012. Zeólita A sintetizada a apartir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim, *Revista Cerâmica*, v.58, pp238-243.

SANTOS, P.S., 1989, *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ed. São Paulo: E. Blucher, v.1, 499p.

SANTOS, M.D.C., VARAJÃO, A.F.D., YVON, J., 2006, Geochemistry of a sedimentar lateritic kaolin deposit in Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v.88, pp.318-320.

SANTOS, L.R.dos, MELCHIADES, F.G., BISCARO, E., FERRARI, A., BOSCHI, A.O., 2010, Avaliação de caulim sedimentar do estado do Pará como matéria-prima para o setor cerâmico, parte I, Caracterização físico-química. *Revista Cerâmica Industrial*, v.15, pp.5-6, setembro/dezembro.

SANTOS, S.C.A., ROCHA JUNIOR, C.A.F., SILVA, L.N.DA, ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.F., 2013, Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. *Revista Cerâmica*, v.59, pp.431-441.

SANTOS, R.C.dos, SILVA, T.R.da, NEVES, G.deA., MACEDO, R.S.de, MENEZES, R.R., SANTANA, L.N.deL., 2017, Interação entre características de argilas e parâmetros de processamento sobre propriedades tecnológicas de corpos cerâmicos. *Cerâmica* v.63, pp.361-368.

SARGES, R.R., NOGUEIRA, A.C.R., FROTA, C.A., LOPES da SILVA, C., 2010, Depósitos argilosos Cenozóicos do estado do Amazonas: utilização como agregados de argilas calcinadas para pavimentações na região Amazônica. *Brazilian Geographical Journal: Geosciences and Humanities research médium*, v.1, n.1, pp.33-49.

SATHUPUNYA, M., GULARI, E., WONGKASEMJIT, S., 2003, Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques, *Journal of the European Ceramic Society* v.23, pp.1293-1303.

SCHEER, A.P., 2002, *Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas*, 203p. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP.

SCHMAL, M., 2010, *Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química*. Engenho de Dentro: Synergia: 572p.

SCHNEIDER, E.L. 2008, *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*, 93p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SEKAR, M., SAKTHI, V., RENGARAJ, S., 2004, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v.279, pp.307-313,

SELIM, M.M., MEKKAWI, EL., IBRAHIM, F.A., 2018, Innovative synthesis of black zeolites-based kaolin and their adsorption behavior in the removal of methylene blue from water. *J Mater Sci.*, v.53, pp.3323-3331.

SHALDYBIN, M.V., WILSON, M.J., WILSON, L., LOPUSHNYAK, Y.M., KONDRASHOVA, E.S., RYCHKOVA, I.V., RUDMIN, M.A., MOLOKOV, P.B., MUSLIMOVA, A.V.A, 2019, kaolinitic weathering crust in Tomsk, West Siberia: Interpretation in the context of weathering crusts in Russia and elsewhere. *Catena*, v.181, 104056.

SHAVIV, A., 2001, Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*, v.71, pp.1-49.

SHI, L., RUAN, S., LI, J., GERSON, A.R., 2017, Desilication of low alumina to caustic liquor seeded with sodalite or cancrinite. *Hydrometallurgy*, v.170, pp.5-15.

SILVA, W.L.L., OLIVEIRA, S.P., VIANA, R.R., 2012, Síntese de zeólita A a partir de uma nova ocorrência de caulim da região de Bom Jardim de Goiás-Go. *Scientia Plena*, v.8, n.11.

SILVA, A.L.da, LUNA, C.B.B., CHAVES, A.C., NEVES, G.deA., 2017, Caracterização tecnológica de novos depósitos de argilas da região sul do Amapá visando aplicações na indústria cerâmica. *Revista Matéria*, v.22, n.1.

SILVA, T., BARBOSA, C., GAMA, B., NASCIMENTO, G., DUARTE, M., 2018, Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. *Matéria*, v.23, n.01.

SILVA^b, A.L., LUNA, C.B.B., CHAVES, A.C., NEVES, G.A., 2018, Avaliação de novos depósitos de argilas provenientes da região sul do Amapá visando aplicação na indústria ceramic. *Cerâmica* v.64, pp.69-78.

SILVA FILHO, da S.H., BIESEKI, L., SILVA, A.R.da, MAIA, A.A.B., SAN GIL, R.A.S., PERGHER, S.B.C., 2015. Synthesis of Zeolite A employing Amazon kaolin waste. *Cerâmica*, v.61, pp.409-413.

SILVA FILHO, S.H.daS., BIESEKI, L., MAIA, A.A.B., TREICHEL, H., ANGELICA, R.S., PERGHER, S.B.C., 2018, Study on the NaOH/metakaolin ratio and crystallization time for zeolite a synthesis from kaolin using statistical design. *Materials Research*, v.7, n.20 (3), pp.761-767.

SIMÕES, A.N., ARAUJO, A.P., OLIVEIRA, J.B.L., RODRIGUES, M.G.F., GAMA, L., 2011. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.1, pp.35-38 ISSN 1809-8797.

SIMÕES, A.N., NEIVA, L.S., SIMÕES, V.N., RODRIGUES, M.G., GAMA, L., 2012, Influência da temperatura na síntese hidrotérmica da zeólita Y obtida por micro-ondas. *Revista Cerâmica*, v.58, pp.444-447.

SONG, Q., SHEN, J., YANG, Y., WANG, J., YANG, Y., SUN, J., JIANG, B., LIAO, Z., 2020. Effect of temperature on the synthesis of sodalite by crystal transition process. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.292, pp.109755.

SOUSA, D.J.L., VARAJÃO, A.F.D.C., YVON, J., 2006, Geochemical evolution of the Capim River Kaolin, northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v.88, pp.329-331.

SOUSA, F.W., *et al.*, 2007, Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, v.30, n.5, pp.1153-1157.

SOUSA, F.W., *et al.*, 2010, Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v.91, pp.1634-1640.

SOUSA, B.B., REGO, J.A.R., BRASIL, D.S.B., MARTELLI, M.C., 2020. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, v.66, pp.404-412.

SRIVASTAVA, V.C., *et al.*, 2008, Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Industrial & Chemical Research*, v.47, n.5, pp.1603-1613.

STEIN, H.N., 1986, *Rheological Behavior of Suspensions*, in N. P. Cheremisinoff (Ed.), Encyclopedia of Fluid Mechanics: Slurry Flow Technology, Gulf Publishing, Houston 5, pp.3-47.

TATLIERA, M., ATALAY-ORALA, Ç., 2016. Crystallization of zeolite A coatings from natural zeolite, *Materials Research*, V.19(6), pp.1469-1477.

TEBER, S., ELNEKAVE, M., TATLIER, M., 2010. Preparation of zeolite A coatings on copper plates by using the substrate, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.27, n.04, pp.619-626, October-December.

TEIXEIRA, G.K., 2015, *Caracterização mineralógica do caulim: aplicação em perfis dos depósitos do rio Capim (PA)*, Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Geociências) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TEMUJIN, J., OKADA, K., MACKENZIE, K.J.D., 2002, Zeolite formation by hydrothermal treatment of waste solution from selectively leached kaolinite. *Materials Letters*, v.52, pp.91-95.

THORNTON, A., PEARCE, P., PARSONS, S.A., 2007, Ammonium removal from digested sludge liquors using ion Exchange. *Water Research*, v.41, pp.433-439.

- TOLEDO, S. P., H. S. SANTOS, P. S. SANTOS, 2003. *Cerâm. Industrial*, v.8, n.4.
- TSINTSKALADZE, G., EPRIKASHVILI, L., URUSHADZE, T., KORDZAKHIA, T., SHARASHENIDZE, T., ZAUTASHVILI, M., BURJANADZE, M., 2016, Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. *Annals of Agrarian Science* I4, I63-I68.
- VAICIUKYNIENE, D., KANTAUTAS, A., VAITKEVICIUS, V., JAKEVICIUS, L., RUDZIONIS, Z., PASKEVICIUS, M., 2015. Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica, *Ultrasonics Sonochemistry*, v.27, pp.515-521.
- VIEIRA, L.H., RODRIGUES, M.V., MARTINS, L., 2014. Cristalização convencional de zeólitas e induzidas por sementes. *Química Nova*, v. XY, n. 00, pp.1-10.
- VIJAYARAGHAVAN, K., *et al.*, 2005, Continuous sorption of copper and cobalto by crab particles in a column, *Enviromental Technology*, v.26, pp.267-276.
- WANG, Y.F., LIN, F., PANG, W.Q., 2007, Ammonium exchange in aqueous solution using chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal Hazard Mater.*, v.142, pp.160-164.
- WANG, C-F., LI, J-S., WANG, L-J., SUN, X-Y., 2008, Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method, *Journal of Hazardous Materials*, v.155, pp.58-64.
- WANG, J-Q., HUANG, Y-X., PAN, Y., MI, J-X., 2014, Hydrothermal sunthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.199, pp.50-56.
- WANG, B., DUTTA, P.K., 2017. Synthesis method for introducing mesoporosity in a faujasitic-like zeólita system from a sodium aluminosilicate gel composition. *Microporus and mesoporus Materials* v.239, pp.195-208.

WANG, J-Q., HUANG, Y-X., PAN, Y., MI, J-X., 2014, Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.199, pp.50-56.

WASEN, W.J., BOER, S. C., SABEDOT, S., CUNHA, A.C.B., 2015. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir cina pesada de carvão mineral. *Revista Matéria*, v.20, n.1, pp.193-202.

XIAO, J., LI, H., ZHU, G., 2016, Hierarchically porous MFi zeolite synthesized by zeolite seeding and alkaline steaming-mediated crystallization. *Advanced Powder Technology*, v.27, pp.1396-1403.

YAMADA, H., YOKOYAMA, S., WATANABE, Y., Uno. H., TAMARA, K., 2005, *Science and technology of advanced materials*, v.6, 384.

YU, H., SHEN, J., LI, J., SUN X., HAN, W., LIU, X., WANG, L., 2014, Preparation, characterization and adsorption properties of sodalite pellets. *Materials Letters*, v. 132, pp. 259-262.

ZHANG, X., CHEN, C., YANG, R., 2016, Synthesis of small crystals zeolite NaA a two-step growth approach, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, v.11, n.4, pp.1271-1275, October-December.

ZHOU, Z., JIN, G., LIU, H., WU, J., MEI, J., 2014, Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method, *Applied Clay Science*, v.97-98, pp.110-114.

APÊNDICE A

Artigo submetido no periódico *Chemosphere*.

ANPÊNDICE B

Artigo submetido no periódico *Materials Today Communications*.

