



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANILO DOS SANTOS COELHO

SÍNTESE DE SODALITA PARA ADSORÇÃO UTILIZANDO COMO
FONTE DE CALOR A VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE
DISSOLUÇÃO DOS REAGENTES

BELÉM
2016

DANILO DOS SANTOS COELHO

SÍNTESE DE SODALITA PARA ADSORÇÃO UTILIZANDO COMO
FONTE DE CALOR A VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE
DISSOLUÇÃO DOS REAGENTES

Dissertação de Mestrado do Programa de
Pós-graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal do Pará –
PPGEQ/UFPA para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Co-orientador: Dr. Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

BELÉM

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Coelho, Danilo dos Santos, 1984-

Síntese de sodalita para adsorção utilizando como fonte de calor a variação de entalpia de dissolução dos reagentes /Danilo dos Santos Coelho.- 2016.

Orientador: José Antonio da Silva Souza

Coorientador: Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2016

1.Zeólitos 2.Materiais granulados 3.Adsorção I.
Título

CDD 22.ed.549.68

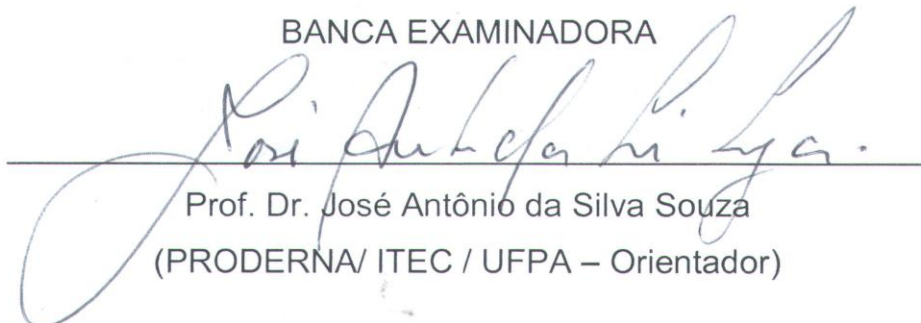
DANILO DOS SANTOS COELHO

SÍNTESE DE SODALITA PARA ADSORÇÃO UTILIZANDO COMO FONTE DE CALOR A VARIAÇÃO DE ENTALPIA DE DISSOLUÇÃO DOS REAGENTES

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará – PPGEQ/UFPA para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 29, 12, 2016
CONCEITO: EXCELENTE (Aprovado)

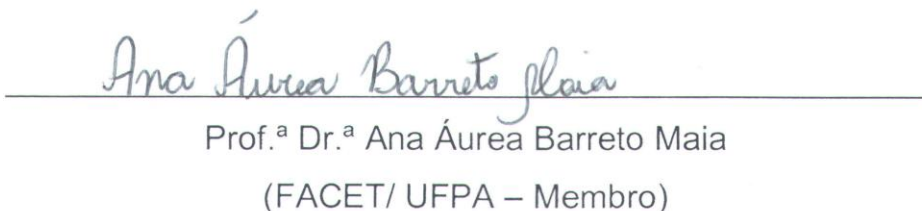
BANCA EXAMINADORA


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

CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JÚNIOR

Dr. Carlos Augusto Ferreira da Rocha Júnior
(PRODERNA/ ITEC/UFPA – Co-orientador)


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(PRODERNA/ ITEC/ UFPA – Membro)


Prof.ª Dr.ª Ana Áurea Barreto Maia
(FACET/ UFPA – Membro)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de estar finalizando mais uma etapa de minha vida, por me dar forças para mais uma vitória conquistada.

A minha mãe pela educação, carinho e amor e por me dar suporte nas etapas mais difíceis de minha vida.

Ao meu pai pelo apoio, ajuda e disposição.

A minha maravilhosa esposa Jéssica de Jesus dos Santos, companheira, amiga inseparável pelo auxílio, suporte e amor.

Aos meus queridos irmãos que mesmo longe estão sempre perto de meu coração.

Ao meu orientador José Antônio pela oportunidade de fazer parte de sua equipe de trabalho, pelo seu suporte técnico, auxílio e amizade.

Ao meu Co-orientador Carlos Júnior pelo suporte técnico, disponibilidade e amizade.

A Alice Pinheiro pela ajuda, amizade e parceira nos trabalhos realizados.

O Victor Pereira pela amizade e análises de difração de raios X.

Aos Professores da UFPA, os quais ajudaram com o suporte técnico, indispensável.

Aos amigos do LAMPS, a Iara, o Leonardo, o Alessandro, a Clerys, o Bruno, o Deibson, o Emerson, a Gláucia, a Edelina e o Darllan que fizeram parte desta conquista.

Aos amigos de trabalho, a Lianne, o Augusto, o Dilson, o Ronaldo, a Samara, a Rafaela, o Aloísio, o Sr. Uilson e o Sr. Mário.

RESUMO

As zeólitas são materiais cerâmicos formados por quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, rearranjados em tetraedros interligados e apresentando canais e “gaiolas” como um arcabouço de cavidades abertas, normalmente ocupadas por moléculas de água e por cátions extraestruturais capazes de realizar troca iônica. O objetivo deste trabalho foi sintetizar zeólita do tipo sodalita a partir de caulim de enchimento (CE) com uso de manta de aquecimento e/ou calor de dissolução do hidróxido de sódio e do silicato de sódio, bem como avaliar o custo energético da síntese zeolítica somente com calor de dissolução e, assim elaborar através do material sintetizado *pellets* de composição variada de sodalita, e outros materiais como argila tratada, carvão e cabelo a fim de estudar o efeito sobre a eficiência na adsorção de vapor d'água e de íon cobre. A zeólita utilizada para a conformação dos *pellets* foi sintetizada utilizando caulim de enchimento calcinado a 600 °C, hidróxido e silicato de sódio e água destilada. Os produtos zeolíticos, bem como os materiais de partida foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análises Térmica (DSC, DTG, TG). A partir das condições reacionais estudadas foi possível obter material zeolítico em curto espaço de tempo 3, 6, 9, 12, 15 min utilizando calor de dissolução e 30 e 60 min empregando o calor de dissolução e manta de aquecimento. Através do material zeolítico obtido, bem como seus *pellets*, foram realizados testes de adsorção de vapor d'água em sistemas com e sem controle de umidade, assim como adsorção de íon cobre em que a concentração final foi medida em espectrofotômetro modelo Uv-1800. Os resultados mostraram que a adsorção de vapor d'água com e sem controle de umidade aplicando sodalita pulverizada e em *pellets* tiveram valores estatisticamente similares. Já a adsorção do íon cobre teve uma boa eficiência quando comparado a outros estudos disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Zeólita Sodalita. Calor de dissolução. *Pellets*. Adsorção.

ABSTRACT

Zeolites are ceramic materials formed by four oxygen atoms enclosing a cation, rearranged in interconnected tetrahedra and presenting channels and "cages" as a framework of open cavities, normally occupied by water molecules and extra-structural cations capable of ion exchange. The objective of this work was to synthesize sodalite zeolite from filler kaolin (CE) with the use of heating mantle and / or heat dissolution of sodium hydroxide and sodium silicate, as well as to evaluate the energy cost of zeolite synthesis. Only with heat of dissolution and thus to elaborate through the material synthesized pellets of varied composition of sodalite, and other materials like treated clay, charcoal and hair in order to study the effect on the efficiency in the adsorption of water vapor and copper ion. The zeolite used for the conformation of the pellets was synthesized using calcined filler kaolin at 600 ° C, sodium hydroxide and silicate and distilled water. The zeolitic products as well as the starting materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermal Analysis (DSC, DTG, TG). From the reaction conditions studied it was possible to obtain zeolitic material in the short time 3, 6, 9, 12, 15 min using dissolution heat and 30 and 60 min using dissolution heat and heating mantle. Through the zeolitic material obtained, as well as its pellets, water vapor adsorption tests were carried out in systems with and without moisture control, as well as copper ion adsorption in which the final concentration was measured in Uv-1800 model spectrophotometer. The results showed that the adsorption of water vapor with and without moisture control applying pulverized sodalite and pellets had statistically similar values. The adsorption of the copper ion had a good efficiency when compared to other studies available in the literature.

Keywords: Zeolite Sodalite. Dissolution heat. *Pellets*. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura cristalina da caulinita.....	22
Figura 2. Representação da célula unitária da caulinita.....	23
Figura 3. Variação no perfil geológico do depósito da Região do Capim	29
Figura 4. Beneficiamento a úmido do caulim para utilização na indústria do papel	30
Figura 5. Início do condicionamento de uma das áreas de exploração de caulim na Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) para posterior reflorestamento	32
Figura 6. Lagoa de sedimentação da Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e área de reflorestamento	32
Figura 7. Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro. 39	
Figura 8. Representação esquemática da formação de USC a partir de uma UBC: a) unidade primária, b) unidade secundária S6R, c) unidade secundária S4R.....	40
Figura 9. Unidades secundárias das zeólitas.....	40
Figura 10. Algumas unidades e cages (gaiolas)/cavidades presentes nas estruturas de várias zeólitas.....	41
Figura 11. Formações de diferentes zeólitas a partir de unidades secundárias de construção.....	41
Figura 12. Estrutura da zeólita A evidenciando seu poro constituído por um anel de 8 tetraedros (8-anel).....	42
Figura 13. Síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH ⁻ e/ou F ⁻) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal.	45
Figura 14. Estrutura da zeólita sodalita.....	47
Figura 15. Tipos de isotermas de fisissorção	59
Figura 16. Fluxograma de síntese de material zeolítico.....	66
Figura 17. Representação esquemática do reator de síntese de zeólita sodalita e etapa de retirada de amostra.	67
Figura 18. Manta aquecedora modelo 202- classe 300.	67
Figura 19. Imagem dos <i>Pellets</i> elaborados antes da queima.....	69

Figura 20. Sistemas com controle de umidade.	71
Figura 21. Difratoograma de raios X da argila de beira de rio utilizada na elaboração dos <i>pellets</i>	73
Figura 22. Difratoograma de raios X do caulim de enchimento (CE).	74
Figura 23. Difratoograma de Raios-X do metacaulim formado após calcinação do caulim.....	74
Figura 24. Difratoograma de Raios X da primeira síntese de sodalita.	75
Figura 25. Difratoograma de raios X de síntese de sodalita aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento.	77
Figura 26. Difratoograma de raios X de síntese de sodalita aproveitando somente o calor de dissolução.....	77
Figura 27. Difratoogramas de Raios X obtidos durante a síntese de zeólita sodalita com amostras coletadas de 3 em 3 minutos até 15 minutos e posteriormente coleta em 30 minutos de reação, aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento.	78
Figura 28. Difratoogramas de Raios X obtidos durante a síntese de zeólita sodalita com amostras coletadas de 3 em 3 minutos por 15 minutos de reação, aproveitando somente o calor de dissolução.	79
Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura de fibra de cabelo utilizadas na elaboração dos pellets de zeólita sodalita.....	80
Figura 30. a) e b) Microscopia de varredura eletrônica obtida na síntese de zeólita sodalita em 30 min de reação aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento. c) e d) Microscopia de varredura eletrônica obtida na síntese de zeólita sodalita em 9 min de reação aproveitando somente o calor de dissolução.	81
Figura 31. Análise térmica da argila utilizada na elaboração dos <i>pellets</i>	83
Figura 32. Análise térmica da zeólita obtida em 15 minutos de síntese utilizando somente o calor de dissolução dos reagentes.	84
Figura 33. Imagem dos <i>pellets</i> com adição de cabelo elaborados após calcinação.	84
Figura 34. Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e <i>pellets</i> sem adição de cabelo.	85
Figura 35. Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e <i>pellets</i> com adição de cabelo.	86

Figura 36. Intervalos de confiança: Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e <i>pellets</i> com e sem adição de cabelo.	87
Figura 37. Adsorção de vapor de água em umidade controlada em <i>pellets</i> com adição de cabelo	88
Figura 38. Adsorção de vapor de água em umidade controlada em <i>pellets</i> sem adição de cabelo	88
Figura 39. Intervalos de confiança: Adsorção de vapor de água em sistema com controle de umidade e <i>pellets</i> com e sem adição de cabelo.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais estatísticas do caulim - Brasil.....	28
Tabela 2. Classificação do grupo da zeólita quanto ao tamanho dos poros em angstrom	37
Tabela 3. Classificação da zeólita quanto a proporção de Si/Al (Silício/Alumínio)	37
Tabela 4. Classificação das zeólitas de acordo a dimensionalidade da rede de canais.....	38
Tabela 5. Grupos das zeólitas baseadas nas USC.	38
Tabela 6. Dado experimental de síntese de zeólita sodalita.	65
Tabela 7. <i>Pellet</i> de argila, zeólita SOD e carvão com e sem cabelo.	70
Tabela 8. Soluções em umidade controlada	71
Tabela 9. Material utilizado em adsorção de cobre	72
Tabela 10: Custo da energia para produção de zeólita sodalita em 30 minutos de síntese.....	80
Tabela 11. Quantidade de cobre adsorvida na sodalita pulverizada e <i>pellets</i> com o tempo em processo de adsorção	90
Tabela 12. Tabela de comparação para trabalhos com adsorção de cobre.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E/OU SÍMBOLOS

°C: graus Celsius (unidade de temperatura);

µm: micrometros;

0ZCR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado utilizando sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução;

0ZSR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado utilizando sodalita sintetizada com o calor de dissolução e calor da manta de aquecimento;

15ZCR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado utilizando sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução;

15ZSR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado utilizando sodalita sintetizada com o calor de dissolução e calor da manta de aquecimento;

Å: angstrom

Atm: atmosfera (unidade de pressão);

BEA: Beta Polymorph A;

BS: Sodalita básica;

CE: caulim de enchimento;

Cln: Clinoptilolite;

cm: centímetros;

CMC: carboximetilcelulose;

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente;

COOMBS: Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names;

CTC: capacidade de troca catiônica;

d₀₀₁: distância basal;

DIDEM: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral;

DIPLAM: Diretoria de Planejamento e Desenvolvimento da Mineração;

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral;

DRX: Difração de Raios X;

EIA: Estudo de Impacto Ambiental;

ERI: Erionite;

F: Flúor;

FCC: fluido de craqueamento catalítico;

HS: Hidrossodalitas;

Hz: hertz (unidade de frequência);

IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;

IMA: International Mineralogical Association;

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;

LI: Licença de Instalação;

LO: Licença de Operação;

LP: Licença Prévia;

LTA: Linde Type A;

MFI: Mobil Five;

mL: mililitros (unidade de volume);

Mt: megatoneladas;

MTW: Mobil Twelve;

OH: grupos hidroxilas;

P60CC: *Pellet* com 60 % de zeólita na composição com 3 % de cabelo adicionado em sobrecarga;

P60SC: *Pellet* com 60 % de zeólita na composição sem de cabelo adicionado em sobrecarga;

P70CC: *Pellet* com 70 % de zeólita na composição com 3 % de cabelo adicionado em sobrecarga;

P70SC: *Pellet* com 70 % de zeólita na composição sem de cabelo adicionado em sobrecarga;

P80CC: *Pellet* com 80 % de zeólita na composição com 3 % de cabelo adicionado em sobrecarga;

P80SC: *Pellet* com 80 % de zeólita na composição sem de cabelo adicionado em sobrecarga;

pH: potencial Hidrogeniônico;

PRAD: Plano de Recuperação de Áreas Degradadas;

PSA: adsorção com oscilação de pressão;

RAL: Relatório Anual de Lavra;

RIMA: Relatório de Impacto Ambiental;

SOD: Sodalita;

t ROM: toneladas de Minério Bruto;

UBC: unidades básicas de construção;

USC: unidades secundárias de construção;

USGS: United States Geological Survey;

UTC: unidades terciárias de construção;

V: volts (unidade de diferença de potencial);

VPI-5: Virginia Polytechnic Institute with sequence number 5;

VPSA: adsorção com oscilação de pressão de vácuo;

W: watts (unidade de potência);

ZCR: sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução;

ZE: ZeissElrepho;

ZH: Sodalita hidratada;

ZSM-12: Zeolite Socony Mobil-12;

ZSM-5: Zeolite Socony Mobil-5;

ZSR: sodalita sintetizada com o calor de dissolução e calor da manta de aquecimento.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	15
2.0 OBJETIVO	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Caulim	20
3.1.1 Metacaulinita	26
3.1.2 Mercado do Caulim	27
3.1.3 Produção de Caulim.....	27
3.1.4 Beneficiamento de Caulim	29
3.1.5 Legislação aplicada à indústria da mineração.....	33
3.2 Zeólita.....	34
3.2.1 Classificação e estrutura das zeólitas.....	37
3.2.2 Zeólitas: Síntese	42
3.2.3 Zeólita Sodalita	45
3.2.4 Formação dos cristais de Zeólitas	47
3.2.5 Propriedades e usos das zeólitas.....	49
3.2.6 Conformação por Extrusão de <i>pellets</i> de zeólitas.....	51
3.3 Calor de solução e diluição.....	52
3.4 Adsorção	54
3.4.1 Tipos de adsorventes.....	57
3.4.2 Tipos de isotermas	59
3.4.3 Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida.....	61
3.5 Aspectos gerais sobre o Cobre	62
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
4.1 Reação de síntese de zeólitas	65
4.2 Lavagem e secagem das amostras.....	67
4.3 Manta de aquecimento	67
4.4 Difração de Raios X (DRX).....	68

4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrofotometria Uv-visível.	68
4.6	Formação dos <i>pellets</i>	69
4.7	Adsorção de vapor de água.....	70
4.8	Adsorção de solução de íon cobre	71
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1	Redução de tempo de síntese	75
5.1.1	Diminuição da quantidade de água do sistema.....	76
5.1.2	Uso do calor de dissolução por redução de água na síntese	77
5.1.3	Comparação de síntese com uso do calor de dissolução	78
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	80
5.3	Análises Térmicas	82
5.4	<i>Pellets</i>	84
5.5	Adsorção de vapor de água em <i>pellets</i> sem controle de umidade	85
5.5.1	Adsorção em <i>pellets</i> com e sem adição de cabelo.....	85
5.6	Adsorção de vapor de água em <i>pellets</i> com e sem adição de cabelo em sistema com controle de umidade.....	87
5.7	Adsorção de solução de cobre	89
6.0	CONCLUSÃO	92
8.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
9.0	REFERÊNCIAS	95

1.0 INTRODUÇÃO

A grande necessidade mundial por materiais que supram as transformações ocorridas no último século direciona a sociedade para o reaproveitamento, a minimização de uso de energia e a exploração sustentável dos recursos naturais. A região amazônica, por exemplo, dispõe de uma grande variedade de minerais, tais como o ferro, manganês, cobre, ouro, estanho, bauxita, caulim entre outros, demonstrando a capacidade Brasileira como potência geológica para exploração desses recursos.

Entre os argilominerais presentes destacam-se o caulim, o qual tem muitas aplicações industriais e novos usos estão sendo constantemente pesquisados e desenvolvidos. As características especiais do caulim, tais como maciez, cor branca, pouca abrasão e por ser quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, o proporciona uso como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga, bem como apresenta baixas condutividades de calor e eletricidade e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (MÁRTIRES, 2009).

O Brasil ocupou em 2015 a 6ª colocação (1,8 Mt) em produção mundial de caulim. A demanda mundial de caulim decresceu 0,5 %, caindo de 40.296 Mt (2013) para 40.090 Mt (2014) (USGS, 2015). Nos estados do PA, AP e AM encontram-se as principais reservas de caulim existentes com produção total de 3.054.433.642 tROM (medida), 2.733.959.770 t ROM (Indicada) e 2.620.593.883 t ROM (Inferida) (ICHIHARA, 2015).

O caulim é utilizado, em grande escala, como agentes de enchimento *filler* no preparo de papel e como agente de cobertura *coating* para papel *couché* e na composição das pastas cerâmicas. Uma menor utilidade é na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, assim como em cargas e enchimentos para diversas finalidades (MÁRTIRES, 2009).

O mercado interno brasileiro utiliza o caulim nas indústrias de cimento, cerâmicas brancas e de papel, proveniente principalmente dos estados do Pará

que representou cerca de 80 % do total da produção interna do caulim brasileiro em 2014, com 1.435.239 t produzidas e Amapá, fornecendo as principais indústrias consumidoras do caulim são o grupo João Santos em Capanema-PA e Itaituba-PA para fabricação de cimento pozolana. Há também o fornecimento dos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e outros, utilizado para outras atividades. As exportações brasileiras do minério diminuíram aproximadamente 7,9 % desde 2012, já em 2013 não houve um crescimento da exportação do caulim quando comparado a 2014. As empresas CADAM, a PPSA e a IMERYS situadas Região Norte do país são as maiores produtoras de caulim do Brasil para as indústrias de papel (ICHIHARA, 2015).

Com a queda da demanda mundial do minério, a desvalorização do real em relação ao dólar e crise de fluxo de caixa, as empresas estão realizando testes para uso de caulim inapropriado para a produção de papel em indústrias cerâmicas, alcançando bons resultados. Este setor ainda tem um elevado custo de produção e deve passar por uma reestrutura para melhorar os lucros em processos que utilizam este minério (ICHIHARA, 2015).

As inúmeras aplicações do caulim nas indústrias cerâmicas, farmacêuticas, de papel e celulose, de catalisadores e de polímeros se deve a presença do mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em sua estrutura, fonte abundante de alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio (MURRAY, 2000). Dentre as aplicações industriais importantes, destaca-se a síntese de zeólitas que são formadas por quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, rearranjados em tetraedros interligados e apresentando canais e “gaiolas” como um arcabouço de cavidades abertas, normalmente ocupadas por moléculas de água e por cátions extraestruturais capazes de realizar troca iônica (MONTE, 2005).

O baixo custo de produção aliado à eficiência na utilização das zeólitas em processos de adsorção tem conquistado grandes resultados nos últimos anos em que se faz o uso de resíduos industriais para sintetização deste material. Por exemplo, no tratamento de efluentes com teor de metais pesados devido às cavidades que podem ser ocupados por íons e moléculas de água com grande liberdade de movimento devido a elevada área superficial e volume de poros, as zeólitas têm apresentado boas características de separação desses metais por adsorção, isso ocorre, pois as zeólitas

apresentam uma estrutura cristalina tridimensional infinita. A zeólita permite a livre movimentação da água na estrutura cristalina fazendo um intercâmbio catiônico ou desidratação reversível da rede, operando como uma “esponja” ou peneira molecular, a qual não afeta a estabilidade estrutural e em que essa água pode ser eliminada (CELTA BRASIL, 2012).

Desde a sua introdução como uma nova classe de materiais industriais em 1954, a taxa anual de mercado de zeólitas sintéticas e peneiras moleculares tem crescido imensamente, para $1,8 \times 10^6$ t em todo o mundo em 2008 (DAVIS, 2009). As principais áreas de aplicação são como adsorventes, catalisadores e materiais de troca iônica. O maior mercado em volume (72 %) é a aplicação em detergente, em que a zeólita A (e, recentemente, tipo P) funciona como um trocador de íons. Em 2008, foram estimados $1,27 \times 10^6$ t para consumo nessa aplicação (DAVIS, 2009).

Em 2012, a produção de zeólita atingiu produção entre 2,5 a 3 milhões de toneladas, sendo China, Coreia, Japão, EUA e Cuba os principais produtores. Ao redor do mundo as zeólitas são exploradas por 36 países (CELTA BRASIL, 2012).

A utilização das zeólitas como adsorventes e catalisadores na indústria do petróleo e petroquímica ocorrem desde a década de 70 (SOUZA, 2003). O consumo de zeólita Y como catalisador em fluido de craqueamento catalítico (FCC) representa mais de 95 % do consumo total de catalisadores enriquecidos com sílica. Em menor volume, outra parte desse tipo zeolítico é utilizado, como no hidrocraqueamento químico e síntese petroquímica. As aplicações em adsorção são variadas e incluem: secagem e purificação do gás natural, os fluxos de petroquímicos (por exemplo, etileno, propileno, refrigerantes, janelas com isolamento), separações a granel (por exemplo, xilenos, parafinas normais) e na separação de ar para produzir oxigênio por adsorção com oscilação de pressão (PSA) ou processos de adsorção com oscilação de pressão de vácuo (VPSA). O preço de zeólitas varia consideravelmente dependendo da aplicação (DAVIS, 2009).

A partir da importância industrial das zeólitas no mundo moderno este trabalho apresenta como proposta a síntese de zeólita do tipo sodalita (SOD) utilizando como matriz o caulim de enchimento (CE), produto do beneficiamento do papel, proveniente da região amazônica como fonte de

Silício e Alumínio. O trabalho visa demonstrar a viabilidade da síntese de sodalita a partir do calor de dissolução dos aditivos, hidróxido e silicato de sódio, empregados como fontes complementares de sódio e silício no meio reacional. Outro ponto abordado nesse trabalho é a utilização do material zeolítico em processos de adsorção: íon cobre e vapor d'água.

2.0 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Sintetizar zeólita do tipo sodalita a partir de caulim de enchimento (CE) com calor de dissolução do hidróxido e do silicato de sódio e aplicar o material sintetizado em processos de adsorção.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar no processo de síntese da sodalita o efeito da temperatura, tempo e volume de água.
- Comparar o custo energético de formação da zeólita sodalita durante a síntese com e sem a utilização de fonte de calor externa.
- Verificar a melhor composição em termos de quantidade de argila tratada, zeólita, carvão e “fibra” (cabelo) para elaboração dos *pellets*.
- Utilizar zeólita do tipo sodalita e seus *pellets* na adsorção de íon cobre em solução aquosa e em vapor de água.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Caulim

O Caulim é uma rocha essencialmente formada por material argiloso composta por silicato de alumínio, sendo a sua estequiometria aproximada de fórmula $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (GRIM, 1968). Sua origem vem da palavra chinesa Kauling (colina alta) e se refere a uma colina de Jauchau Fu, ao norte da China, onde o material é obtido há muito tempo (SILVA, 2001). É formado essencialmente pela caulinita, apresentando em geral cor branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro. É um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros) (SILVA, 2001).

Segundo Skinner (1970), a caulinita é um argilomineral construído por silicato de alumínio hidratado, enquanto o caulim é uma rocha composta principalmente por um grupo dos minerais dentre os quais ocorrem à presença de caulinita, diquita, nacrita, folerita, anauxita, colirita, tuesita e haloisita, sendo a caulinita o mineral mais comum do caulim. O quartzo, a mica, o feldspatos, óxidos de Fe, Ti, Al e outros são alguns dos minerais acessórios que podem ser encontrados no caulim, de acordo com Murray e Keller (1993).

A fórmula química dos minerais do grupo da caulinita é $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$, em que m varia de 1 a 3 e n de 2 a 4. O principal constituinte do caulim é o mineral caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) em que estão presentes os elementos alumínio, silício, hidrogênio e oxigênio, além de outros que podem ser encontrados e são apresentadas em termos de óxidos (SILVA, 2001). Estudos realizados por Rocha Júnior (2015) mostram a composição química do caulim macio da região norte do Brasil estão em torno de 39,8 % de Al_2O_3 , 46,3 % de SiO_2 e 13,9 % de H_2O .

Para Silva (2001), o caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. Isso é possível devido às propriedades físico-químicas mencionadas na literatura, tais como:

— Desfloculação – é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima;

- Tixotropia - é o fenômeno de transformação sol-gel de isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial;
- Viscosidade – é o tempo, em segundos, para escoar volumes de 200 e 250 cm² de barbotina em viscosímetro de Mariotte;
- Granulometria – é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns);
- Cristalinidade – apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas;
- Densidade real – 2,6 g/cm³;
- Ponto de fusão – de 1.650 a 1.775°C;
- Resistência mecânica – baixa em relação às outras argilas;
- Plasticidade – menos plástico que as demais argilas;
- Morfologia – apresenta partículas lamelares euédricas;
- pH – depende do poder de troca do íons e das condições de formação do caulim; é medido com potenciômetro e oscila entre 4,3 e 7;
- Alvura – é a propriedade de medida da refletância do caulim, através de aparelhos como o ZE (ZeissElrepho), o Photovolt e o GE/Reflectometer;
- Módulo de ruptura – medido em atmosferas a 80 % de umidade relativa;
- Abrasão – propriedade medida em termos de perda de peso em miligramas.

A caulinita é um argilomineral que apresenta uma estrutura em camadas do tipo 1:1 (T - O), constituída por duas folhas superpostas, sendo uma composta por tetraedros de SiO₄ e a outra por octaedros de gibbsita Al(OH)₃ ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente apolar (GIESE JR, 1988; SOUZA SANTOS,1989). Na Figura 1 é mostrado o arranjo espacial das camadas tetraédricas e octaédricas da caulinita.

A estrutura octaédrica apresenta como seu átomo central o Alumínio, preenchendo 2/3 dessa estrutura, no subgrupo do caulim há a formação de dois octaedros interligados a uma mesma folha, dioctaédrica ao subgrupo do

caulim (GOMES, 1986). A interligação cristalográfica ao longo do eixo a e b (Figura 2) mostram a continuidade dessa estrutura, entretanto o empilhamento das folhas (T – O) ocorrem ao longo da direção c, revelando uma distância basal (d_{001}) de 7,15 Å em difração de raios X, característico da fase caulinita. Segundo Gomes (1986) e Souza Santos (1989), em média, em um cristal de caulinita pode ser encontrado entre 40 a 50 camadas estruturais. As camadas adjacentes são interligadas por oxigênios e hidrogênio (em grupos hidroxilas – OH) em planos atômicos justapostos. A energia de ligação entre estas camadas é variável dentro do grupo do caulim, porém para todas as espécies, entre 500 e 700 °C todos os OH são eliminados (GOMES, 1986). Norton (1975), observou que grande parte das caulínitas apresenta estrutura triclínica.

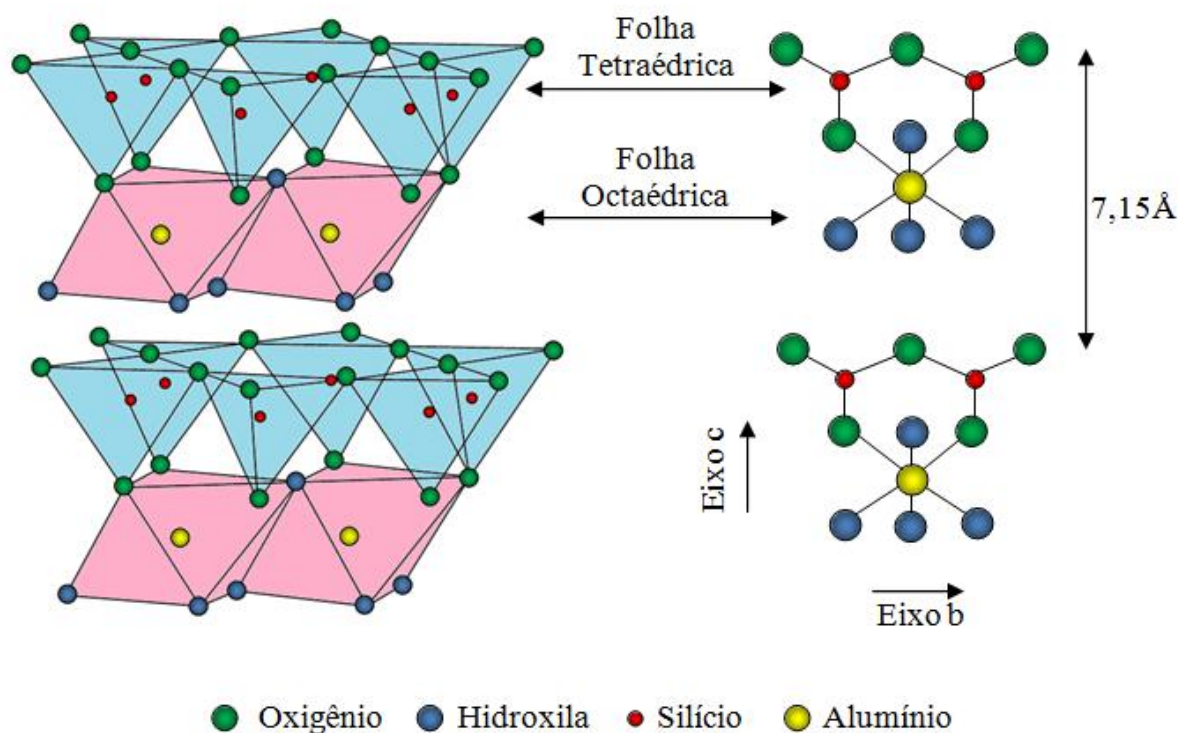


Figura 1. Representação da estrutura cristalina da caulinita (Fonte: Rocha Junior 2015, adaptado de Santos, 1989).

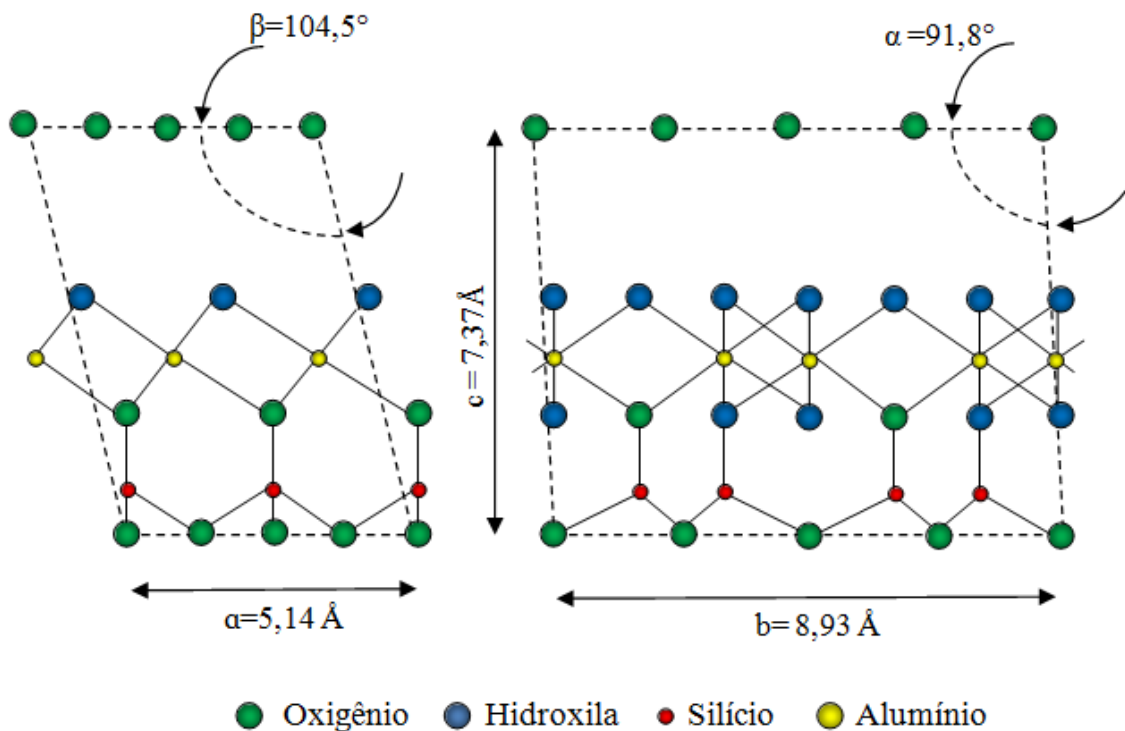


Figura 2. Representação da célula unitária da caulinita
(Fonte: Rocha Junior, 2015, adaptado de Santos, 1989)

Segundo Luz e Damasceno (1993) e Souza Santos (1989), as jazidas de valor econômico de caulim podem ocorrer em dois tipos de depósitos (primário ou residual e secundário), isso ocorre, pois, a formação do caulim está intimamente ligada à alteração de silicatos de alumínio, predominantemente de feldspatos (componentes usuais de pegmatitos, granitos e outros tipos de rochas ricas em feldspato).

Os caulins primários apresentam-se como um produto da degradação de rochas *in situ*, assim este tipo de caulim é composto por uma mistura de caulim, feldspatos parcialmente decompostos e minerais rochosos inalterados (NORTON, 1975; LUZ e DAMASCENO, 1993). Alguns depósitos de caulins primários contêm biotita e sofrem alterações tanto na caulinização, bem como em sua coloração, pelo efeito da presença de ferro. Em geral, os minerais responsáveis (anatásio, rutilo, biotita) pela coloração deste caulim se encontram em maior concentração na fração de 20 μm (GOMES, 1986).

A pureza do caulim depende da pureza da rocha original, do grau de desintegração desta rocha, da quantidade de matérias externas perdidas por solução e quantidades de impurezas de outras procedências. A classificação dos caulins primários de acordo Luz e Damasceno (1993) são:

— Intemperizado: Este tipo de depósito ocorre em região de clima tropical (quente e úmido), cujas condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos, e de outros aluminossilicatos presentes em granitos e rochas metamórficas. Até mesmo outras argilas e folhelhos podem também ser alterados para uma mistura constituída de caulinita e quartzo. Do ponto de vista do processo, o que ocorre é a hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguido de remoção de álcalis (LUZ e DAMASCENO,1993). Segundo Norton (1975), as reações de alteração ocorrem simultâneas e/ou etapas, como descrito nas Equações 3.1 (hidrólise), 3.2 (perda de sílica) e 3.3 (hidratação):



— Hidrotermal: Neste tipo de depósito a alteração da rocha ocorre pela circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta (ou água juvenil). Para que haja circulação desse fluido (água quente) é necessário que a rocha tenha porosidade e permeabilidade adequada. Os granitos são as “rochas mãe” mais comuns na formação dos depósitos hidrotermais de caulins primários. Se esses granitos apresentam, por exemplo, baixo ou pequeno conteúdo de biotita, tanto melhor, pois assim será menor o efeito da liberação do ferro sobre a coloração (avermelhada) do caulim, durante o processo de caulinização (LUZ e DAMASCENO,1993).

— “Solfataras”: Nesse tipo de depósito as rochas são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores ou água, ricos em enxofre. Devido à presença do enxofre, normalmente na forma nativa, é comum a formação da caulinita em grande quantidade. Nas rochas vulcânicas o quartzo se encontra em granulometria fina, comparável a caulinita, sendo, portanto, extremamente difícil a sua remoção por uma simples classificação granulométrica, o que torna o produto rico em quartzo e, portanto, abrasivo. O principal uso do caulim “solfataras” dá-se na fabricação do cimento branco, em que a presença de sílica e sulfato, mesmo em altos teores, não afeta a característica do produto final (LUZ e DAMASCENO,1993).

Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água doce. As várias origens geológicas do caulim resultam em diferenças notáveis na composição mineralógica, principalmente nos componentes não argilominerais. Os caulins secundários apresentam teores menores de quartzo e mica, mas tem contaminação de óxido de ferro e titânio, que podem alterar a cor branca original. Outro efeito importante é a granulometria mais fina dos argilominerais (LUZ e DAMASCENO, 1993). De acordo com Souza Santos (1989) a granulometria naturalmente fina destes caulins, permite que fique longo tempo em suspensão e também dão origem a extensos depósitos com grande valor agregado.

Os caulins secundários são classificados em três grupos: caulins sedimentares, areias caulínicas, argilas plásticas, refratárias e silicosas (SOUZA SANTOS, 1989; LUZ e DAMASCENO, 1993).

— Caulim sedimentar: apresenta uma característica bastante marcante após o beneficiamento, mostrando uma percentagem superior a 60 % em caulinita, o que confere a este material um aproveitamento na indústria do papel.

— Areia Caulínica: contém 20 % de caulinita, diferentes das características encontradas nos caulins sedimentares são aproveitáveis após o beneficiamento para a construção civil.

— Argilas plásticas: são constituídas essencialmente de caulinita, com a presença de illita e material carbonoso, composição química similar as da refratária, porém com associação de gibbsita e halloysita. A argila silicosa (*Flint clay*) é constituída basicamente por caulinita, ferro e outros componentes fundentes (SOUZA SANTOS, 1989).

O caulim tem uma grande importância industrial, uma das mais importantes aplicações do caulim é como agente de enchimento (*filler*) e de cobertura (*coating*) na produção do papel (MURRAY, 2007). Outros usos do caulim em seguimentos industriais são: indústrias cerâmicas, de plástico, de borracha, de tintas, de materiais refratários, de adesivos, de cimentos, de inseticidas, de pesticidas, de produtos alimentares e farmacêuticos, de catalisadores, de absorventes, além de sua utilização como matéria-prima em processos de síntese zeolítica (ROCHA JUNIOR, 2015).

3.1.1 Metacaulinita

A metacaulinização é um processo de ativação térmica da estrutura da caulinita, nesta etapa ocorre remoção dos grupos estruturais OH que saem da estrutura na forma de vapor de água. A transformação ocorre de tal forma que as folhas octaédricas de átomos de alumínio sofrem mudança de coordenação, de uma estrutura hexaédrica, presente na caulinita, para uma estrutura penta e/ou tetraédrica no metacaulim, aumentando a sua reatividade. A estrutura tetraédrica dos átomos de silício não sofre alteração em sua coordenação, mas sim distorções que ajudam no aumento da reatividade da metacaulinita (BRECK, 1974).

A eliminação de água adsorvida à superfície das partículas inicia-se aos 200 °C e o processo de metacaulinização é iniciado em aproximadamente 450 °C, completado em cerca de 600 °C, nesta fase há a liberação das hidroxilas da caulinita na forma de vapor, ocorrendo um colapso da sua estrutura original da caulinita, convertendo-se em uma forma não cristalina denominado caulim calcinado ou metacaulinita. O processo de desidroxilação da caulinita constitui-se em uma reação endotérmica. O material formado é amorfo, porém com alguma estrutura residual, na qual a perda de hidroxila promove apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons alumínio na camada octaédrica (SOUZA SANTOS, 1989). Em uma análise térmica do caulim pode se observar esta transformação de fase caulinita para metacaulinita a partir de um pico endotérmico no termograma na faixa de temperatura mencionada (450 – 600 °C) para a desidroxilação (ROCHA JUNIOR, 2015). Porém de acordo com Grim (1968) poderá haver uma modificação nesta faixa de uma caulinita para outra, sendo esta variação explicada pela diferença nos tamanhos das partículas de cada amostra, bem como sua cristalinidade. A perda de água neste processo é próxima de 13,95 %. O produto aluminossilicato continua com uma estequiometria na razão SiO₂ e Al₂O₃ de 2:1, como no caulim (Equação 3.4).



3.1.2 Mercado do Caulim

A produção mundial de caulim em 2014 foi de 40 Mt, com o Uzbequistão aparecendo em 1º lugar com 7 Mt, seguido pelos EUA, com 5,8 Mt, a Alemanha (4,5 Mt), Turquia (3,8 Mt) e República Tcheca (3,1 Mt). O Brasil ocupou a 6ª colocação (1,8 Mt) (USGS, 2015). A demanda mundial de caulim decresceu 0,5 %, caindo de 40.296 Mt (2013) para 40.090 Mt (2014) (ICHIHARA, 2015).

Segundo Ichihara (2015), a produção brasileira de caulim ainda está voltada, quase que exclusivamente para a exportação, em que os principais países de destino das exportações de bens primário de caulim foram: Bélgica (34 %), Estados Unidos (26 %), Canadá (15 %), Finlândia (10 %) e Itália (6 %). Em relação ao caulim manufaturado, os principais destinos foram: Paraguai (18 %), Estados Unidos (14 %), Bolívia (13 %), Argentina (12 %) e Angola (11 %).

Informações do Sumário mineral (2015) mostram que empresas CADAM, a PPSA e a IMERYS são as maiores produtoras de caulim do Brasil, situam-se na Região Norte do país. O Estado do Pará representou cerca de 80 % do total da produção interna do caulim brasileiro em 2014, com 1.435.239 t produzidas. O Estado do Amapá apresenta a 2ª maior produção caulim com 272.628 t produzidas, cuja mina se localizada em Vitória do Jari e Laranjal do Jari, e o seu beneficiamento ocorre em Almeirim no Pará.

3.1.3 Produção de Caulim

A Tabela 1 demonstra a estatística de produção do caulim no Brasil nos últimos anos. Os setores industriais que mais importam caulim do Brasil são as indústrias de papel devido às suas propriedades e como elemento de alvura e fixação de impressão, utilizado para revestimento “coating” (material utilizado no revestimento de papel de alta qualidade para escrita e impressão) e para carga “filler”. O grupo João Santos em Capanema-PA e Itaituba-PA são os consumidores internos do caulim no Brasil, outra utilização do caulim no Brasil é em indústrias de cerâmica de louças (ICHIHARA, 2015).

Tabela 1. Principais estatísticas do caulim - Brasil

Discriminação		Unidade	2012	2013 ^(r)	2014 ^(p)
Produção	Bruta (minério)	(10 ³ t)	7145	6461	5883
	Beneficiada	(10 ³ t)	2388	2139	2055
Importação	Bens primários	(10 ³ t)	28,92	30,07	23,61
		(10 ³ US\$-FOB)	12317	12587	9888
	Manufaturados	(10 ³ t)	57753	43133	23389
		(10 ³ US\$-FOB)	88059	69737	39722
Exportação	Bens primários	(10 ³ t)	2096	2056	1930
		(10 ³ US\$-FOB)	236258	224754	209930
	Manufaturados	(10 ³ t)	106	0,89	0,87
		(10 ³ US\$-FOB)	3102	2699	2601
Consumo aparente ⁽¹⁾	Beneficiado	(10 ³ t)	320	113	149
Preço médio ⁽²⁾	Beneficiado ⁽²⁾	(US\$/t-FOB)	112,70	119,28	108,74

(Fonte: Adaptado de DNPM/DIDEM – Sumário mineral/2015)

(1) produção + importação – exportação; (2) média de preços nacionais de bens primários para o mercado externo; (p) preliminar; (r) revisado.

Segundo Farias (2009), as principais minas de grande porte que produzem caulim de alta qualidade no Brasil destinado à exportação para aplicação na indústria de papel são:

— A CADAM S/A localizada no morro do Felipe, no município de Vitória do Jari, na divisa dos Estados do Amapá e Pará tem uma usina de beneficiamento e porto privado, os quais estão na margem esquerda do Rio Jari, em Munguba, no Estado do Pará.

— Pará Pigmentos S/A – PPSA situada na bacia do Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará, no Estado do Pará beneficia o caulim próximo à mina, enviando-o por mineroduto para Barcarena, onde se localizam a usina de secagem, instalação de embalagem e o terminal portuário privativo.

— Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC, situada na bacia do Rio Capim, no município de Ipixuna do Pará, no Estado do Pará faz um pré-beneficiamento na mina e envia o produto via por mineroduto até Barcarena, onde finaliza o beneficiamento e embarca o caulim em terminal privativo.

Os depósitos de caulim do Rio Capim estão localizados no município de São Domingos do Capim, a 250 km ao sul de Belém-PA, ao norte e ao sul do igarapé Ciputena ou Bacuri, afluente da margem direita do Rio Capim (SOUZA SANTOS, 1992).

A caulinita é a principal constituinte do caulim, um argilomineral pertencente aos filossilicatos, de composição química teórica de 39,54 % de Al₂O₃, 46,54 % de SiO₂ e 13,96 % de H₂O, que devido as suas características de alvura e granulometria é utilizada, principalmente, na indústria de papel e,

secundariamente, na indústria química e cerâmica (Rochas & Minerais – Usos e Especificações, CETEM, 2005).

Criscuolo (2008), mostra que há uma variabilidade ao longo do perfil geológico nos depósitos de caulim do Rio Capim em função da profundidade, ou seja, ocorre um acréscimo no valor das alvuras à medida que a profundidade aumenta apresentando maior variação ao longo da seção vertical do que na horizontal, é percebido também piora da reologia do minério, a granulometria fica mais grosseira e o percentual de quartzo aumenta, enquanto teores de TiO_2 e Fe_2O_3 diminuem (Figura 3).

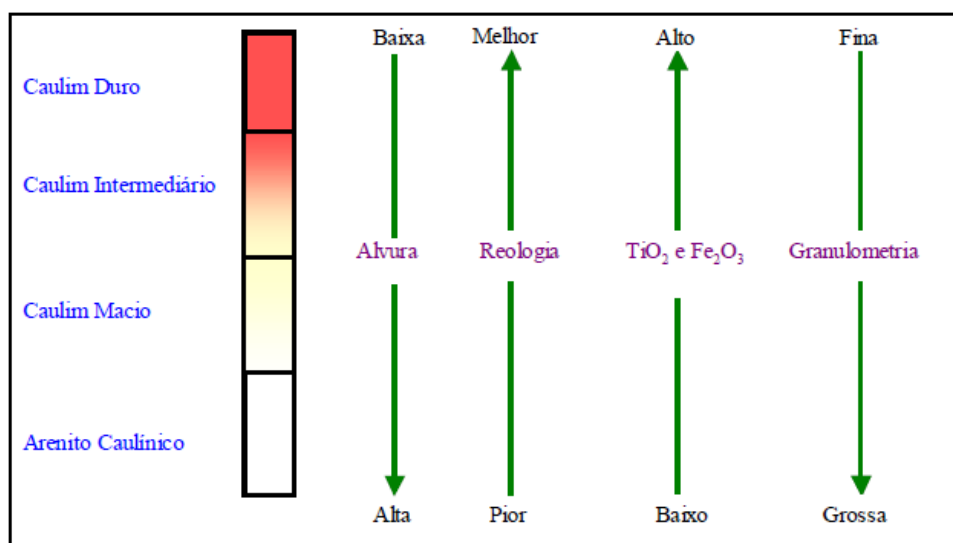


Figura 3. Variação no perfil geológico do depósito da Região do Capim (Fonte: Criscuolo, 2008).

3.1.4 Beneficiamento de Caulim

Os caulins ocorrem associados a várias impurezas, não atendendo, dessa forma, às especificações de mercado. As impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, influenciam diretamente na cor e alvura do caulim comprometendo sua qualidade (LUZ e DAMASCENO, 1993). Em busca de um aproveitamento eficiente do caulim, é necessária a realização de operações de beneficiamento do caulim por via úmida ou via seca. Este processo é constituído de britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática (LUZ e CHAVES, 2000).

— Beneficiamento via seca

Esse processo é utilizado em caulins com baixo teor de quartzo, elevado alvura e distribuição granulométrica adequada (> 90 % inferior a 2 μm). Nesse

processo, o caulim bruto é inicialmente fragmentado abaixo de 2,5 cm; em seguida, passa por secagem em secadores rotativos (CABRAL, 2009). Na etapa seguinte, o caulim é pulverizado em moinhos de rolos, para então ser classificado por tamanho, segundo um processo denominado flotação com ar, em que as partículas mais finas são conduzidas para o topo do separador por uma corrente de ar quente (LUZ *et. al.*, 2005). Como a maioria dos caulins não apresentam essas características predomina o beneficiamento por via úmida.

— Beneficiamento via úmida

A Figura 4, consta das etapas de dispersão, desareamento, classificação, fracionamento granulométrico através de centrífuga, separação magnética, flotação, floculação seletiva, lixiviação, filtragem, redispersão, secagem e calcinação (LUZ, 1993).

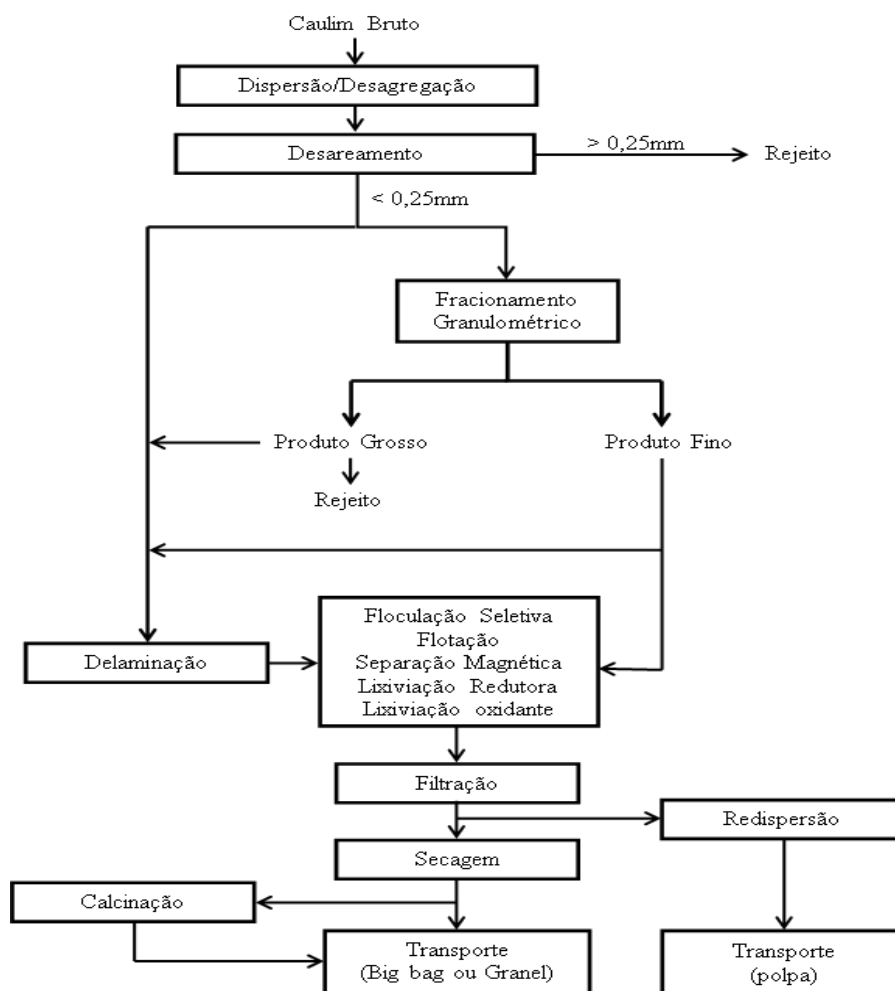


Figura 4. Beneficiamento a úmido do caulim para utilização na indústria do papel

(Fonte: Adaptado de Luz *et al.*, 2005)

O início do beneficiamento ocorre na dispersão, processo no qual a água e adicionada ao caulim bruto, o qual é transformado em polpa em agitadores móveis, através da adição de água e dispersante químico. No desareamento o material proveniente da dispersão é levado a um classificador de arraste ou ciclone em que são sedimentados os materiais mais grosseiros, constituídos por mica, quartzo, feldspato, entre outros ($> 0,25 \mu\text{m}$), sendo em seguida reprocessado por equipamentos de fracionamento. Na lixiviação o caulim passa por um processo oxidante ou redutor, o qual é alvejado pela remoção de impurezas. Na separação magnética, a utilização de equipamentos magnéticos com campo de até 50 KGAUSS remove impurezas como o anatásio, o rutilo, a hematita, a mica e a pirita. Na delaminação são desfeitos os *booklets* (empilhamentos) presentes no caulim a fim de diminuir a granulometria e a perda de material caulínico descartado como areia (LUZ e CHAVES, 2000; LUZ *et. al.*, 2005). A água do material proveniente do tanque de vazamento é retirada na etapa de filtração. Este processo é realizado através do método da prensagem por meio de uma bomba de recalque, em que a mistura é recalçada para dentro de filtros prensa, obtendo-se assim uma torta com aproximadamente 65 % de sólidos. As tortas são expostas ao sol e as correntes de ar, das quais ficam secas perdendo umidade. Em dias chuvosos, essa secagem é feita de forma forçada através de fornos à lenha. Depois da calcinação são trituradas, ensacadas e destinadas à comercialização (CABRAL, 2009).

Segundo Silva (2001), três tipos de rejeitos são originados no processo de beneficiamento de caulim:

- O caulim flint ou duro rico em ferro;
- O caulim proveniente da etapa de desareamento composto por partículas grosseiras (principalmente quartzo sob a forma de areia);
- O caulim constituído essencialmente por uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita, apresentando empilhamento de suas partículas que não foram totalmente dispersas durante o processamento, estando estas acompanhadas por teores de ferro e titânio, sendo este mais volumoso (aproximadamente 25 % em relação ao caulim produzido), originário principalmente nas etapas de centrifugação, separação, magnética e branqueamento.

No processo de beneficiamento do caulim, o primeiro resíduo é aproveitado parcialmente (15 %), na qual é misturado com o material mais puro denominado *soft*, sendo o restante acondicionado na própria cava da mina, após a exploração (SILVA, 2001). Os resíduos sobressalentes são depositados em grandes lagoas de contenção localizadas próximas ao local da usina (Figuras 5 e 6), possibilitando o trabalho de reflorestamento nestes locais (SILVA, 2001).



Figura 5. Início do acondicionamento de uma das áreas de exploração de caulim na Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) para posterior reflorestamento (Fonte: Adaptado de ROCHA JUNIOR, 2015)



Figura 6. Lagoa de sedimentação da Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e área de reflorestamento (Fonte: Adaptado de GOOGLE MAPS, 2016)

3.1.5 Legislação aplicada à indústria da mineração

A legislação brasileira dispõe de Políticas para minimizar e recuperar os impactos gerados na mineração. O caulim como um argilomineral inclui-se nos decretos e leis aplicáveis, entre os quais se destacam a Lei nº 6938, de 31/08/1981, regulamentada pelo do Decreto Federal nº 88.351, o qual instituiu a política nacional do meio ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no país, condições ao desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana. Para o controle desses impactos ambientais, o poder público, no exercício de sua competência de controle, expedirá as seguintes licenças:

- Licença Prévia (LP), na fase preliminar do planejamento da atividade, contendo requisitos básicos a serem atendidos nas fases de localização, instalação e operação, observados os planos municipais, estaduais ou federais de uso do solo;

- Licença de Instalação (LI), autorizando o início da implantação, de acordo com as especificações constantes do Projeto Executivo aprovado;

- Licença de Operação (LO) autorizando, após as verificações necessárias, o início da atividade licenciada e o funcionamento de seus equipamentos de controle de poluição, de acordo com o previsto na licença Prévia e de Instalação.

A Resolução do CONAMA nº 01, em seu Artigo 2º estabelece as definições necessárias para o licenciamento de atividades modificadoras do meio ambiente, a qual dependerá de elaboração de estudo de impacto ambiental e respectivo relatório de impacto ambiental - RIMA, a serem submetidos à aprovação do órgão estadual competente, e do IBAMA em caráter supletivo.

O decreto dispõe sobre a regulamentação do artigo 2º, inciso VIII, da lei nº 6.938/81, em que promove a submissão do Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) à aprovação do órgão ambiental competente quando implementado o Estudo de Impacto Ambiental - EIA e do Relatório do Impacto Ambiental – RIMA.

3.2 Zeólita

Zeólita é um termo de origem grega (zein = ferver + lithos = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Cronsted para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidos (MUMPTON, 1981; GOTTARDI, 1989). Em 1757, Cronstedt descobriu o Stilbite mineral. Este perdeu água quando aquecido com uma chama, um processo hoje conhecido como "intumescer", pois, muitas zeólitas parecem ferver quando aquecidas. A partir desta descoberta as zeólitas são consideradas como um dos grupos mais abundantes de minerais na terra. Até agora foram descobertas mais de 40 espécies naturais. A síntese de zeólitas é conhecida desde 1862 e identificadas com a técnica de difratometria de raios X (GUTIÉRREZ, 2008).

Ao longo dos últimos 200 anos poucos setores demonstraram interesse pelas zeólitas, exceto o seguimento de joias. Em 1858 Eichhorn conseguiu demonstrar a capacidade de troca catiônica reversível apresentada pelas zeólitas chabazita e natrolita (DYER, 1988). A descoberta de bacias sedimentares de zeólitas naturais conduziu a situação para o aproveitamento desse mineral em diversas aplicações. Atualmente mais de 130 zeólitas já foram sintetizadas deixando o campo aberto para novos estudos, aplicações e condições de sínteses para novas zeólitas artificiais, por outro lado, na natureza, somente foram encontradas quatro dezenas de zeólitas naturais (GUINET e RIBEIRO, 2004).

Segundo Clarke (1980), zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck (1974) constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica (LUZ, 1994). Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores (LUZ, 1994). Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande (LUZ, 1994). A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (CLIFTON, 1987).

Por conter cavidades e canais que podem ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, trocáveis, historicamente, as zeólitas vinham sendo consideradas tectossilicatos apresentando uma estrutura tridimensional em que os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{4-}$, formando um arcabouço diversificado (FLANINGEN, 1981). Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3:(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$, e que $\text{O}:(\text{Si}+\text{Al}) = 2$. Em seguida, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeólitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas (MONTE, 2005). Foi constatado por Dyer (1995) que à zeólita se referia a partir de um conceito mais amplo, ou seja, a definição *sensu stricto* de zeólitas – compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

O Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names (COOMBS *et al.*, 1997), propôs o conceito de que as zeólitas são toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada uma consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, extrapolando o universo dos tectossilicatos. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados (MONTE, 2005). Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. A desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C , em fases hidratadas, sendo quase sempre reversível. Segundo Monte (2005), o arcabouço pode ser interrompido por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

Para Dana (1899), zeólitas são uma família de silicatos de alumínio hidratados (principalmente com a presença de sódio e cálcio, também raramente, bário e estrôncio) relacionados em composição, condições de formação e em métodos de ocorrência. De acordo Tschernich (1992), todas as zeólitas apresentavam estruturas de silicato de alumínio hidratado com metais

alcalinos e alcalinos terrosos fracamente ligados, sendo estas observações os primeiros parâmetros químicos para distinguir as zeólitas dos outros minerais.

Breck, em 1974, definiu zeólitas como silicatos de alumínio hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Em sua estrutura, as zeólitas são constituídas por "armações" de silicatos de alumínio que são baseadas em uma infinita rede tridimensional de tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{-5}$ e $(\text{SiO}_4)^{-4}$ ligados entre si por átomos de oxigênio, formando uma estrutura contendo canais e interconexões de vazios que são ocupados pelo cátion e moléculas de água. As zeólitas ao sofrer desidratação apresentam uma boa estabilidade no arranjo cristalino, uniformidade dos canais dos cristais, densidade baixa e elevado volume de poros, bem como, tem uma boa condutividade elétrica, grau de hidratação, permite trocas catiônicas, adsorção de vapores e gases e podem ser usados como catalisadores (BRECK, 1974; CLIFTON, 1987).

A Equação 3.6: demonstra a representação empírica de uma zeólita.



Em que M um cátion que pode ser trocado e n sua valência, x é geralmente igual ou maior que 2 e y representa a quantidade de moléculas de água. Entretanto a estrutura da zeólita é mais bem expressada pela da Equação 3.7:



Em que M é um cátion de valência n, w é o número de moléculas de água e (x+y) número total de tetraedros por célula unitária.

Segundo o subcomitê de zeólitas da IMA (International Mineralogical Association) estruturas de silicatos puros, AlPO_4 , vários ferrocianetos, heteropoliácidos e seus sais (fosfatos, arsenatos, etc.), apesar destes não apresentarem essencialmente oxigênio, silício e alumínio são classificados como zeólitas. Gianneto (1989), pormenorizou que silicatos puros, aluminofosfatos (AIPOs), silicaluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAIPOs), entre outros, todos são considerados zeólitas (COOMBS *et al.*, 1997).

3.2.1 Classificação e estrutura das zeólitas

A composição química das zeólitas, o tamanho da cavidade que está relacionado à quantidade de átomos de oxigênio na estrutura, a dimensionalidade das redes de canais (unidirecional, bidirecional ou cruzado e tridimensional) e a relação aos grupos estruturais podem classificar os diversos tipos de zeólitas (GIANNETTO, 2000). Os centros ativos em geral estão localizados no interior dos poros, necessitando que ocorra a difusão dentro das moléculas desses sítios (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

A Tabela 2 representa uma classificação de acordo o tamanho dos poros das zeólitas

Tabela 2. Classificação do grupo da zeólita quanto ao tamanho dos poros em angstrom

Zeólitas	Nº de átomos de Oxigênio relacionados à microporosidade	Diâmetro dos poros (Å)	Exemplo
Poros extragrandes	18	$9 < \phi$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \phi < 9$	Y, β , ZSM-12
Poros médios	10	$5 < \phi < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequenos	8	$3 < \phi < 5$	A, Erionita

Fonte: Giannetto (2000), com modificações.

Flanigen (1980), propôs outra classificação (Tabela 3), a qual envolve a proporção entre silício (Si) e alumínio (Al). A alta proporção de sílica aumenta o teor de acidez das zeólitas e sua estabilidade térmica.

Tabela 3. Classificação da zeólita quanto a proporção de Si/Al (Silício/Alumínio)

Proporção de sílica na zeólita	Proporção de Si/Al
Baixa proporção	$Si/Al \leq 2$
Proporção intermediária	$2 \leq Si/Al \leq 5$
Alta proporção	$Si/Al \geq 5$

Fonte: Flanigen (1980), com modificações.

A classificação que envolve a dimensionalidade das zeólitas é caracterizada pela capacidade de mobilização de reagentes no interior da zeólita (GRECCO *et al.*, 2013). A Tabela 4 apresenta zeólitas com canais unidirecionais, cruzados e nas três direções x, y e z.

Tabela 4. Classificação das zeólitas de acordo a dimensionalidade da rede de canais

Nome comum da zeólita	Símbolo estrutural	Dimensionalidade
Zeólita A	LTA	Tridimensional
ZSM – 5	MFI	Tridimensional
Zeólita β	BEA	Tridimensional
Clinoptilolita	Cln	Cruzado ou Bidirecional
ZSM – 12	MTW	Unidirecional

Fonte: Giannetto (2000), com modificações.

Apresentando um estudo topológico mais aprofundado da estrutura cristalina Breck (1974) e Clifton (1987), desenvolveram uma classificação levando em consideração os grupos estruturais, os quais têm em comum uma subunidade estrutural dentro de uma matriz específica de tetraedros (Al, Si)O₄. Sendo estas subunidades estruturais, as unidades secundárias de construção (USC), dependendo do tipo de anel, número de tetraedros e o arranjo cristalino são possíveis à obtenção de uma grande variedade de zeólitas (Tabela 5).

Tabela 5. Grupos das zeólitas baseadas nas USC.

Grupo	Unidades secundárias de Construção (USC)	Exemplos de Zeólitas
1	Anéis simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anéis simples de 6 tetraedros (S6R)	Sodalita, levynita
3	Anéis duplos de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A, ZK-4
4	Anéis duplos de 6 tetraedros (S6R)	Zeólita X, Y e chabazita
5	Configuração 4-1, T ₅ O ₁₀	Natrolita, scolecita
6	Configuração 5-1, T ₈ O ₁₆	Mordenita, ferrierita
7	Configuração 4-4-1, T ₁₀ O ₂₀	Stilbita, clinoptilolita

Fonte: Breck (1974) com modificações.

Os elementos silício (Si) e alumínio (Al) presentes na estrutura cristalina promovem um arranjo tridimensional tetraédrico (TO₄), em que T é algum cátion em coordenação tetraédrica, realizando ligação química parte iônica e parte covalente, pois as cargas destes cátions são distribuídas igualmente entre os oxigênios vizinhos, assim, cada O²⁻ pode se ligar a outro silício e participar de outro tetraedro, com os oxigênios situados nos vértices dos tetraedros (CELTA BRASIL, 2012). Essa conformação estrutural forma uma cadeia polimérica capaz de formar unidades básicas de construção (UBC) e

enormes redes constituídas por blocos idênticos (célula unitária) (GUISNET e RIBEIRO, 2004). O alumínio como cátion central produz uma deficiência de carga elétrica, permitindo que a estrutura cristalina comporte um metal alcalino ou alcalino terroso que equilibra a carga negativa (BRECK, 1974). A estrutura formada contém cavidades na forma de canais e cujos espaços são suficientemente grandes para permitir a passagem de determinados compostos, sendo ocupados usualmente por moléculas de H₂O e cátions, que são comumente trocáveis (Figura 7) (CELTA BRASIL, 2012).

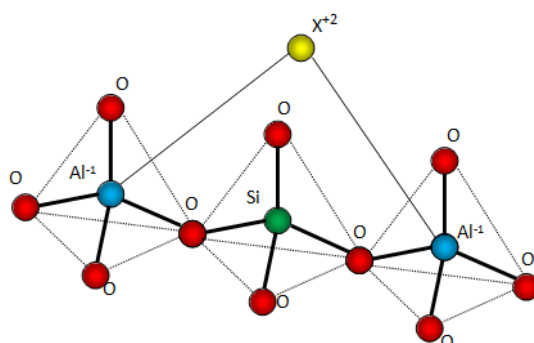


Figura 7. Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro. (Fonte: Rocha Junior, 2011).

As unidades básicas de construção (UBC) são redes tridimensionais (Figura 8a) que se polimerizam por serem formadas por elementos de coordenação tetraédrica, tais como o silício e alumínio que continuam a polimerização se conformando em estruturas mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção (USC) (Figura 8b e 8c).

As USC apresentam até 16T (átomos) podendo formar anéis (R) simples (S) ou duplos (D) de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Figura 9) (MEIER e OLSON, 1992).

A polimerização cristalina das USC continua dando origem aos poliedros de construção ou unidades terciárias de construção (UTC) (Figura 10) (BRECK, 1974; MEIER e OLSON, 1992).

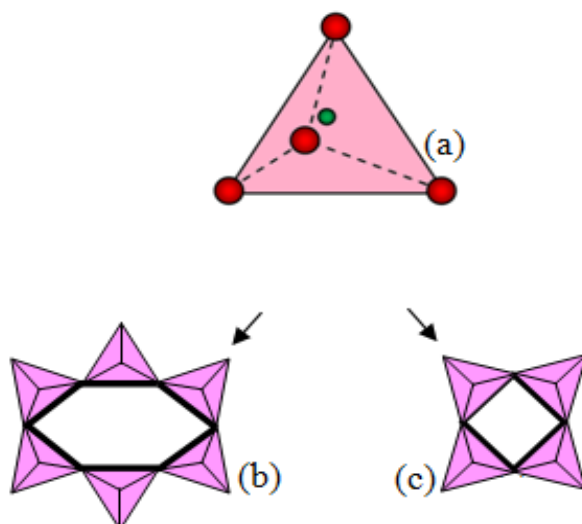


Figura 8. Representação esquemática da formação de USC a partir de uma UBC: a) unidade primária, b) unidade secundária S6R, c) unidade secundária S4R

(Fonte: Rocha Júnior, 2015).

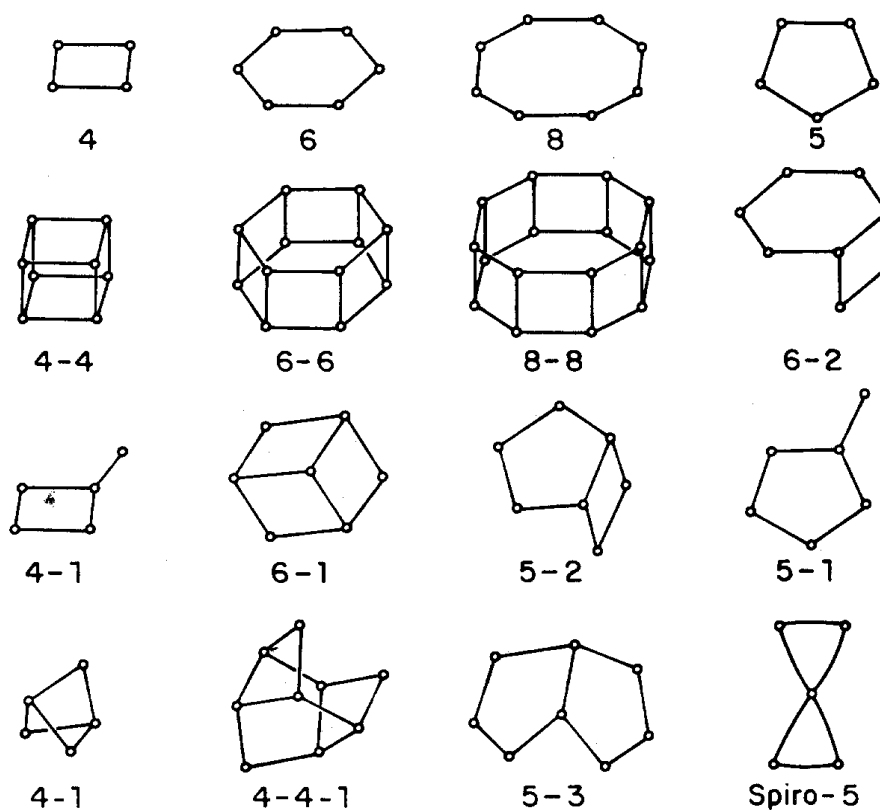


Figura 9. Unidades secundárias das zeólitas
(Fonte: Meier e Olson, 1992).

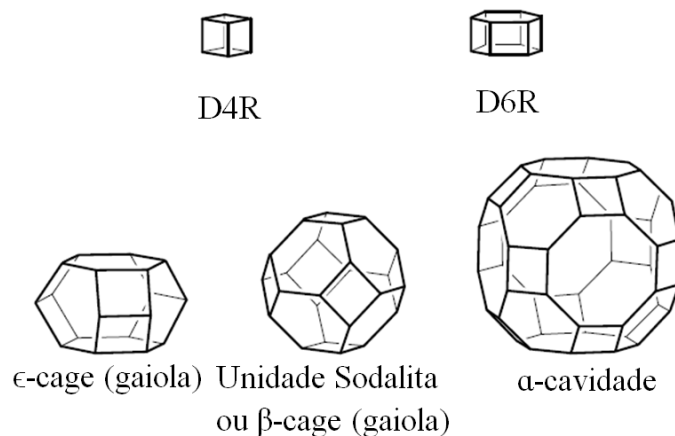


Figura 10. Algumas unidades e cages (gaiolas)/cavidades presentes nas estruturas de várias zeólitas (Fonte: Cejka *et al.*, 2007).

A partir das combinações destas diferentes USC, que variam desde simples anéis de 4 tetraedros (S4R) a grandes poliedros (UTC), várias zeólitas podem ser formadas como pode-se ver na Figura 11 (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

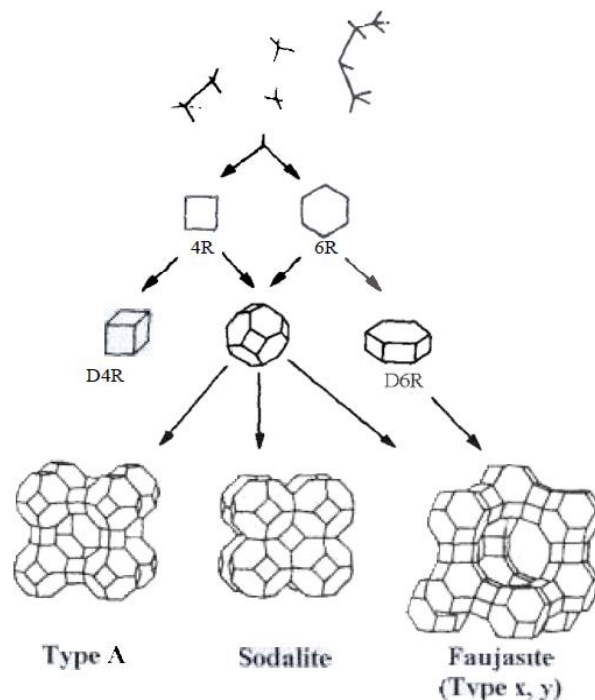


Figura 11. Formações de diferentes zeólitas a partir de unidades secundárias de construção.

(Fonte: Byrappa e Yoshimura, 2001)

Segundo Luz (1995), a estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra.

Os anéis que formam a estrutura zeolítica podem promover a sua classificação, pois as aberturas dos poros mudam de acordo o número de átomos presentes nos anéis. Pode-se assim designar n-anel, no qual n é o número de T-átomos (usualmente também o número de O-átomos) no anel. Por exemplo, a zeólita A (Figura 12) tem um 8-anel, o qual é considerado um poro pequena de abertura, um de 10-anel média abertura e 12-anel grande abertura, com diâmetro livre ou largura efetiva de poro de aproximadamente 4,1, 5,5 e 7,4 Å, respectivamente (CEJKA *et al.*, 2007).

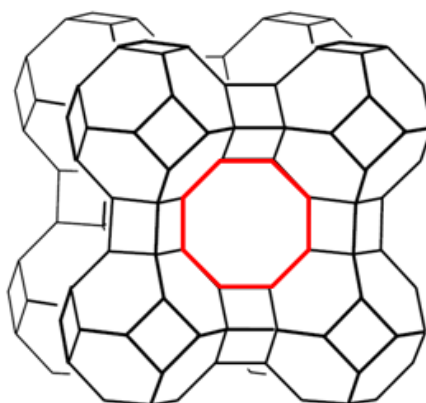


Figura 12. Estrutura da zeólita A evidenciando seu poro constituído por um anel de 8 tetraedros (8-anel).
(Fonte: Rocha Junior, 2015).

3.2.2 Zeólitas: Síntese

Em 1848, Wöhler, pela primeira vez, em seu experimento efetuou a recristalização de apofilita na faixa de temperatura entre 180-190 ° C e pressão entre 10-12 atm utilizando água como solvente (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

Em várias tentativas efetuadas, St Claire Deville em 1862 conseguiu realizar a síntese de levynita pelo método hidrotermal, o qual utilizou uma

solução de aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de vidro aquecendo a 170°C, em seu laboratório. (BRECK, 1974; CUNDY e COX, 2005).

A falta de equipamentos e técnicas para identificação e consequente comprovação dos experimentos com sínteses de zeólitas restringiram a comprovação da elaboração desses materiais em laboratórios nos anos seguintes (BRECK, 1974).

No final de 1940, Richard Barrer na *Imperial College* em Londres e Robert Milton na *Linde Division* da *Union Carbide Corporation* realizou estudos para sínteses de zeólitas e consagrou a técnica de produção de zeólitas a qual se conhece atualmente. O trabalho de Barrer foi a conversão de fases minerais utilizando soluções salinas concentradas e elevadas temperaturas na faixa entre 170 a 270 °C. Já Milton (1940) utilizou primariamente géis de silicato de alumínio recém-precipitado, matéria-prima reativa, fazendo com que a reação ocorresse suavemente. Estes experimentos o levaram a descoberta das zeólitas A e X por Robert Milton (CUNDY e COX, 2005).

As observações feitas por Dyer (1988) nos últimos 30 anos foram vistos muitos estudos sistemáticos de sínteses de zeólita, em vista para gerar novas estruturas e esclarecer os seus modos de formação no laboratório e na natureza. A possibilidade de estrutura zeolítica foi revelada através de programas de computador nos quais foram estimados que há seis milhões de estruturas zeolíticas possíveis, levando os estudos no âmbito das zeólitas ainda por mais alguns anos (ROCHA JUNIOR, 2015).

Os processos de produção de zeólitas utilizados comercialmente são descritos como dois (LUZ, 1995):

— O processo de cristalinização de caulim calcinado em que ocorre a conversão do caulim na faixa de temperatura entre 500 e 600 °C em um material amorfo conhecido como metacaulim, o qual é convertido, *in situ*, em zeólitas ao ser posto em reação com uma solução de hidróxido de metal alcalino em uma temperatura controlada. Desta forma, o meio reacional e condições ambientais do meio governará a formação do tipo de material zeolítico (BRECK, 1974).

— O processo hidrogel que consiste em formação de zeólitas a partir de um hidrogel de aluminossilicatos, sempre de sódio. Este material é posto em

condições reacionais adequadas sofrendo cristalização dos elementos silício e alumínio presentes no aluminossilicato com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, formando um hidrogel amorfo ou gel de síntese, o qual forma uma estrutura cristalina ordenada por rearranjo do aluminato e os ânions de silicato presente no meio reacional (BRECK, 1974).

O processo de síntese de zeólitas utilizando o caulim calcinado vem sendo estudado em larga escala nos últimos anos. Alguns autores conseguiram sintetizar vários tipos de zeólitas utilizando o método de cristalinização de caulim calcinado, tais como: síntese de zeólita A (MURAT *et al.*, 1992; MORAES *et al.*, 2003; MAIA *et al.*, 2007; MELO e RIELLA, 2010), síntese de zeólita P (MURAT *et al.*, 1992), X (AKOLEKAR *et al.*, 1997; ISMAEL, 2010), síntese de zeólita Y (LUCAS *et al.*, 1992; KOVO *et al.*, 2009; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015), entre outras diversas zeólitas descritas no livro do Breck (1974).

A utilização de caulim calcinado ou metacaulim na síntese de zeólitas se deve ao fato de que a calcinação deixa a estrutura caulinítica mais reativa devido à remoção dos grupos estruturais hidroxilas (OH), os quais alteram a estrutura de octaédrica do alumínio presentes na cadeia cristalina, transformando-a de uma estrutura hexacoordenada para uma estrutura penta ou tetracoordenada. Este efeito não ocorre igualmente na estrutura de coordenação tetraédrica no silício, somente causando uma leve distorção na estrutura. Por esta razão o caulim *in natura* apresenta uma capacidade mínima de formar zeólitas, condicionando a capacidade ideal de transformação em zeólitas quando o teor de alumínio hexacoordenado for mínimo (LAMBERT *et al.*, 1989; MASSIOT *et al.*, 1995 *apud* HILDEBRANDO, 2012).

A reação hidrotérmica é um dos principais métodos de sintetização de zeólitas, a mesma ocorre geralmente em condições de temperatura acima da temperatura ambiente ($> 25^{\circ}\text{C}$) e pressão em torno da pressão atmosférica (1 bar), é utilizada também na conversão do caulim e ocorre na presença de solventes aquosos dissolvendo e recristalizando (recuperando) matérias que são geralmente insolúveis em condições normais em uma reação heterogênea (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001; CEJKA *et al.*, 2007). Esta reação é comumente conduzida em vasos à pressão atmosférica como mostra a Figura 13.

A composição do meio, as fontes de reagentes, a razão Si/Al, a alcalinidade, o teor de água, os cátions inorgânicos, os solventes, o envelhecimento do gel, a agitação, a presença de "semente", a temperatura e o tempo de reação são parâmetros que alteram os processos de formação de zeólitas, seja por meio de hidrogel ou através de reações hidrotermais. Estes parâmetros podem agir individualmente ou de forma combinada dando origem a um determinado tipo ou conjunto de zeólitas no meio reacional (ROCHA JUNIOR, 2015).

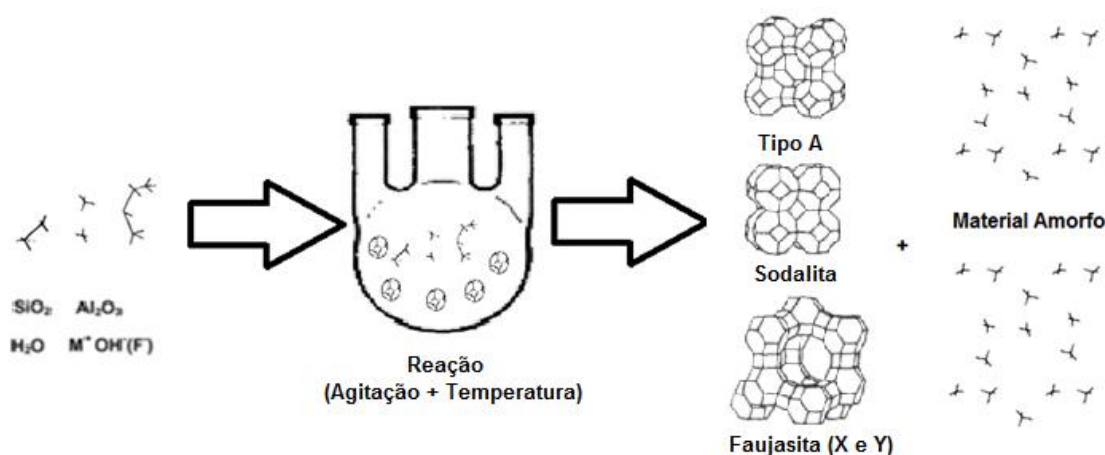


Figura 13. Síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH^- e/ou F^-) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal. (Fonte: próprio autor, adaptado de Byrappa e Yoshimura 2001).

3.2.3 Zeólita Sodalita

O mineral sodalita foi descoberto por Thomson e sua estrutura foi descrita pela primeira vez por Pauling (PAZ *et al.*, 2009). Ocanto *et al.* (2005), observou que as zeólitas de estrutura Sodalita podem apresentar uma grande variedade de composição, se inserindo na categoria de clatratos, zeólitas e feldspatóides. Com base nas interações entre átomos hospedeiros e átomos hóspedes, sodalitas com diferentes características químicas tem sido descrita, as quais podem ser classificadas em diferentes categorias. Por exemplo, a zeólita sodalita básica sintética é um mineral pertencente à família hidroxissodalita, caracterizada pela fórmula geral $\text{M}_{x+6}[\text{TO}_4]_6\text{X}_x \cdot q\text{H}_2\text{O}$, em que $\text{M} = \text{Na}^+$, Ca^{2+} , K^+ ...; $\text{X} = \text{OH}^-$, CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} ...; $0 < q < 2$, $x = 0; 2$ e T átomos (Si, Al, Ge, Ga e B) que ocupam sítios tetraédricos e a água presente nas

cavidades e canais da estrutura da zeólita é conhecida como água zeolítica (PAZ, 2009).

As Sodalitas sintéticas são sintetizadas por reagentes e condições de pressão e temperatura controladas permitindo a obtenção de materiais de maior pureza e com composições diversas, a qual pode-se ser exemplificada pelas Hidrossodalitas (HS) ou Sodalita hidratada (ZH) apresentando ânion hidróxido para a estabilização das cargas estruturais e Sodalita básica (BS) (FREITAS *et al.*, 2011; KHAJAVI *et al.*, 2007 apud KAMINISHIKAWAHARA, 2015). A Sodalita natural é classificada como um feldspatóide, ao invés de zeólita, por apresentar cloro no lugar de água em sua cavidade estrutural (KAMINISHIKAWAHARA, 2015).

A sua rede estrutural é baseada na fusão de subunidades sodalita, que formam cavidades e canais interconectados, nas quais as entradas e saídas são controladas por anéis formados a partir de seis membros tetraédricos, com diâmetro médio de abertura 2,65 Å (Figura 14), o que favorece a sua utilização em aplicações que envolvem a separação de moléculas/espécies muito pequenas, como hélio e amônia, por exemplo, (PAZ *et al.*, 2009). As Hidrossodalitas apresentam uma grande capacidade de troca catiônica (CTC), possibilitando a sua utilização no melhoramento de solos, remediação de águas residuais e como adsorvente iônico na remoção de cátions e desempenham o papel de peneiras moleculares, barrando as moléculas maiores e permitindo a entrada das menores (BRUNO, 2008; KAMINISHIKAWAHARA, 2015).

Paprocki *et al.* (2008), observou que a capacidade catalítica desse material se relaciona à substituição de silício por alumínio nas estruturas cristalinas gerando uma carga negativa que é compensada pela inserção de um cátion na estrutura zeolítica. Esses cátions podem migrar para dentro e para fora da estrutura da zeólita, característica que permite que o material possa ser utilizado para troca de cátions as quais elas estejam em contato (KAMINISHIKAWAHARA, 2015).

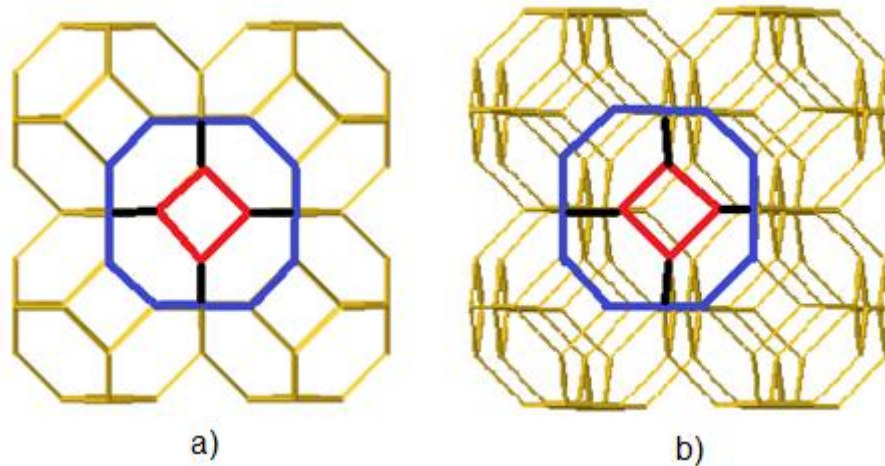


Figura 14. Estrutura da zeólita sodalita.
(Fonte: Adaptado de IZA 2016)

3.2.4 Formação dos cristais de Zeólitas

A cristalização a partir da solução ocorre geralmente por meio das etapas sequenciais de nucleação da fase, ou fases, ditadas pela composição da solução, seguido pelo crescimento dos núcleos para tamanhos maiores pela incorporação do material presente na solução. As taxas de nucleação e de crescimento de cristais são tipicamente governadas por uma força motriz relacionada com a supersaturação (THOMPSON, 2001).

Espera-se que os processos de cristalização que ocorrem na precipitação hidrotérmica de zeólita são semelhantes aos que são conhecidos por ocorrer em sistemas simples de cristalização inorgânicos ou orgânicos. Sendo que nesse caso, deve-se notar que os mecanismos de nucleação em sistemas sólido-líquidos foram divididos em várias categorias, principalmente (RANDOLPH *et al.*, 1988; JONES, 1994):

1. Nucleação Primária
 - Homogênea
 - Heterogênea
2. Nucleação secundária
 - Formação inicial
 - Contato
 - Cisalhamento
 - Fratura
 - Atrito

— Agulha

A nucleação primária caracteriza-se como sendo conduzida pela própria solução, seja estritamente dentro da solução, na nucleação homogênea, ou catalisada por material estranho nas soluções na nucleação heterogênea. Certamente, com a presença de gel amorfo em muitos sistemas de síntese de zeólitas, pode-se antecipar a importância da nucleação heterogênea nas superfícies de gel. Isto tem sido demonstrado sem equívocos (THOMPSON, 2001).

A nucleação secundária é catalisada pela presença de cristais-mãe da mesma fase, e ocorre com uma energia de ativação mais baixa do que a nucleação primária. Os cristais-mãe podem ser adicionados como sementes de cristais no início da síntese, ou cultivados nos sistemas originais “sem sementes de cristais”. Outros mecanismos nucleação secundárias pode ser resultantes da adição de sementes de cristais ou cristais cultivados *in situ* (THOMPSON, 2001).

A maioria dos processos de cristalização envolve absorção de material da solução através de um processo de crescimento, que pode ser descrita pela Equação 3.8 (RANDOLPF *et. al.*, 1988; JONES, 1994):

$$\frac{dL}{dt} = G = Ks^a \quad (3.8)$$

Em que “*a*” é um expoente expressando a dependência da taxa de crescimento de cristal linear, “*G*”, na sobressaturação, “*s*”, e “*K*” é uma constante de velocidade em função da temperatura. O valor de “*a*” será de 1,0 por limitações de transportes difusionais para uma superfície planar do cristal, e entre 1-2 para a maioria dos processos de crescimento limitados pela de reação na superfície (RANDOLPF *et. al.*, 1988; JONES, 1994). Schoeman *et al.* (1984), analisou o comportamento da taxa de crescimento para silicato em soluções lípidas utilizando uma análise “*chronomal*” e concluiu que o seu crescimento é limitado por uma reação de primeira-ordem de superfície com um valor de energia de ativação de 42 kJ/mol.

Um resumo recente de várias energias de ativação reportadas para o crescimento do cristal de zeolítico mostrou estar numa faixa de valores entre 43-96 KJ/mol, grandezas que sugerem certamente a cinética de superfície de

crescimento limitado, em vez de limitações difusionais (THOMPSON, 2001). É esperado, portanto, que em sistemas que estejam nessa faixa de energias de ativação, desde que com a composição e pH adequados, ocorram a formação de material zeolítico.

3.2.5 Propriedades e usos das zeólitas

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

Em relação às importantes propriedades estruturais pode-se destacar alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais e poros uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas que tornam essa estrutura útil em um vasto número de processos industriais (LUZ, 1995)

A importância das zeólitas são caracterizadas por suas propriedades, por isso a sua aplicação em um amplo campo industrial, tais como: (TSCHERNICH,1992; MONTE e RESENDE, 2005 *apud* ROCHA JUNIOR, 2015):

— **Abrandamento de água:** utilizada em processos de troca catiônica, em que a zeólita faz a remoção por troca do cátion presente no poro zeolítico pelo cálcio presente água "dura".

— **Aplicação em petróleo:** úteis na retirada de contaminantes (água, CO₂, etc.) em processos de catalises, isomerização, hidrogenação e polimerização de petróleo, bem como no uso para limpeza de sistemas que sofreram derramamento de óleo.

— **Aquicultura:** utilizada em aquários e tanques criatórios de peixes e camarões para a remoção de amônia, realizando a inibição do crescimento de algas e possíveis inibidores de oxigênio pela retirada do nitrogênio do meio.

— **Área ambiental:** utilizada na recuperação de áreas degradadas com presença de águas poluídas por metais pesados, no tratamento de drenagens ácidas minas e solidificação. Utilizada também na estabilização de rejeitos venenosos e de águas poluídas por material orgânico. São utilizadas nestes processos devido a elevada CTC (capacidade de troca catiônica) e o alto poder de adsorção.

— **Condicionadores de solos:** utilizada como liberador lento de nutrientes (nitrogênio, potássio e fósforo) para o solo, também contribui para retenção de água, bem como facilita a aeração do solo.

— **Construção civil:** pode ser utilizada na indústria de cimento na produção de agregados leves e como pozolanas.

— **Controle de odores:** utilizada como controlador de odores em cama de aviários por capturar os compostos nitrogenados, bem como também retém a umidade e evita a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio.

— **Filtragem de ar:** utilizadas como meio seletivo na separação/filtração de gases (nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico, etc.).

— **Nutrição animal:** utilizada na composição de ração animal, aumentando a taxa de crescimento e ganho de peso, bem como melhorando a absorção dos alimentos pelo organismo animal e ajudando-o na redução de doenças.

— **Produção de papeis:** utilizadas na produção de corantes em revestimento a papeis de fotocópias.

— **Resíduos radioativos:** utilizada em colunas contendo material zeolítico na limpeza de material radioativo devido a capacidade de troca catiônica, alta seletividade, resistência a degradação e radiação.

— **Utilização na agropecuária:** utilizada na agropecuária com o objetivo de minimizar as perdas de N-ureia por volatilização devido à alta capacidade de troca de cátions, a alta capacidade de retenção de água livre nos canais e a alta habilidade na captura de íons, sendo capaz de reter compostos nitrogenados (fertilizantes) que serão liberados lentamente durante a hidratação do solo (BERNARDI *et al.*, 2008; WERNECK *et al.*, 2012).

3.2.6 Conformação por Extrusão de *pellets* de zeólitas

O processo de transformação mecânica que consiste em conformar um material à forma de uma matriz, pela aplicação de esforços transmitidos através de uma punção é conhecido como conformação. A contração das dimensões de todos os elementos de volume faz com que ocorra o alongamento durante esta operação (MORO e AURAS, 2006).

No processo de extrusão é necessário controlar a velocidade e temperatura de conformação para evitar defeitos como trinca. As trincas internas no centro podem desenvolver fissuras que são conhecidas como trincas centrais. De acordo com Palmeira (2005), os produtos extrudados podem ser cortados nos tamanhos desejados, pois são conformados em uma peça semiacabada. O processo de extrusão pode ser efetuado a frio ou a quente dependendo do material a ser extrudado e suas propriedades de ductibilidade (conformação em fios), portanto é caracterizado como semicontínuo, pois cada tarugo é extrudado individualmente (PALMEIRA, 2005).

Na extrusão ocorre à conformação plástica em que se passa um determinado material por um lingote ou tarugo sob pressão através de um orifício, em que se utiliza uma matriz, na qual o material é forçado durante o processo de conformação por extrusão (PALMEIRA, 2015). Segundo Moro e Auras (2006), a extrusão é classificada em dois tipos, a direta e a indireta. Mas há ainda duas variações: a lateral e a hidrostática. Nestes processos, praticamente qualquer forma de seção transversal, vazada ou cheia, pode ser produzida. Os produtos extrudados têm seção transversal constante por haver uma a geometria inalterada da matriz (PALMEIRA, 2005).

De acordo com Wight Jr e Reed (2002), o material extrudado é composto de partículas complexas devido à mudança da estrutura e reologia, portanto foram desenvolvidos estudos para avaliar e analisar os modelos reológicos e interpretar o comportamento do fluxo de extrusão. O tipo e quantidade do ligante adicionado para a conformação do material pode comprometer a resistência mecânica do extrudado verde e do produto final queimado (LI *et al.*, 2001). Além desse parâmetro, outros como o tamanho de partícula a distribuição de partículas, a plasticidade do extrudado, a

solubilidade das partículas, atividade química das partículas, e outras propriedades físicas e químicas do material inicial, assim como a ação da umidade e da cimentação, soluções de sais ligantes e a temperatura no processo devem ser estudados para melhor compreensão do comportamento do processo de extrusão (SANTOS, 2015). Segundo Sulaymon e Mahdi (1999), a avaliação da propriedade física é a principal razão para que algumas formulações de extrudados possam ser melhores do que outras, e a proporção líquido-sólido sejam ideais, assim a chave para uma aglomeração bem-sucedida é um líquido adequado para relação de sólido. Geralmente, os ligantes utilizados podem ser inorgânicos, naturais, ou sintéticos e para umedecer usa-se água ou líquidos solúveis, entre outros (SANTOS, 2015).

A conformação por extrusão de matrizes adsorventes como a zeólita A favorecem o aumento da resistência mecânica do material, bem como evita o empacotamento da coluna de adsorção, por isso são utilizadas na indústria (Chandrasekar *et al.*, 2007). Esse processo de conformação favorece a adsorção de líquidos ou gases que se deslocam ao longo da coluna de adsorção (sobe ou desce), em que o leito poroso é mantido fixo (adsorvente granular), ocorrendo a percolação na coluna de adsorção (GOMIDE, 1988).

Utilizando matrizes zeolíticas, Li *et al.* (1998), separaram por adsorção os gases de N_2 e O_2 , enquanto Shams & Mirmohammadi (2007), usaram a zeólita 5A extrudada para purificação de hidrocarbonetos. A adsorção de vapores de H_2O , benzeno, dióxido de carbono e mercaptanos foi efetuada por Pavlov *et al.* (2009) utilizando zeólita A extrudada. A conformação por extrusão de *pellets* é uma alternativa viável para aplicação em diversos processos industriais que envolvam a adsorção por uma matriz zeolítica, visando a remoção de um adsorbato de interesse.

3.3 Calor de solução e diluição

Segundo Castellan (2007), o calor de solução é a variação de entalpia associada com a adição de uma dada quantidade de um soluto a certa quantidade de solvente, a temperatura e pressão constante. A expressão 3.9 representa a diluição de um determinado soluto em água como solvente. Este argumento pode ser aplicado a qualquer solvente com pequenas modificações. (CASTELLAN, 2007).



Em que um mol de X adiciona a n moles de água é ΔH_{sol} e a entalpia na solução.

A variação de entalpia na solução depende da quantidade de solvente adicionado e atinge um valor limite que é o valor para a solução “diluída infinitamente”, nesta diluição a temperatura do sistema atinge um determinado valor mínimo ou máximo, seja em processo endotérmico ou exotérmico, respectivamente (CASTELLAN, 2007).

O calor de diluição é liberado ou absorvido a vizinhança do sistema na medida em que se adiciona mais solvente a uma solução. O calor de diluição depende da concentração original da solução e da quantidade de solvente adicionado (CASTELLAN, 2007).

Segundo Atkins (2006), pode-se pensar na dissolução como um processo em duas etapas. Na primeira etapa hipotética, imagina-se que os íons se separam do sólido para formar um gás de íons. A variação de entalpia que acompanha esta etapa altamente endotérmica é a entalpia de rede ou entalpia reticular, ΔH_r , ou entalpia molar do processo.

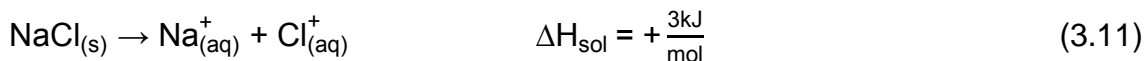
A segunda etapa hipotética imagina-se que os íons gasosos mergulham em água e formam a solução final. A entalpia molar desta etapa é chamada de entalpia de hidratação, ΔH_{hid} . A hidratação dos compostos iônicos é sempre exotérmica, por causa da formação de interações atrativas íon-dipolo entre as moléculas de água e os íons. Esta hidratação também é exotérmica para moléculas que podem formar ligações de hidrogênio com a água, como a sacarose, a glicose, a acetona e o etanol (ATKINS, 2006).

A entalpia limite de solução de um processo de dissolução é calculada pela Equação 3.10:

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_r + \Delta H_{\text{hid}} \quad (3.10)$$

O raio iônico e a carga eletrônica dos compostos envolvidos em uma dissolução contribuem para os valores de entalpia de solução. O equilíbrio entre a entalpia reticular e a entalpia de hidratação determinará se o processo será endotérmico ou exotérmico. Por exemplo, a diluição do cloreto de sódio (Equação 3.11), em que a entalpia reticular é de 787 kJ/mol e a entalpia de

hidratação é de - 784 kJ/mol, logo o processo é endotérmico até o limite de 3 kJ/mol (entalpia de solução) (ATKINS, 2006).



Entalpias negativas indicam que a energia é liberada, na forma de calor, quando uma substância se dissolve.

A variação de entalpia do sistema pode ser calculada (Equação 3.12) calorimetricamente sistema a partir do calor liberado ou absorvido quando uma substância se dissolve a pressão constante.

$$\Delta H_{\text{sis}} = m \cdot c_{p_m} \cdot (T_f - T_i) \quad (3.12)$$

Em que m é massa das espécies (solução) presentes (g), c_{p_m} é o calor específico médio (soluto e solvente) a pressão constante das espécies presentes (cal/g.°C), T_f é a temperatura final do sistema (°C), T_i é a temperatura inicial do sistema (°C), ΔH_{sis} entalpia do sistema, em Joules ou calorias (ATKINS, 2006).

3.4 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, substâncias existentes em soluções ou gases (GOMIDE, 1988).

O processo de adsorção consiste na concentração seletiva de um ou mais componentes (adsorbato), de um meio líquido ou gasoso, sobre a superfície de um sólido microporoso (adsorvente). As forças de atração que causam a adsorção são geralmente mais fracas que as ligações químicas, e por esse motivo, aumentando a temperatura do adsorvente ou reduzindo a pressão parcial do adsorbato para gases ou a concentração para líquido, pode-se favorecer o processo inverso: a dessorção (KELLER *et al.*, 1987; PENA, 2000).

Os mecanismos estérico, equilíbrio e mecanismo cinético governam o processo de adsorção como descrito abaixo (DO, 1998; YANG, 2003):

— Pelo mecanismo estérico ocorre uma restrição pelo tamanho dos poros do sólido que permitem a passagem de moléculas pequenas com

tamanho e formas adequadas, mas restringem a passagem de moléculas grandes devido as suas dimensões estruturais;

— Pelo mecanismo de equilíbrio ocorre por afinidade entre o adsorvente e o sólido que os removem do meio por uma forte força de atração eletrônica que é baseada nas diferentes capacidades que o sólido apresenta para acomodar diversas espécies.

— Pelo mecanismo cinético ocorre à difusão das espécies no interior dos sólidos, assim o controle de retirada do adsorvente do meio depende do tempo de contato entre o sólido e o adsorvente, portanto as espécies mais rapidamente difundidas são preferencialmente removidas pelo sólido.

Dependendo da interação adsorvente-adsorbato a adsorção pode ser classificada em:

— **Adsorção física, fisissorção ou de Van der Waals:** decorre da interação entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente que são aderidos por forças intermoleculares fracas como as de Van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) em um processo rápido e facilmente reversível (CIOLA, 1981; SUZUKI, 1990; ATKINS e PAULA, 2008). Neste processo energias liberadas relativamente baixas na ordem de 5 a 10 Kcal/mol e pode ocorrer à formação de uma ou mais camadas deste adsorbato sobre a superfície do sólido adsorvente. Na adsorção física o processo se assemelha a condensação de um gás ou vapor, com certa liberação de energia, entretanto se difere por ocorrer igualmente quando a pressão parcial do soluto no vapor é inferior à sua pressão de vapor a temperatura considerada (GOMIDE, 1988; DO, 1998; YANG, 2003; ATKINS e PAULA, 2008).

A energia da adsorção física pode ser absorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico. Uma molécula que se desloque sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvido, esse processo é denominado de acomodação. A adsorção física de um gás ou vapor assemelha-se a condensação e, como tal, faz-se acompanhar de liberação de energia. Mas difere da condensação porque ocorre igualmente quando a pressão parcial do soluto no vapor é inferior a sua pressão de vapor a temperatura considerada (GOMIDE, 1988; DO, 1998; YANG, 2003; ATKINS e PAULA, 2008).

— **Adsorção química ou quimissorção:** ocorre como uma ligação química (usualmente covalente) em que há o compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida distribuída forma de monocamada sobre a superfície do sólido de forma irreversível (CAVALCANTE JUNIOR, 1998; ATKINS e PAULA, 2008). A quimissorção é governada pela valência eletrônica no compartilhamento de elétrons entre moléculas do sólido e do adsorbato, assim a reação cessa quando a superfície do sólido tiver quantidade suficiente para satisfazer os requisitos de valência residual dos átomos presentes na superfície do sólido (COULSON e RICHARDSON, 1979). A existência de fragmentos moleculares adsorvidos na superfície do sólido constituem o efeito catalítico, assim para que exista a decomposição da molécula quimicamente adsorvida na superfície do sólido é necessário o rompimento das forças de valência dos átomos da superfície ligados ao adsorvente.

Em experimentos de adsorção de oxigênio realizado por Langmuir utilizando partículas de tungstênio foi evidenciando a existência compostos químicos sobre a superfície do metal. Os altos valores de energias envolvidos nos processos de quimissorção estão na ordem de 50 a 100 Kcal/mol, o qual promove a evidencia de ligação química por forças de valência podendo concluir que adsorção ativada ocorre lentamente e em baixas temperaturas (GOMIDE, 1988).

O processo de adsorção física difere da adsorção química por estar limitado ao efeito estérico da quantidade de moléculas adsorventes que podem se encaixar na superfície do sólido, em pontos das camadas de moléculas adsorvidas. Já a quimissorção as moléculas são atraídas pelos centros ativados dos sólidos promovendo sua adsorção na superfície ativada do sólido e não em diversos pontos das camadas como na adsorção física (COULSON e RICHARDSON, 1979). Outra maneira de distinguir adsorção física e química é através das velocidades de cada processo, sendo que na adsorção física essa velocidade é rápida, embora a difusão física que a precede não o seja normalmente.

O processo de quimissorção, por outro lado, pode ter uma energia de ativação apreciável a qual limita a velocidade a baixas temperaturas e conduz a um rápido aumento de velocidade com a elevação da temperatura. É

improvável que ocorra a adsorção física em grau apreciável a temperaturas acima do ponto de ebulição do adsorbato (COULSON e RICHARDSON, 1979)

A adsorção tem características próprias extraordinárias, destacando-se o alto grau de recuperação que propicia a partir de soluções com extrema diluição. É certo também que, tanto em nitidez como eficiência, as separações por adsorção superam todas as demais realizadas por transferência de massa (GOMIDE 1988). Esta técnica pode ser utilizada em vários processos como: purificação e secagem de gases, recuperação de vapores de solventes e de gasolina leve, separação fracionada de gases, por hiperadsorção, nas reações gasosas catalíticas, controle de poluição ou para proteção respiratória. Além disso, os fenômenos de adsorção desempenham um papel vital em muitas reações em estado sólido e mecanismos biológicos (HOUGEN *et al.*, 1973; ROUQUEROL *et al.*, 1999)

3.4.1 Tipos de adsorventes

À medida que as indústrias avançaram nos estudos teóricos e experimentais que conduziram a uma melhor compreensão dos fenômenos básicos, obtiveram mais aptidão na produção de quantidades em toneladas de adsorventes com propriedades específicas, as aplicações dos adsorventes em processos comerciais foram grandemente maximizadas (COULSON e RICHARDSON, 1979).

Em sua importância industrial, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade (GOMIDE 1988). As principais características de um bom adsorvente são sua alta área interfacial (área externa mais a área dos poros) ou volume de microporos e sua grande rede de poros para o transporte de moléculas para o seu interior (DO, 1998).

De acordo McKay *et al.* (1980), a existência de quatro estágios no processo de adsorção por adsorventes microporosos destacam o uso desses materiais. O primeiro estágio consiste no transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente. O segundo estágio é movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios mais superficiais. O terceiro estágio é a migração de moléculas do adsorbato para os

poros mais internos do adsorvente. O quarto estágio é interação de moléculas do adsorbato com sítios disponíveis no interior do adsorvente; nos poros e/ou capilares.

Na indústria são utilizados adsorventes de grande importância, os quais são apresentados abaixo:

— **Alumina:** a mais utilizada é a γ -alumina, a qual apresenta uma porosidade total entre 0,7 e 0,77, porosidade de microporos de 0,4 a 0,5 e área específica 200 a 300 m²/g, a qual é utilizada em secagem de gás por retirada de água do sistema (DO, 1998).

— **Argila ativada:** uma das mais utilizadas é a bentonita. Seu principal uso é para o branqueamento de produtos de petróleo, em que são tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico, filtrada, lavada, secada e finalmente moída antes do uso (GOMIDE, 1988). Com esse tratamento apresentam características adsorventes superiores às da terra *fuller*.

— **Carbão ativado:** seu principal uso é como sólidos adsorventes em adsorção de compostos orgânicos na descoloração do açúcar, para purificação de água, e em sistemas de recuperação de solvente, também como adsorventes de vapores de gasolina em automóveis e outros (RUTHVEN, 1984). Apresenta porosidade total de 0,71, porosidade de microporos de 0,40 e área específica de 1200 m²/g (DO, 1998). É normalmente sintetizado pela decomposição térmica de materiais como casca de coco ou babaçu, diversos tipos de madeira, carvão ou Carços de frutas, seguido pela ativação com vapor ou CO₂ a elevadas temperaturas (700 a 1100°C) (RUTHVEN, 1984; GOMIDE, 1988).

— **Sílica gel:** é utilizado em diversos processos industriais como remoção de água do ar, secagem de gases reativos e não reativos, adsorção de álcool e vapor de óleo, recuperação de hidrocarbonetos entre outros. O material é altamente poroso (porosidade total de 0,5 a 0,65, volume de poros de 0,45 a 1 cm³/g e área específica entre 250 a 900 m²/g), semelhante ao vidro por ter silício na sua constituição e tem uma forma granular amorfa, obtida pela acidificação e aquecimento a cerca de 360 °C do gel de solução de silicato de sódio. (COULSON e RICHARDSON, 1979; DO, 1998).

— **Terra fuller:** usada em processos de adsorção para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais e

animais, também empregado em graxas e gorduras para clarificação e em produtos do petróleo gasolina e querosene. Em sua constituição química é formada por silicato de alumínio e magnésio, como uma argila natural tem porosidade é da ordem de 55 % e a densidade aparente de 0,65 a 0,80 t/m³ (GOMIDE, 1988).

— **Zeólitas:** é o material adsorvente em estudo neste trabalho, podendo ser utilizadas em diversos processos industriais a se destacar a secagem de ar, a purificação de sistemas líquidos e gasosos, a separação de gases como O₂ e N₂ do ar atmosférico, catalisadores e outros (DO, 1998). Podem ter origem natural ou sintética (artificial). As zeólitas sintéticas mais comuns e conhecidas são as zeólita A, X, Y, L, β, mordenita, ZSM-5, etc. Já as zeólitas naturais não são utilizadas amplamente, por causa da sua maior especificidade.

3.4.2 Tipos de isotermas

As isotermas de fisissorção (Figura 15) têm características que variam de acordo o grau ou fração de recobrimento (Θ) com a pressão (Equação 3.13), a uma temperatura constante, a qual configura uma isoterma de adsorção (ATKINS e PAULA, 2008). A maioria das isotermas de fisissorção são agrupadas em seis tipos, segundo a IUPAC (Sing *et al.*, 1985).

$$\Theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}$$

3.13

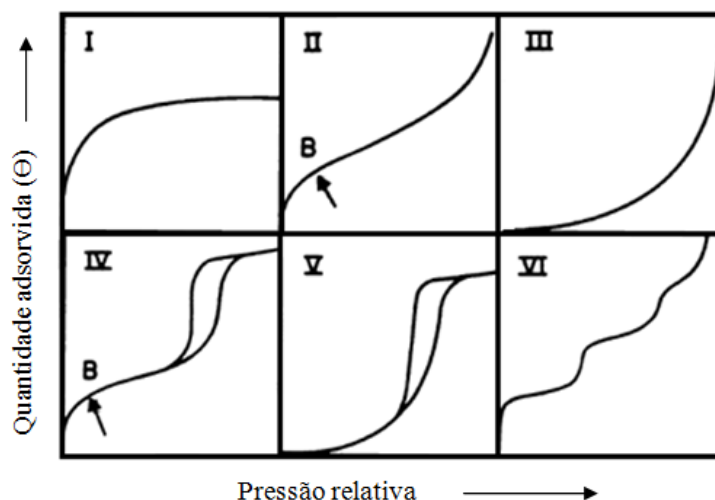


Figura 15. Tipos de isotermas de fisissorção (Fonte: Sing *et al.*, 1985 modificada)

Os seis agrupamentos das isotermas de fisissorção estão descritos abaixo:

— **Isoterma tipo I:** seu gráfico tem uma conformação hiperbólica atingindo um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual a unidade, em que a descrição de seu comportamento pode ser retratada como limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula (HOUGEN *et al.*, 1973). São característicos de sólidos microporosos, os quais apresentam relativamente, pequenas superfícies externas tais como: carvões ativados, zeólitas e certos óxidos porosos (SING *et al.*, 1985).

— **Isoterma tipo II:** em sua curva tem uma conformação linear no início da seção até o ponto B, o que promove a construção de uma monocamada sobre a superfície do sólido adsorvente, em que o ponto B é o final desse processo. A partir do ponto B há o início de um tipo de adsorção em multicamadas de espessura indefinida. Este tipo de isotermas é obtido com sólidos adsorventes não porosos ou macroporosos (SING *et al.*, 1985).

— **Isoterma tipo III:** ocorrem em casos em que há grande importância nas interações adsorbato-adsorventes. A sua curva apresenta uma conformação convexa para o lado das abscissas, não sendo comuns estes tipos de sistemas, entretanto existe um número de sistemas que dão isotermas com curvatura gradual e um ponto B indefinido como adsorção de nitrogênio em polietileno, cloreto de etila sobre carvão vegetal a -78°C e dos vapores de bromo e iodo sobre sílica gel a 19°C (HOUGEN *et al.*, 1973; SING *et al.*, 1985).

— **Isoterma tipo IV:** É um tipo de isoterma muito comumente encontrado em muitos sistemas com adsorventes mesoporosos como adsorção do vapor de água sobre o carvão vegetal a 29°C e dos vapores de benzeno, sobre o gel de óxido férrico (HOUGEN *et al.*, 1973). No início da curvatura do gráfico ocorre a adsorção monocamada-multicamada por ser apresentada igualmente ao mesmo caminho correspondente no Tipo II (Sing *et al.*, 1985). A curva é caracterizada por um *loop* de histerese com a condensação capilar que ocorre nos mesoporos e pelo seu limite superior na faixa de altas pressões relativas. (SING *et al.*, 1985).

— **Isoterma tipo V:** A conformação no gráfico é convexa na parte inicial, a qual é justificada pelo calor de adsorção da primeira camada ser menor do que o calor de condensação normal devido a interação. É um tipo de

isoterma encontrada na adsorção de água sobre carvão ativado a 100°C e de nitrogênio em gel de alumina-sílica (HOUGEN *et al.*, 1973). É uma isoterma de um tipo raro, na qual é semelhante ao tipo III nos intervalos inferior e médio de saturação relativa, em que a interação adsorbato-adsorventes é fraca (SING *et al.*, 1985).

— **Isoterma tipo VI:** Ocorre a presença de degraus ou passos na conformação da curva, o qual depende do sistema e condições de temperatura. Estes passos representam a adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa uniforme e a altura do passo representa a capacidade da monocamada para adsorver cada camada a ser formada, em que no caso mais simples, permanece quase constante durante duas ou três camadas adsorvidas. Exemplos de isotermas do tipo VI são os obtidos com argônio ou criptônio em carbono grafitado à temperatura do nitrogênio líquido (Sing *et al.*, 1985).

De acordo com McCabe *et al.* (1985), isotermas com curvaturas côncavas para cima (tipo III) são desfavoráveis, devido à baixa adsorção em baixos níveis de concentração. Já das isotermas convexas para cima (tipo I) são ditas favoráveis, porque representam um processo com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração.

3.4.3 Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida

Segundo McCabe *et al.* (2005), a adsorção pode ser avaliada quantitativamente através da relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida, C_{eq} , e sua concentração nas partículas adsorventes, ou seja, quantidade adsorvida, q_e , a uma dada temperatura. Nos líquidos, a concentração é expressa frequentemente em unidades de massa, tais como $mg.L^{-1}$ (ppm) ou $\mu g/L$ (ppb) em que a concentração de adsorbato sobre o sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente inicial. Já nos gases a concentração é geralmente mensurada em porcentagem molar ou como uma pressão parcial (McCABE *et al.*, 2005).

A quantidade do soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio, q_e , pode ser calculada através de um balanço global de massa, em modelos de isotermas representadas pela Equação (3.14).

$$q_e = V \cdot \frac{C_m - C_e}{m} \quad (3.14)$$

Em que C_m é a concentração inicial do soluto na fase fluida (mg.L^{-1}), C_e é a concentração do soluto na fase fluida no equilíbrio (mg.L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

3.5 Aspectos gerais sobre o Cobre

A Organização Mundial da Saúde sugere $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ como limite tolerável de cobre em água, sendo este valor também adotado no Brasil (Portaria 2914/2011, Ministério da Saúde) (GRIGOLETTO *et al.*, 2012). O cobre é um metal indispensável para as atividades metabólicas do organismo humano, por isso está distribuído em diferentes concentrações por todo o organismo, indicando seu papel funcional. É estimado que são necessários de 2 a 5 mg de cobre por dia (SARGENTELLI *et al.*, 1996), o qual pode ser encontrado em alimentos tais como carnes, frutos-do-mar, em muitos vegetais, cereais e nozes. (AZEVEDO *et al.*, 2003)

De acordo Scorzelli *et al.* (1998), uma das consequências de um crescimento industrial desordenado é a grande liberação de íons e/ou compostos metálicos em microambientes, causando danos à vida animal e vegetal (LIMA *et al.*, 2001). As fontes principais de contaminação por cobre estão centradas nos processos industriais e atividades agrícolas (GRIGOLETTO *et al.*, 2012).

O processo de transformação de concentrações de normais de alguma substância em concentrações tóxicas para espécies diferentes é conhecido como bioacumulação e a biomagnificação. A presença de contaminantes metálicos no ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (SODRÉ *et al.*, 2001). Os metais, como o cobre, não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo assim ser redistribuídos à coluna d'água através de alterações do meio (LIMA *et al.*, 2001).

Rozan e Benoit (1999), observaram em um experimento que mesmo em condições óxicas complexos de sulfeto com cobre presentes na coluna de água por um período de até 14 dias não se mostram reativos. Essa elevada

estabilidade ocorre devido à formação de complexos entre os compostos de sulfetos e metais como cobre, chumbo, zinco e ferro (SCHEFFER *et al.*, 2007). As disponibilidades destes metais no meio ambiente os difundem pela cadeia alimentar e pode alcançar diferentes espécies da biota, principalmente o próprio homem. Portanto a poluição do solo, das águas fluviais e marítimas por acúmulo de metais pesados têm sido declaradas como um grande problema ambiental, podendo causar riscos para toda a população, principalmente as gerações futuras (SODRÉ *et al.*, 2001).

Nos sólidos e na solução do solo, o cobre ocorre mais comumente na forma de Cu (II). Na presença de íons de enxofre e halogênios deixam os solos sob condições de redutora podendo haver cobre nas formas reduzida monovalente e metálica (SODRÉ *et al.*, 2001). A estabilidade destes complexos e sua resistência à oxidação e dissociação são características relevantes para o controle da biodisponibilidade. As formações de compostos de sulfetos deixam o meio mais estável cinética e termodinamicamente, favorecendo o controle da toxicidade frente à biota aquática sensível a metais (SCHEFFER *et al.*, 2007).

Os metais, tais como o cobre, zinco e magnésio são indispensáveis para a atividade metabólicas como na resposta imune inata e adquirida, atuando como cofatores de enzimas responsáveis por diversas atividades nos organismos vivos, em que tem importante atividade na maturação dos tecidos e células linfóides humana. A deficiência destes elementos pode causar neutropenia e linfopenia, comprometendo a imunocompetência (MACÊDO *et al.*, 2010). Entretanto para Sargentelli *et al.* (1996), o excesso de cobre solúvel no organismo (hipercupremia) pode causar toxicidade, pois este metal tem afinidade do cobre com grupos SH de muitas proteínas e enzimas, podendo interferir nas atividades metabólicas causando doenças como epilepsia, melanoma, artrite reumatoide, bem como a perda do paladar e doenças psiquiátricas (AZEVEDO *et al.*, 2003).

O uso de material adsorvente tal como a vermiculita, bentonitas sódica e cálcica tem sido realizado para remoção do Cobre (II) em solução por precipitação, troca iônica e adsorção, tendo-se como variáveis pH, tempo de contato e concentração do adsorvente (SANTOS *et al.*, 2002). Não obstante a proposta apresentada neste trabalho é utilizar *pellets* de zeólita com

composições diferentes de sodalita para adsorção de cobre em solução em vista a possibilidade de uso na remoção deste contaminante do meio ambiente.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Como fontes de silício e alumínio foi utilizado o caulim de enchimento, produto do processo de beneficiamento para indústria de papel, proveniente da região amazônica.

O caulim (CE) foi calcinado para obtenção de metacaulim em forno mufla a 600 °C por duas horas. Esta calcinação foi realizada a fim de aumentar a reatividade do material, uma vez que o alumínio em coordenação octaédrica após tratamento térmico passa para uma coordenação mais reativa (penta ou tetraédrica). Nesta transformação ocorre um processo de desidroxilação da estrutura da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) formando o metacaulim. Este material foi utilizado no processo de síntese de zeólita sodalita e analisado em equipamento de difração de raios X para garantir a sua transformação em metacaulinita.

Ao metacaulim obtido foi adicionado o silicato e o hidróxido de sódio como fonte de silício e sódio para o balanceamento estequiométrico no processo de formação da zeólita sodalita. Os reagentes sólidos foram misturados e posteriormente adicionados ao reator de síntese de zeólitas.

4.1 Reação de síntese de zeólitas

Os ensaios efetuados na síntese de zeólita sodalita tomaram por base o estudo de Rocha Junior (2015), mostrado na Tabela 6. A partir destes dados iniciou-se o trabalho de síntese em busca da composição ótima dos reagentes de síntese, bem como a variação de quantidade de água para aproveitamento do calor de dissolução do hidróxido e silicato de sódio.

Tabela 6. Dado experimental de síntese de zeólita sodalita.

Relação molar (Si/Al)	Relação molar($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$)	Relação molar ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$)	Temperatura (°C)
2,5	1,9	20,0	110

(Fonte: Tabela 4.1: Planejamento experimental para a zeolitização do CDT, Rocha Junior, 2015)

A partir da relação estabelecida na Tabela 6, as quantidades de caulim, hidróxido, silicato e água foram calculadas. Posteriormente, cada constituinte reacional foi inserido em um reator de vidro de 2,0 L, sendo que os

materiais sólidos apresentavam as seguintes razões mássicas: $\text{Metacaulim}/\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 0,8251$; $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH} = 5,1796$; $\text{NaOH}/\text{Metacaulim} = 2,5042$. No início do processo os sistemas foram postos em agitação de 600 rpm por 2 minutos para homogeneização, em seguida a agitação foi diminuída para 300 rpm, permanecendo até o fim do processo de síntese. A partir da composição definida pode-se elaborar dois processos, como mostra a Figura 16:

— **Sistema 1:** mistura somente aquecida com o calor de dissolução.

— **Sistema 2:** a mistura foi aquecida a 100°C com o calor de dissolução e também com auxílio de uma manta de aquecimento.

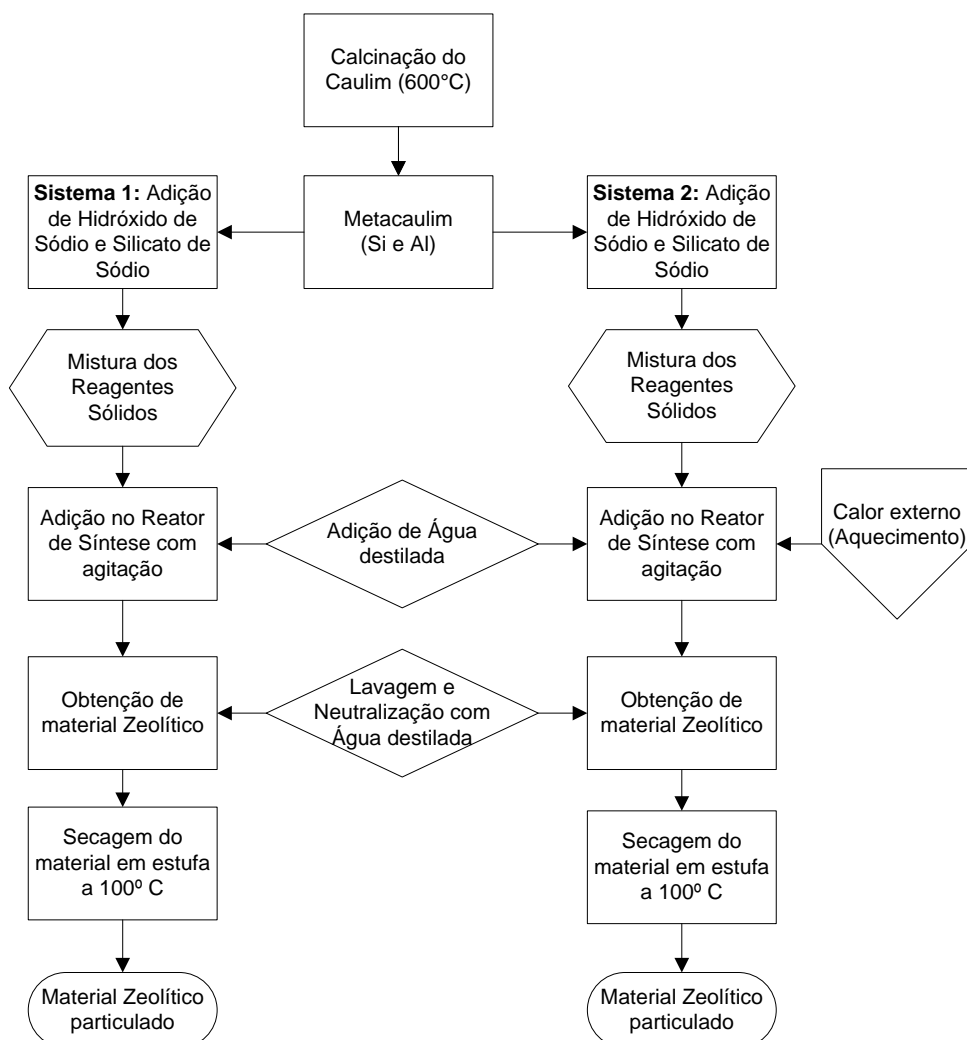


Figura 16. Fluxograma de síntese de material zeolítico.

A Figura 17 mostra o sistema de reação utilizado neste trabalho.

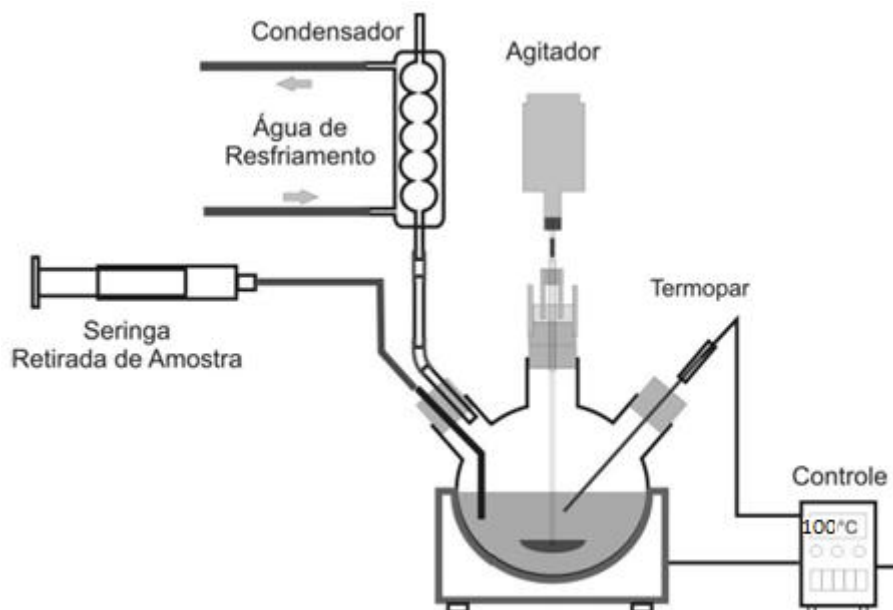


Figura 17. Representação esquemática do reator de síntese de zeólita sodalita e etapa de retirada de amostra.
(Fonte: Adaptado de Santos, 2015)

4.2 Lavagem e secagem das amostras

Após a síntese, o material zeolítico foi lavado e filtrado com água destilada até a faixa de pH entre 7,0 e 8,0 para que houvesse a interrupção na reação devido ao alto teor alcalino após o término do processo. Por fim, o material zeolítico particulado foi seco em estufa a 100 °C por 24 h.

4.3 Manta de aquecimento

A manta aquecedora modelo 202 (Figura 18), classe 300 com capacidade para 2000 mL foi utilizada como fonte de aquecimento externo à síntese de zeólitas. A temperatura máxima de utilização é de 300 °C com voltagem de 230 V e potência de trabalho de 480 W, 60 Hz.



Figura 18. Manta aquecedora modelo 202- classe 300.
(Fonte: FISATOM, 2016)

4.4 Difração de Raios X (DRX)

O material zeolítico formado foi pulverizado em pistilo de gral de ágata, sendo posteriormente transferido aproximadamente 0,6 g para portas-amostra de aço inox, utilizado como suporte na análise de difratometria de raios X (DRX). O material foi então analisado em difratômetro de raios-x com as seguintes especificações:

— X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de $K\beta$ de Ni, potência de 2200W, ddp de 60kv e com detector do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) X'Celerator. A faixa angular de varredura utilizada foi entre 4° a 75° (2θ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo de $0,02^\circ$ (2θ), e tempo/passos de 20 s, fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 10 mm e spinning com 1 rps. A aquisição dos dados feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert High Score* versão 2.1b, também da PANalytical (ROCHA JUNIOR, 2015);

— X D2 Phaser com tubo de cobre da marca Bruker-binary V4, com varredura 2θ de 5° a 75° com passo de $0,08^\circ$ (2θ) e tempo de passo de 1 segundo, fenda divergente fixa, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrofotometria Uv-visível.

As imagens morfológicas foram feitas 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 2.10^{-1} mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30".

As análises de absorvância das amostras para o cálculo da capacidade de adsorção foram realizadas no espectrofotômetro modelo Uv-1800, Shimadzu.

4.6 Formação dos *pellets*

A sodalita sintetizada foi misturada a uma argila de beira de rio previamente tratada, da região de Igarapé Miri no Estado do Pará, para aumento da plasticidade e melhoria na conformação e resistência mecânica dos *pellets*, bem como foi adicionado carvão vegetal pulverizado para verificar o aumento de sua porosidade (Figura 19).



Figura 19. Imagem dos *Pellets* elaborados antes da queima.

Na elaboração dos *pellets* foi proposto dois sistemas para a avaliação do aumento da porosidade do material. O sistema com adição de cabelo masculino que é uma fibra natural de queratina (PEYREFITTE *et. al.*, 1998; BISMARCK e THOMAS, 2005) (proteína animal) sem utilidade econômica em salões e barbearias, adicionada aos *pellets* para disponibilidade dos macroporos após calcinação, e o sistema sem adição de cabelo (Tabela 7).

Os *pellets* foram elaborados utilizando o processo de extrusão manual, na qual aplica-se uma força à mistura forçando-a a passar através de um orifício de tamanho conhecido, em seguida cada *pellet* foi cortado de um em um centímetro de comprimento (médio) e calcinados em forno mufla a 600 °C por 4 horas para aumento, após queima, da resistência mecânica e aumento da disponibilidade dos macroporos.

Farias (2016), estudou a variação percentual de carvão em diversas proporções na elaboração de *pellets* e observou que a proporção de 60 % de zeólita e 5 % de carvão apresentaram os maiores valores de porosidade

aparente e absorção de água nos *pellets* não falhos. Desta forma foi utilizada a quantidade de 5 % de carvão na elaboração de todos os *pellets*.

Tabela 7. *Pellet* de argila, zeólita SOD e carvão com e sem cabelo.

<i>Pellets</i>	Argila (%)	Sodalita (%)	Carvão (%)	Cabelo (%)
#1	20	80	5	3
#2	30	70	5	3
#3	40	60	5	3
#4	20	80	5	-
*#5	30	70	5	-
#6	40	60	5	-
*#7	30	70	5	15

*Produzidos aproveitando somente o calor de dissolução; #Produzidos aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento.

4.7 Adsorção de vapor de água

Uma prévia calcinação (400 °C) dos *pellets* foi realizada para retirada de água superficial e zeolítica a fim de obter uma massa seca deste material, posteriormente foram transferidos para um dessecador. Ao atingir a temperatura ambiente, os *pellets* foram pesados (massa seca), e postos para adsorção de vapor de água a uma temperatura média de 26 ° C.

Nos sistemas sem umidade controlada os *pellets* foram dispostos no interior de um recipiente de borossilicato, em seguida, este recipiente foi adicionado a outro recipiente com maior volume, contendo água destilada para criar um ambiente com atmosfera saturada em vapor de água. As massas dos *pellets* sob o efeito de adsorção de vapor de água foram pesadas durante intervalos de tempo determinados – até 312 horas após o início do processo – e o percentual de adsorção foi obtido.

Nos sistemas com umidade controlada os *pellets* com 60 % de sodalita e 80 % de sodalita foram dispostos em ambiente fechado com soluções saturadas de acordo com a Tabela 8. Em seguida, as massas dos *pellets* foram tomadas após 48 horas de experimento, no qual pode-se obter o percentual de vapor de água adsorvido.

Tabela 8. Soluções em umidade controlada

Soluções saturadas	Umidade ambiente (%)
NaOH	7
MgCl ₂	33
Mg(NO ₃) ₂	51
NaCl	75
K ₂ SO ₄	97

(Fonte: Adaptado de Rockland, 1960; Greenspan, 1977).

A Figura 20 demonstra os sistemas com controle de umidade, nestes, os *pellets* foram dispostos em um ambiente com umidade constante.



Figura 20. Sistemas com controle de umidade.

4.8 Adsorção de solução de íon cobre

Os mesmos tratamentos térmicos a 400 °C por 2 horas aplicados ao material zeolítico na adsorção de vapor d'água foi utilizado na sodalita sintetizada aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento e a sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução, ambas com 70 % de sodalita e 30 % de argila tratada, com e sem adição de fibra de cabelo, pulverizada e seus respectivos *pellets* (Tabela 9). O volume de solução de cobre (Cu⁺²) inicial utilizada foi de 200 mL, com a concentração igual a 389 mg/L (corrigida por uma curva de calibração). A concentração final da solução com íon cobre após adsorção foi obtida através de espectrofotômetro modelo Uv-1800, Shimadzu.

Tabela 9. Material utilizado em adsorção de cobre

Material	Textura	Percentual de cabelo (%)	Massa total (g)	Massa Sodalita(g)
ZCR	pulverizada	-	-	0,1871
ZSR	pulverizada	-	-	0,1874
0ZCR	<i>pellet</i>	0	0,2759	0,1931
15ZCR	<i>pellet</i>	15	0,2639	0,1847
0ZSR	<i>pellet</i>	0	0,2753	0,1927
15ZSR	<i>pellet</i>	15	0,2601	0,1821

ZCR: sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução; ZSR: sintetizada aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento; 0ZCR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado a partir de ZCR; 15ZCR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado a partir de ZCR; 0ZSR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado a partir de ZSR; 15ZSR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado a partir de ZSR.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 21 representa o difratograma de raios X da argila de beira de rio tratada utilizada na elaboração dos pellets. As fases mineralógicas presentes são quartzo (Q), caulinita (K) e a muscovita (M), que forneceram plasticidade durante a conformação dos *pellets*. Santos *et al.* (2012), testou diversas espécies de argilominerais e concluiu que as matérias-primas que apresentaram maior índice de plasticidade são as que possuem maior quantidade de argilomineral caulinita e um considerável teor de mica muscovita.

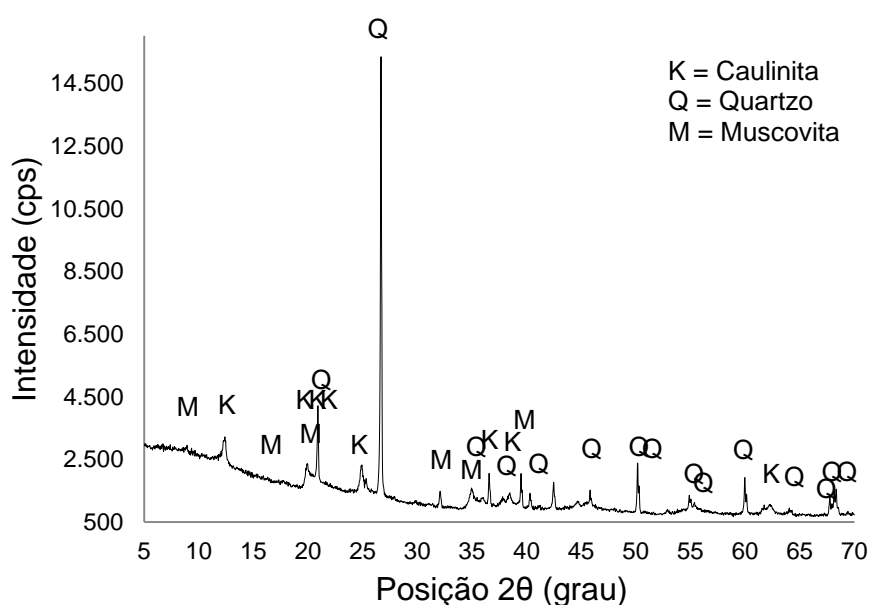


Figura 21. Difratograma de raios X da argila de beira de rio utilizada na elaboração dos *pellets*.

A Figura 22 representa o difratograma de raios X do caulim de enchimento, no qual estão presentes as fases caulinita (K), responsável pela presença de silício e alumínio indispensáveis para a formação de sodalita, bem como nota-se a presença de minerais acessórios tais como o quartzo (Q) e o Anatásio (A).

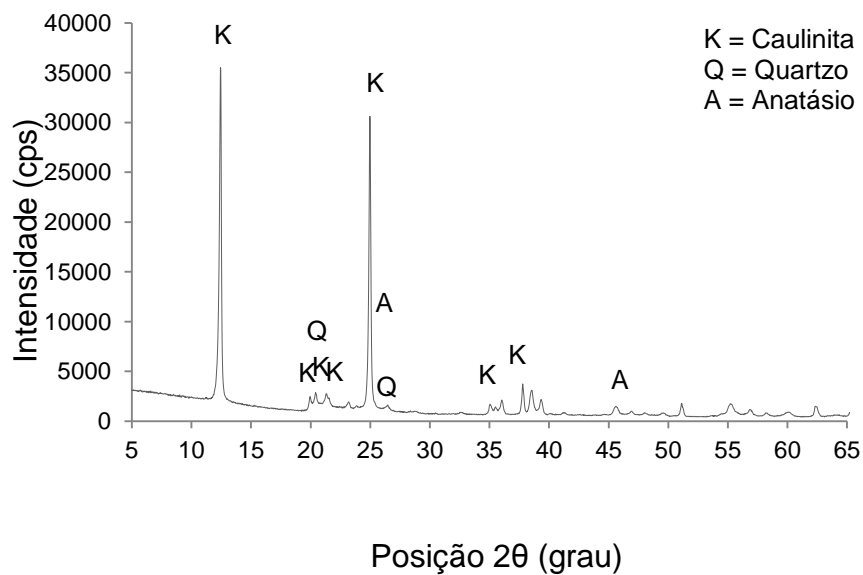


Figura 22. Difratoograma de raios X do caulim de enchimento (CE).

O DRX do produto de calcinação do caulim CE representado pela Figura 23 apresenta uma fase amorfa descrita como metacaulinita, material reativo formado a partir da destruição da estrutura da caulinita, na qual estão presentes os alumínio mais facilmente disponíveis para a síntese de zeólitas, pois há uma diminuição de teor de alumínio na estrutura de coordenação de hexacoordenada para penta ou tetracoordenada.

As fases anatásio e quartzo não estão visíveis no DRX (Figura 23) podendo estar relacionado à baixa potência e/ou limite de detecção do equipamento de DRX frente ao utilizado na análise efetuada na Figura 22.

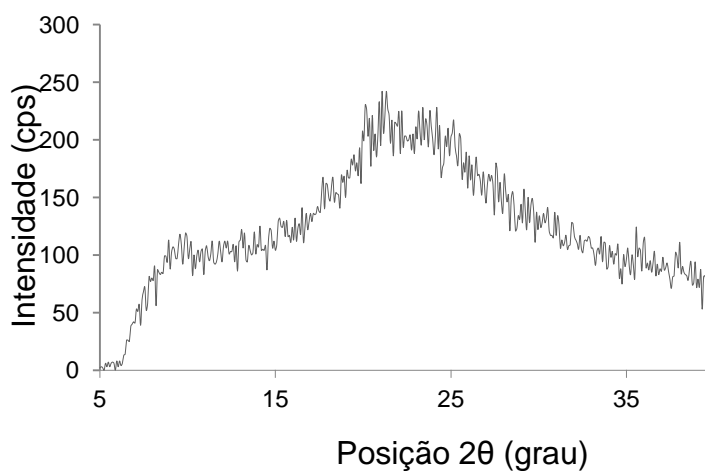


Figura 23. Difratoograma de Raios-X do metacaulim formado após calcinação do caulim.

A partir das condições estabelecidas na Tabela 6 foi sintetizada a primeira corrida com um tempo de 24 horas, na qual se obteve o difratograma representado pela Figura 24, obtendo-se as zeólitas cancrinita e sodalita em condições de 300 rpm de agitação, 1250 mL de água, silicato de sódio e hidróxido de sódio em uma temperatura de 100 ° C.

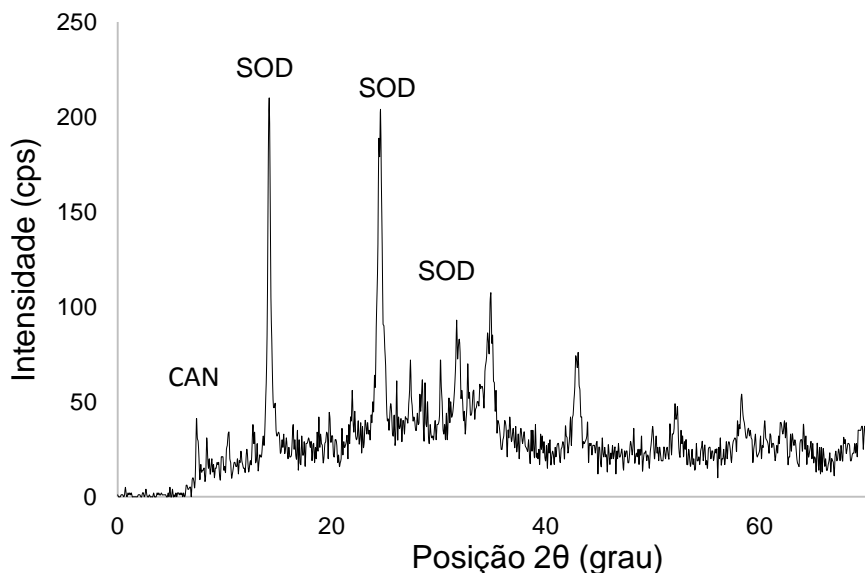


Figura 24. Difratograma de Raios X da primeira síntese de sodalita.

A presença da zeólita cancrinita foi favorecida pela condição de elevadas temperaturas, meio caustico e tempo similar ao de formação da sodalita. Segundo Breck (1974), a formação e cristalização das cancrinitas estão associadas a altas temperaturas, entre 200 e 390 °C, e altas concentrações de NaOH, entre 3 e 5 M. Em trabalhos realizados por Ferret (2004), obteve a zeólita cancrinita a 100 °C pelo método de duas fases que consiste no período de indução e crescimento de cristais. Uma vez formados os primeiros cristais no período de indução, pequenos fragmentos desses cristais podem transformar-se também em novos núcleos e acelerar o crescimento do cristal (VIEIRA *et al.*, 2014). A formação da cancrinita pode estar também associada ao crescimento rápido dos cristais devido à alta carga térmica instantânea durante a síntese, bem como é favorecida pela alta concentração de NaOH.

5.1 Redução de tempo de síntese

Tomando por base os resultados de difração de raios X da síntese de sodalita foi estudado a possibilidade de redução do tempo de síntese,

diminuindo-se o percentual de água presente no sistema reacional proposto na Tabela 6. A diminuição de água no sistema também levaria ao incremento do calor de dissolução gerado pela diluição do silicato de sódio e hidróxido de sódio presentes no sistema. Com a utilização do calor de dissolução haveria mudança na taxa de nucleação e crescimento dos grãos uma vez que a nucleação e crescimento de cristais são fortemente afetados pela temperatura de cristalização (CEJKA *et. al.*, 2007). O aumento na temperatura vai aumentar às taxas de crescimento tanto de nucleação quanto de crescimento do cristal, em particular, a taxa de crescimento de cristal sobre a taxa de nucleação. Assim, taxas de crescimento mais elevadas, maiores cristais serão obtidos em temperaturas superiores (CEJKA *et. al.*, 2007). Entretanto a elevada agitação sobre o sistema modifica a cinética de cristalização, em particular, o tamanho dos cristais, tornando-os pequenos devido à rápida transferência de massa. Isso justifica a formação de sodalita com dimensões reduzidas no presente trabalho, observado na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 30).

5.1.1 Diminuição da quantidade de água do sistema

Diminuiu-se a quantidade de água do sistema determinado pela Tabela 6 e obteve-se a formação da fase sodalita em 60 minutos de reação como mostra a Figura 25. Essa diminuição da quantidade de água poderia aumentar a viscosidade do sistema, reduzindo as correntes de convecção e favorecendo o crescimento dos cristais formando zeólitas de maiores dimensões. Entretanto a alta agitação do sistema modificou a cinética de crescimento dos cristais formando zeólitas de menor tamanho. Comparando os difratogramas do material sintetizado com os dados disponíveis na literatura (POWD-12++, 1997; HASSAN *et al.*, 1983) confirma-se a formação da zeólita sodalita, material desejado.

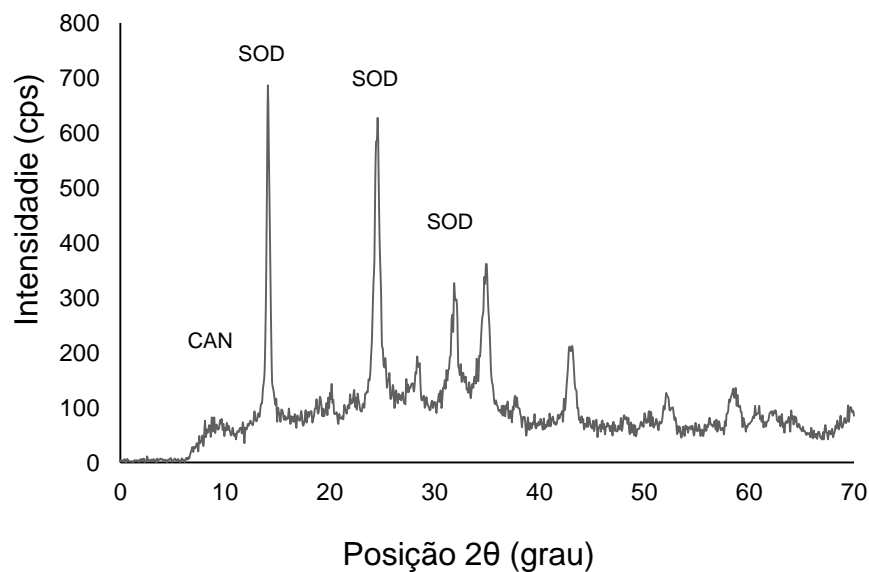


Figura 25. Difratograma de raios X de síntese de sodalita aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento.

5.1.2 Uso do calor de dissolução por redução de água na síntese

A partir dos resultados obtidos na Figura 25, iniciou-se a síntese de zeólita sodalita utilizando somente o calor de dissolução do hidróxido e silicato de sódio por redução da quantidade de água determinada pela Tabela 6, tendo como resultados de difração os observados na Figura 26.

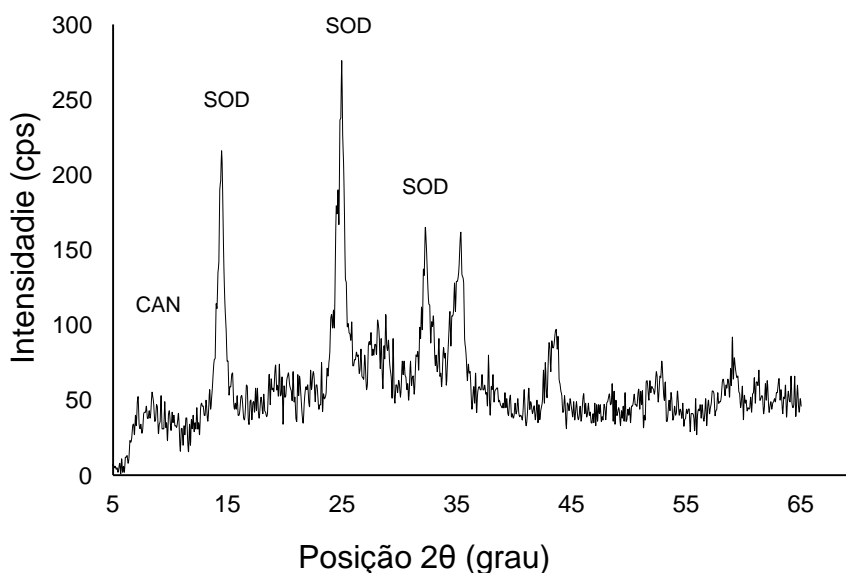


Figura 26. Difratograma de raios X de síntese de sodalita aproveitando somente o calor de dissolução.

Na Figura 26, também se verificou a formação de zeólita sodalita, bem como a cancrinita, em condições reacionais sem uso de fonte externa de calor (manta de aquecimento).

5.1.3 Comparação de síntese com uso do calor de dissolução

A partir dos resultados obtidos nas sínteses correspondentes às Figuras 25 e 26, novos ensaios foram efetuados retirando-se alíquotas de 3 em 3 minutos até 15 minutos e posteriormente coleta em 30 minutos de reação, para verificar a formação da fase sodalita nos sistemas com e sem calor de fonte externa (manta de aquecimento). Nas sínteses com uso de manta de aquecimento e aproveitando o calor de dissolução foi adicionada uma quantidade de água igual a 1250 mL, calculada tomando como base a Tabela 6 e foram obtidos os difratogramas representados pela Figura 27.

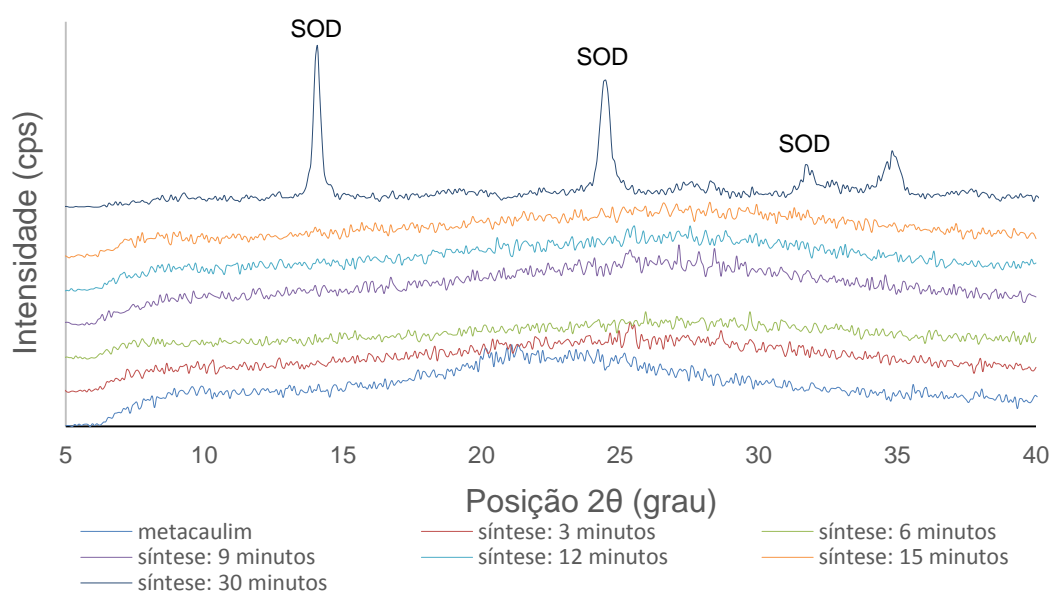


Figura 27. Difratogramas de Raios X obtidos durante a síntese de zeólita sodalita com amostras coletadas de 3 em 3 minutos até 15 minutos e posteriormente coleta em 30 minutos de reação, aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento.

Percebe-se pela Figura 27 que não houve a formação de zeólita sodalita até 15 minutos de reação, pois não houve tempo suficiente para que o sistema atingisse carga térmica para o crescimento dos cristais e formação de zeólitas. Isso pode ter ocorrido, pois o excesso de água no sistema possivelmente retirou o calor de dissolução, bem como as resistências envolvidas no sistema (manta de aquecimento – reator zeolítico – meio reacional), também podem ter reduzido a taxa transferência de calor em curto tempo influenciando no crescimento dos cristais. Tal formação aconteceu após 30 minutos de síntese, quando o sistema atingiu o valor de temperatura de 100 °C (temperatura do *set*

point) disponibilizando carga térmica suficiente para a nucleação e crescimento dos cristais.

Nas sínteses de zeólita sodalita usando-se apenas o calor de dissolução, a quantidade de água, foi reduzida a 600 mL (valor menor que a calculada pela referência estabelecida na Tabela 6) quantidade esta, que contribui para uma “sobra” de energia térmica para que houvesse uma alta taxa de aquecimento do sistema reacional, promovendo a formação de sodalita em um espaço de tempo muito curto, desde 3 min até 15 min (Figura 28), quando o ensaio de síntese foi finalizado. Neste contexto, a síntese com calor de dissolução em comparação ao modo convencional (Figura 27) mostrou-se como uma alternativa viável para o processo de zeolitização.

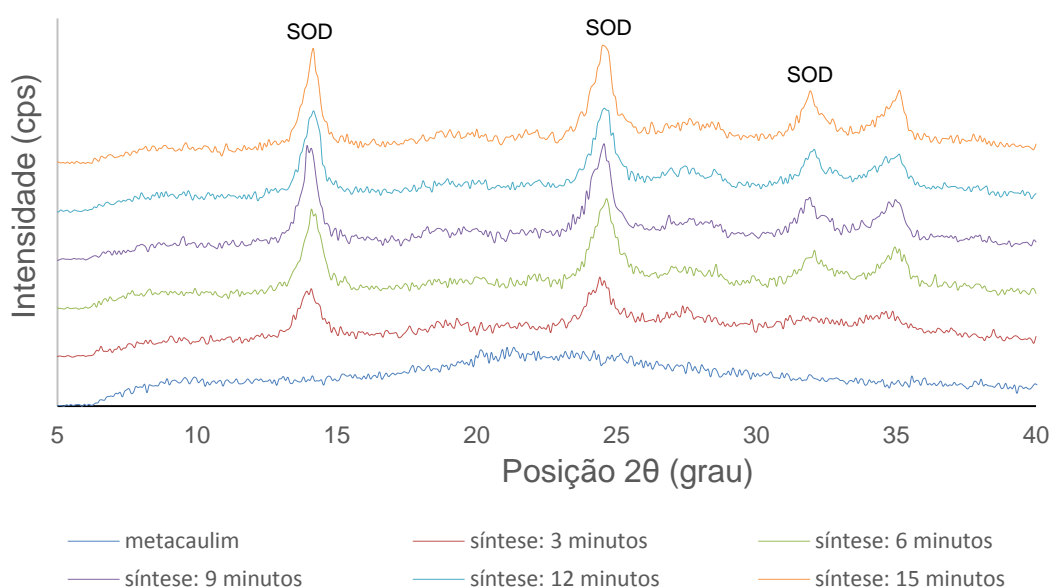


Figura 28. Difratogramas de Raios X obtidos durante a síntese de zeólita sodalita com amostras coletadas de 3 em 3 minutos por 15 minutos de reação, aproveitando somente o calor de dissolução.

Pode-se observar pelos resultados de DRX nas Figuras 27 e 28, que a fase cancrinita não se formou para pequenos intervalos de tempo, até 30 minutos com uso de aquecimento externo e até 15 minutos com o uso de calor de dissolução. Tal fato pode estar relacionado a não disponibilidade de tempo suficiente para mudança da fase sodalita à cancrinita.

Através dos dados da manta de aquecimento utilizada na síntese como fonte externa de calor, é possível calcular o custo energético na produção de zeólita sodalita (Tabela 10) considerando o sistema aberto para o meio ambiente, a reação ocorrendo por 30 minutos a partir da potência da manta de

aquecimento (Figura 27), a massa de metacaulinita (reagente limitante) igual a massa de zeólita produzida, o calor de dissolução proveniente da dissolução do hidróxido de sódio. Portanto, em uma planta de produção industrial em que há significativa quantidade de zeólitas produzidas diariamente, poder-se-ia economizar aproximadamente R\$ 0,63 / kg de zeólita produzida, tornando o uso de calor de dissolução um procedimento viável para redução e aproveitamento dessa energia sobressalente.

Tabela 10: Custo da energia para produção de zeólita sodalita em 30 minutos de síntese.

Potência da manta de aquecimento (W)	Tempo de síntese (min)	Massa de zeólitas (g)	Energia por kg de zeólitas (kWh/kg)	*Valor tarifário da energia na Região Norte (R\$/MWh)	Custo da energia /kg de zeólitas produzidas (R\$/kg)
480	30	96	2,5	253,26	0,63

(*Fonte: ANEEL (Brasil, 2016), aplicado às indústrias).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 29 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da fibra de cabelo utilizada na elaboração dos *pellets* de zeólita sodalita. As fibras apresentaram diâmetros aproximados entre 65,38 μm e 106,0 μm , que disponibilizaram a formação dos macroporos nos *pellets* em processo de adsorção.

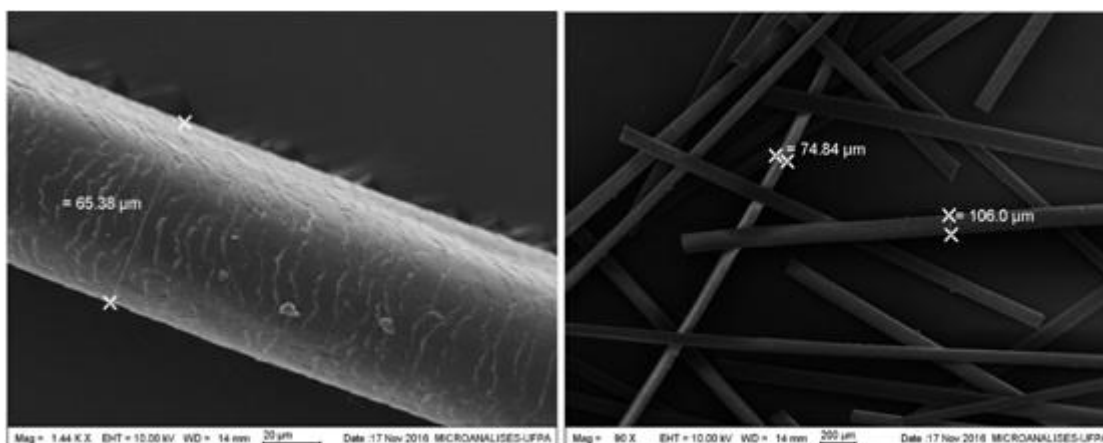


Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura de fibra de cabelo utilizadas na elaboração dos pellets de zeólita sodalita

A Figura 30 representa a microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico na síntese de 30 minutos de reação aproveitando o calor de

dissolução e calor da manta de aquecimento, bem como a síntese usando somente o calor de dissolução em 9 minutos de reação. As partículas apresentaram morfologia arredondada (sodalita) e materiais sem forma definida (possivelmente metacaulim). A formação da zeólita sodalita em relação ao tamanho dos cristais poderia ser explicada pela agitação no sistema, ou seja, a agitação pode eficazmente modificar a cinética de cristalização, em particular, a granulometria. Segundo Cejka *et. al.* (2007), pequenos cristais são obtidos por agitação em que a sobressaturação pode ser rapidamente alcançada devido à transferência de massa acelerada.

A cancrinita identificada nas análises de DRX não foram observadas na microscopia eletrônica de varredura (Figura 30).

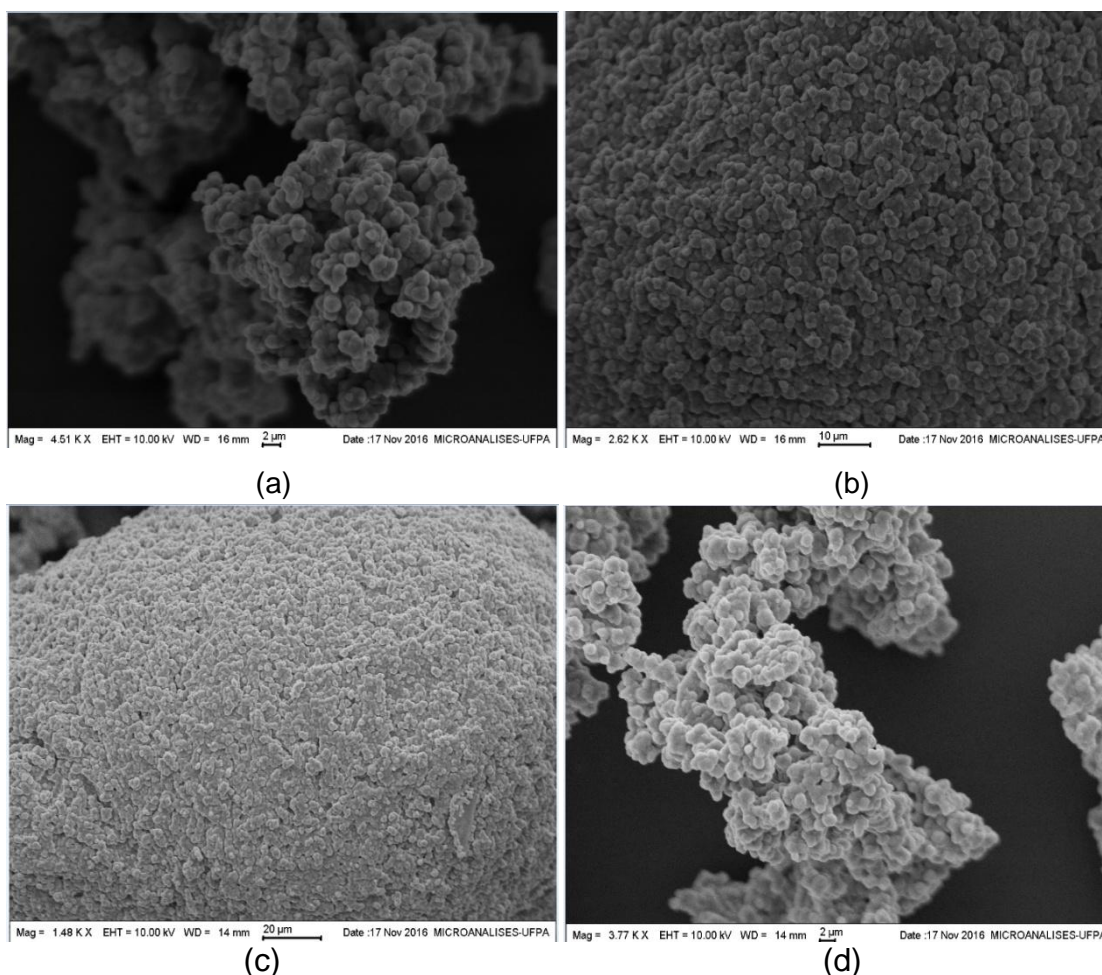


Figura 30. a) e b) Microscopia de varredura eletrônica obtida na síntese de zeólita sodalita em 30 min de reação aproveitando o calor de dissolução e calor de manta de aquecimento. c) e d) Microscopia de varredura eletrônica obtida na síntese de zeólita sodalita em 9 min de reação aproveitando somente o calor de dissolução.

5.3 Análises Térmicas

As análises térmicas utilizadas neste trabalho foram (EMMERICHA, 2016):

- Análise Termogravimetria de Massa (TG) que detecta mudanças na massa durante a análise;
- Análise Térmica Diferencial (DTG) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) que detectam diferenças de temperatura entre a amostra e uma amostra de referência termicamente inerte devido às reações endotérmicas ou exotérmicas.

A Figura 31 apresenta a análise térmica da argila tratada utilizada na elaboração dos *pellets*, a qual apresenta uma perda de massa próximo de 1,5 % entre 25 e 200 °C, característica da saída de água superficial do material, envolvendo um processo endotérmico caracterizado pelo vale no DTG. De acordo Emmericha (2016), em temperaturas intermediárias entre 400 e 600 °C ocorre a desidroxilação dos minerais argilosos (ilita, illita / esmectita com camadas interestratificadas, clorita e caulinita) como observado por um vale endotérmico (DTG) característico da transformação de caulinita em metacaulinita atrelado a uma perda de cerca 8 % material. Entre 900 e 1000 °C observa-se um processo exotérmico característico da transformação de metacaulinita em mulita e/ou espinélio. Segundo Emmericha *et. al.* (2016), a decomposição dos silicatos e a recristalização das fases de alta temperatura são indicadas por um fraco pico endotérmico seguido de um fraco pico exotérmico na região entre 900 e 1000 °C.

Com relação a análise de DSC pode-se observar que a maior carga térmica para a transformação de caulinita em metacaulinita.

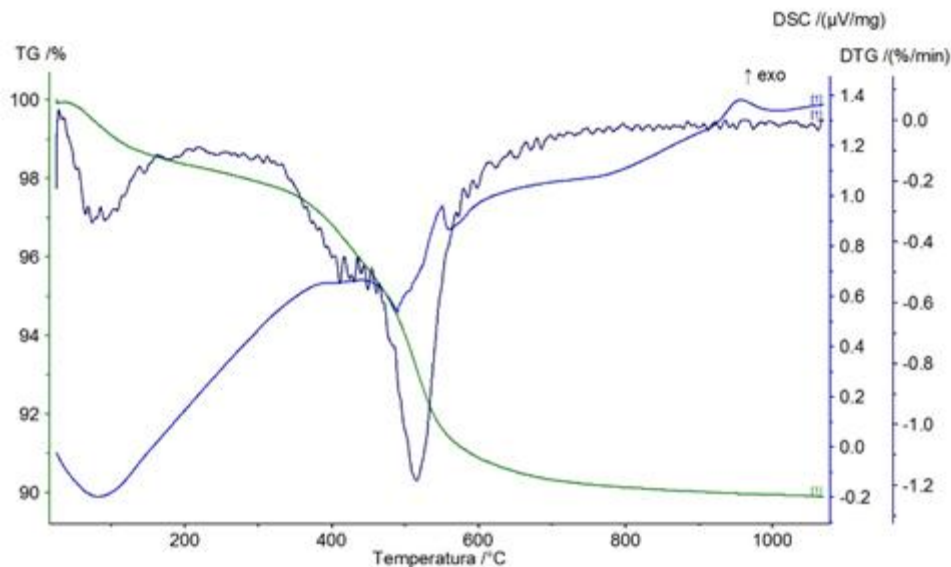


Figura 31. Análise térmica da argila utilizada na elaboração dos *pellets*.

A Figura 32 apresenta a análise térmica da zeólita sodalita obtida em 9 minutos de síntese. O gráfico de TG demonstra uma perda de massa total em torno de 15 %, condizente com a análise de Breck (1974). Na região entre 25 e 205 °C ocorre a saída de água superficial adsorvida pelo material envolvendo um processo endotérmico (DTG) e comprovado pela perda de aproximadamente de 8 % de massa. Entre 210 e 400 °C observa-se um processo endotérmico característico relacionado à difusão da água presente nos poros e canais do material zeolítico até sua remoção. Entre 900 e 1000 °C observa-se dois picos exotérmicos (DTG) característico de uma provável transformação da metacaulinita não reagida à mulita, e posteriormente a sodalita é degradada a nefelina. Maia *et. al.* (2008), explica que mulita formada provavelmente corresponde à transformação de fase da metacaulinita não reagida, utilizada como material precursor da sodalita nesta reação, assim como observa nas temperaturas entre 900 e 950 °C a transformação da sodalita em nefelina que se encontra como fase dominante.

A análise de DSC mostra que as maiores cargas térmicas foram envolvidas para a remoção de água superficial e zeolítica como apresentado na Figura 32.

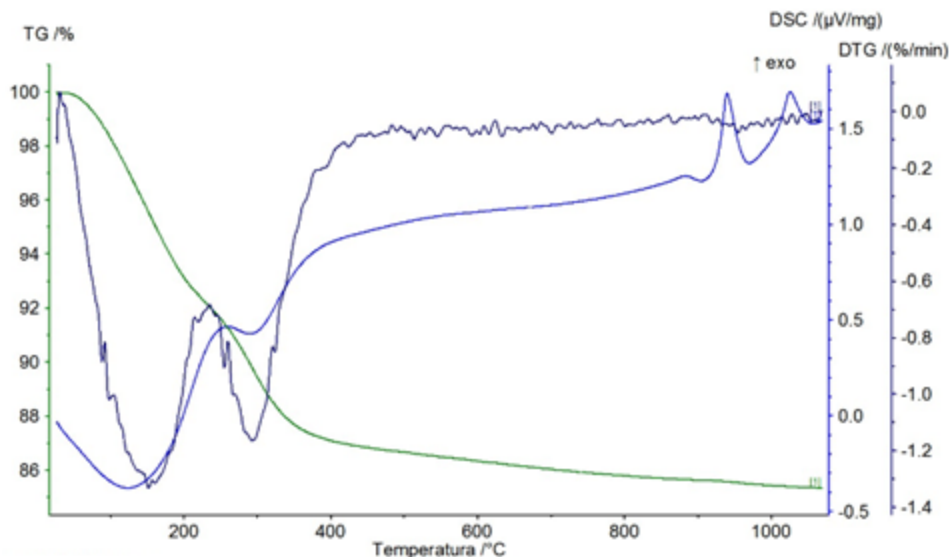


Figura 32. Análise térmica da zeólita obtida em 15 minutos de síntese utilizando somente o calor de dissolução dos reagentes.

5.4 Pellets

A partir da obtenção da sodalita foram elaborados os *pellets*, em seguida, feito um teste de resistência, em alguns *pellets*, utilizando a pressão exercida entre os dedos polegar e indicador da mão direita do autor, em que foi observada uma boa resistência à compressão, decorridos 72 horas após a imersão em água destilada. Após calcinação a 400 ° C, os *pellets* (Tabela 7) foram postos em teste de adsorção.

A Figura 33, em comparação com a Figura 19, observa-se a mudança de coloração devido ao processo de calcinação, em que o carbono (matéria orgânica) presente no *pellet* foi degradado no sistema formando gases (CO₂ e CO) disponibilizando os macroporos para adsorção.



Figura 33. Imagem dos *pellets* com adição de cabelo elaborados após calcinação.

5.5 Adsorção de vapor de água em *pellets* sem controle de umidade

5.5.1 Adsorção em *pellets* com e sem adição de cabelo

As Figuras 34 e 35 mostram a adsorção de vapor de água em *pellets* com e sem adição de cabelo (Tabela 7) na qual nota-se uma conformação logarítmica típica de materiais microporosos, na qual uma grande capacidade de adsorção é observada nas primeiras horas, sendo originada pela vacância dos poros, canais e sítios ativos destes materiais. Em seguida, a capacidade aumenta, porém com uma taxa adsortiva muito menor, até alcançar o equilíbrio em tempos mais longos.

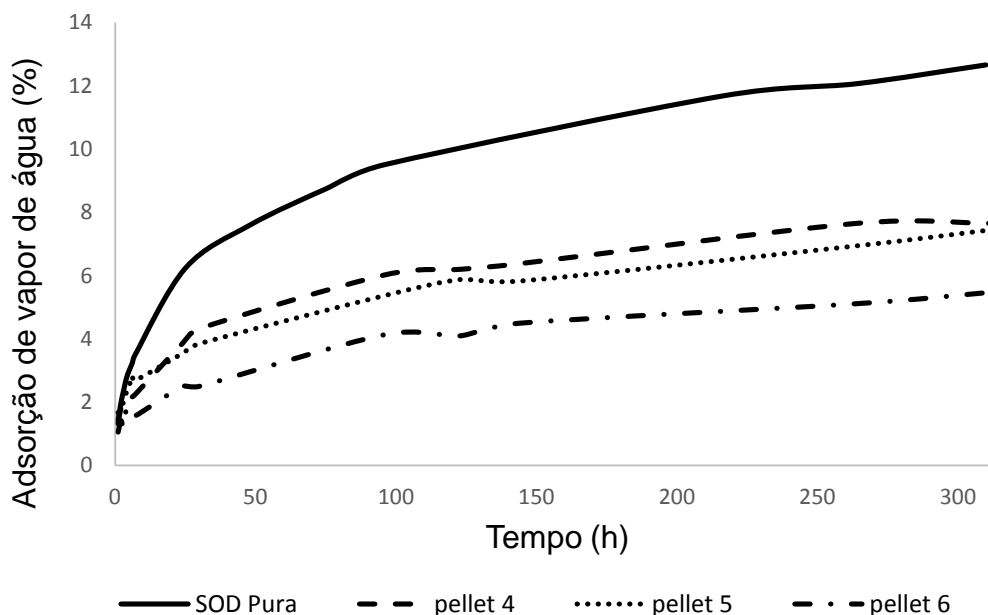


Figura 34. Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e *pellets* sem adição de cabelo.

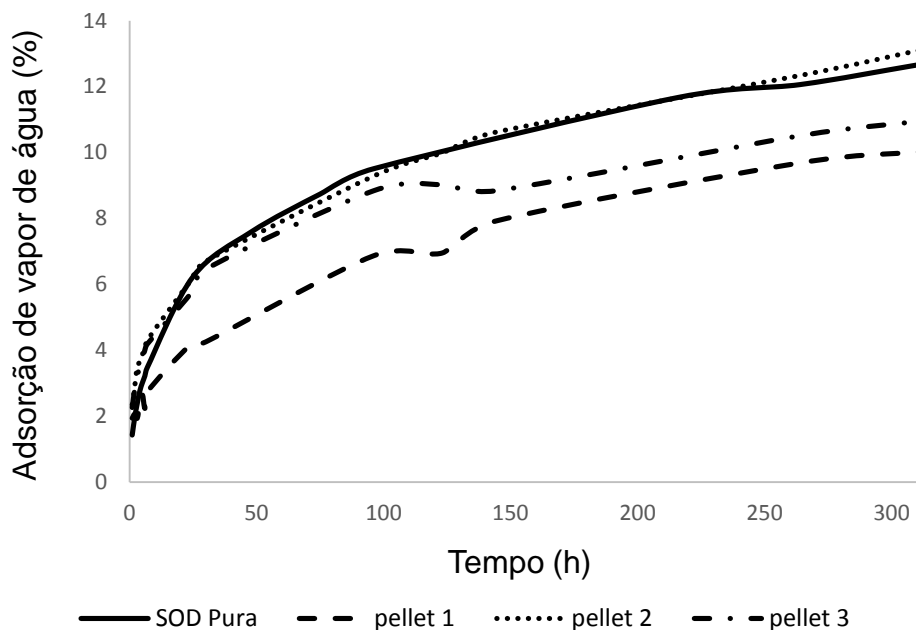


Figura 35. Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e *pellets* com adição de cabelo.

A partir dos resultados observados nas Figuras 34 e 35 foi efetuado o teste estatístico de Tukey® para verificar a eficiência de adsorção de vapor de água.

Ao observar os valores para adsorção de vapor d'água na Figura 36 se percebe que estatisticamente a eficiência de adsorção para os *pellets* são, em média, iguais ao da zeólita sodalita pura para um nível de confiança de 95 %. Portanto, neste cenário, poderia escolher qualquer um desses *pellets*, observando a viabilidade econômica e custos operacionais na elaboração de cada um.

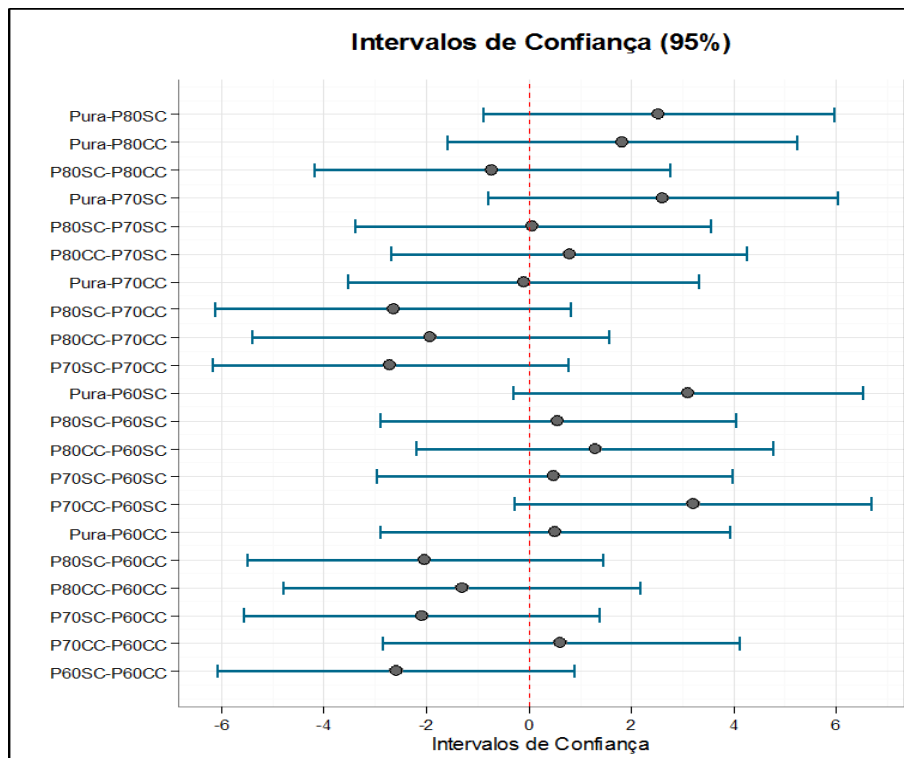


Figura 36. Intervalos de confiança: Adsorção de vapor de água em sistema sem controle de umidade e *pellets* com e sem adição de cabelo.

5.6 Adsorção de vapor de água em *pellets* com e sem adição de cabelo em sistema com controle de umidade

A partir da observação das curvas nas Figuras 37 e 38, percebe-se um *blend* ou misturadas isotermas do tipo I e II, características de sólidos adsorventes microporosos e macroporosos, seu comportamento pode ser retratado como limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula característico de adsorventes microporosos (zeólitas), bem como uma conformação linear no início e um tipo de adsorção em multicamadas de espessura indefinida, característico de adsorventes macroporosos (*pellets como um todo*).

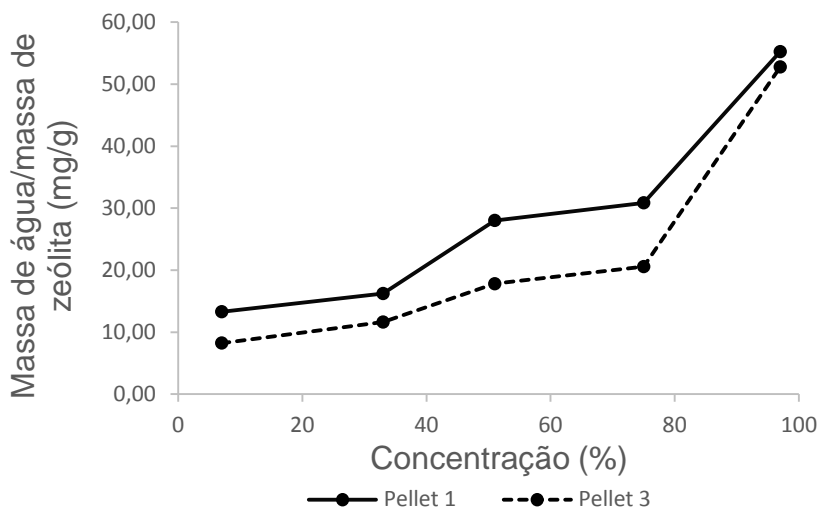


Figura 37. Adsorção de vapor de água em umidade controlada em *pellets* com adição de cabelo

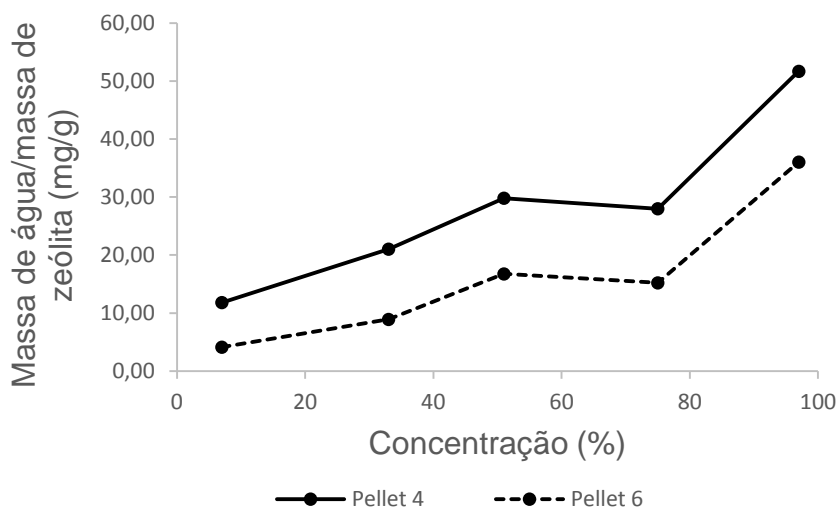


Figura 38. Adsorção de vapor de água em umidade controlada em *pellets* sem adição de cabelo

Para avaliar a eficiência da adsorção (Figuras 37 e 38) de vapor de água em umidade controlada em *pellets* com e sem adição de cabelo, da mesma forma, foi aplicado o teste estatístico de Tukey®. Na Figura 39 nota-se também que há uma igualdade, em média, da adsorção dos *pellets* com e sem cabelo a um nível de significância de 95 %.

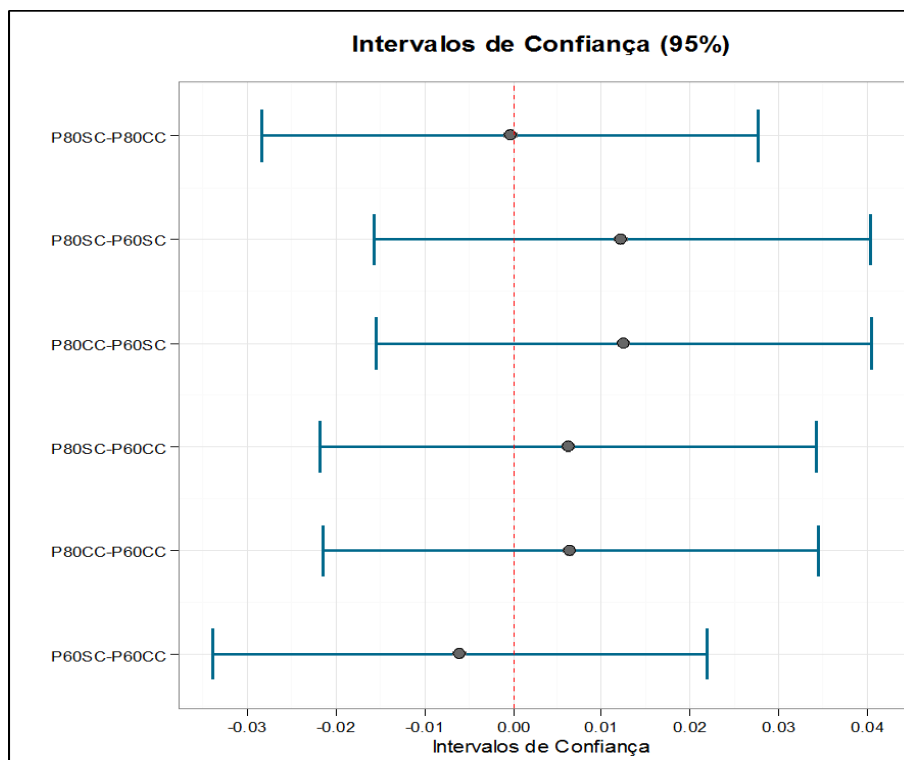


Figura 39. Intervalos de confiança: Adsorção de vapor de água em sistema com controle de umidade e *pellets* com e sem adição de cabelo.

Estes resultados mostram que na elaboração dos *pellets* é possível adicionar cabelo, ou outras fibras, que visem aumentar a macroporosidade da estrutura, concomitantemente a adição de material zeolítico nos *pellets*, até o limite de viabilidade econômica, processo a ser utilizado e a resistência mecânica dos *pellets*.

5.7 Adsorção de solução de cobre

A Tabela 11 apresenta a quantidade de íon cobre adsorvido pela sodalita pulverizada e *pellets* da sodalita sintetizada como calor de dissolução e calor da manta de aquecimento (ZSR), assim como a sodalita sintetizada aproveitando somente o calor de dissolução (ZCR). Os resultados demonstraram uma maior capacidade de adsorção de cobre (Cu^{+2}) na sodalita pulverizada ZSR em comparação a ZCR. Tal fato pode estar relacionado a uma melhor formação dos cristais da zeólita utilizando o calor da manta e dissolução dos reagentes, uma vez que os picos da zeólita ZSR apresentam-se mais intensos e com menor largura a meia altura em comparação com a ZCR, observado nas Figuras 25 e 26.

Os *pellets* sintetizados com as zeólitas ZCR e ZSR, os quais foram 0ZCR, 15ZCR, 0ZSR e 15ZSR não seguiram o mesmo padrão que as zeólitas pulverizadas obtendo valores próximos de capacidade de adsorção de íon cobre. Estes *pellets* em comparação as suas zeólitas precursoras não obtiveram uma capacidade de adsorção tão elevada, sendo justificado possivelmente pela diminuição da área superficial com relação aos *pellets* refletindo diretamente ao acesso ao material zeolítico. Esta característica observada na Tabela 11 pode ser minimizada pelo maior tempo de contato entre o *pellet* a solução contendo o adsorbato de interesse.

Em relação à presença da fibra de cabelo nos *pellets* não houve uma melhora na capacidade de adsorção de íon cobre quando em comparação com os *pellets* sem a adição deste material. Este fato pode ser possivelmente justificado pela boa distribuição granulométrica já presente nos *pellets* e/ou a adição, até 15 %, de fibra seja insuficiente para disponibilizar um acréscimo nos macroporos e causar um aumento na eficiência da adsorção.

Tabela 11. Quantidade de cobre adsorvida na sodalita pulverizada e *pellets* com o tempo em processo de adsorção

Tempo (h)	Capacidade de adsorção (qe), em mg/g					
	ZCR	ZSR	0ZCR	15ZCR	0ZSR	15ZSR
0,5	49,0476	91,1774	8,1601	12,8370	11,2490	19,5777
1	-	-	14,3380	21,4487	15,6674	17,3933
5	-	-	24,5898	23,3810	28,8176	22,2153

0ZCR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado a partir de ZCR; 15ZCR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado a partir de ZCR; 0ZSR: *pellet* com 0 % de cabelo conformado a partir de ZSR; 15ZSR: *pellet* com 15 % de cabelo conformado a partir de ZSR.

A Tabela 12 apresenta alguns trabalhos aplicados à adsorção de íon cobre. Comparando os dados da Tabela 12 com a Tabela 11, observa-se que a ZSR mostra uma maior eficiência na adsorção mesmo levando em consideração que a maioria das zeólitas possuem diâmetros de poros e canais superiores a este tipo zeolítico, provavelmente este aspecto pode estar relacionado a uma maior área superficial dos cristais presentes na ZSR e/ou um maior grau de ordem estrutural. A zeólita ZCR também demonstra uma eficiência acima quando comparados aos trabalhos da Tabela 12, somente mostrando um menor e/ou igual valor de capacidade de adsorção a ZA-Capim

e ZA-Jari, supostamente relacionado ao menor grau de ordem estrutural e/ou área superficial presente.

Na comparação dos *pellets* produzidos a partir das zeólitas ZSR e ZCR pode-se observar a eficiência da adsorção do Cu^{+2} mesmo com diminuição da área superficial inerente a conformação deste material, devido o impedimento aos microporos zeolíticos provocado pelos aditivos (argila, impurezas, etc.) nos *pellets*. Alguns materiais dispostos na Tabela 12, Maia (2011), apresentaram uma maior eficiência de adsorção frente aos *pellets* elaborados, em tese poderia haver uma maximização destes resultados, como já descrito, com um maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, a fim de diminuir os efeitos da menor área superficial.

Tabela 12. Tabela de comparação para trabalhos com adsorção de cobre.

Autor(a), ano	Concentração Inicial da solução (mg/L)	Adsorvente	Adsorbato	q _e (mg/g)
Zanin, 2013	10	Clinoptilolita		1,8450
Souza, 2010	10 e 180	Clinoptilolita (ZA)		2,7590
		Clinoptilolita (ZB)		2,6620
Santana, 2010	300	Zeólita A (ZC8524)		20,2133
		Zeólita A (ZC11024)		21,5577
Oliveira, 2011	98	Clinoptilolita (C1)		8,6900
		Clinoptilolita / Modernita (CM1)		8,7810
Malamed <i>et al.</i> , 2002	440	Vermiculita PB	Cu^{+2}	1,0500
		Zeólita do Parnaíba, MA malha 200		0,2500
		Bentonita, BA		2,0100
Rocha Junior, 2011	393	Caulim Cadam, PA		0,7200
		Analcima/Pectolita		28,7231
Maia, 2011	300	ZA-Capim		87,3800
		ZA-Jari		51,4300

*ZA-Capim e ZA-Jari – Zeólitas A.

6.0 CONCLUSÃO

O caulim de enchimento (CE) transformado em metacaulim após calcinação a 600 °C demonstrou grande potencial como material de partida para síntese de zeólita do tipo sodalita. As variáveis: temperatura, tempo e volume de água foram substancialmente importantes para o processo de síntese como verificado, a redução em parte do volume de água disponibilizou energia de dissolução dos reagentes para o processo de formação zeolítica, atrelado a este efeito ocorreu um aumento da temperatura no sistema, e conseqüentemente diminuição do tempo de formação do tipo zeolítico, contudo é de suma importância avaliar outras faixas dos valores reacionais abordados neste trabalho, assim como outras variáveis de processos (pressão, concentração, viscosidade, etc.) que melhorem a síntese e possam ter reflexos quanto à eficiência de sua utilização em processos de adsorção entre outros. Com relação à redução dos custos energéticos de formação da zeólita, a reação de síntese com o uso de calor de dissolução comprovou uma alternativa viável e econômica na produção de sodalita quando comparado à utilização de fonte de calor externa.

Os *pellets* conformados a partir do material zeolítico sintetizado mostraram uma disponibilidade satisfatória de macroporos, independentes da adição de fibras, com relação à adsorção de vapor de água, uma vez que os *pellets* com e sem adição de cabelo demonstraram uma eficiência similar, assim como comparado a zeólita pulverizada, como mostram os resultados dos testes estatísticos.

A capacidade de adsorção de íon cobre em *pellets* com a presença de fibra de cabelo não demonstrou diferença quando em comparação a *pellets* sem cabelo. A sodalita pulverizada sintetizada utilizando o calor de dissolução e manta de aquecimento mostrou uma maior capacidade de adsorção em comparação com a zeólita sintetizada utilizando somente o calor de dissolução, provavelmente relacionado a um maior grau de ordem estrutural e/ou área superficial.

Os *pellets* mostraram valores próximos de capacidade de adsorção de íon cobre para um tempo de 5 horas de adsorção, observando que este

aspecto supostamente está associado à maximização do processo difusivo ao tempo.

8.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar o calor de dissolução dos reagentes na síntese de outros tipos zeolíticos;
- Estudar outras condições reacionais capazes de maximizar a eficiência da zeólita produzida a partir do calor de dissolução dos reagentes em comparação as sínteses utilizando fonte de calor externa;
- Investigar uma faixa ótima de adição de fibra (cabelo e outras fibras) que aumente a área superficial dos *pellets* em processo de adsorção;
- Realizar testes de adsorção com os materiais zeolíticos obtidos neste trabalho em sistemas com outros adsorbatos;
- Avaliar a porosidade do produto zeolítico pulverizada e em *pellets*;
- Efetuar ensaios de equilíbrio de adsorção e posteriormente ajustar modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, BET, Sips, Dubinin Radushkevich, etc.);
- Verificar a possibilidade de outras formas de conformação dos *pellets*.

9.0 REFERÊNCIAS

- AKOLEKAR, D., CHAFFEE, A., HOWE, R. F. 1997. The transformation of kaolin to low-silicaX zeolite. *Zeolites*, 19, p. 359-365.
- ATKINS, P. W., JONES, L., *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman. 2006.
- ATKINS, P., PAULA, J. *Físico-Química*, 8ª ed, Vol. 2, Rio de Janeiro, LTC. 2008.
- AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em minas gerais. *Ciências. agrotec.*, Lavras. V.27, n.3, p.618-624, maio/jun., 2003.
- BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. Potencial de uso de zeólitas na agropecuária. São Carlos, Embrapa Pecuária Sudeste. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/ CPPSE-2009/18336/1/ Documentos85.pdf>. 2008.
- BISMARCK, A., S. M. e THOMAS, L.; Plant fibers as reinforcement for green composites. In A. K. Mohanty, M. Misra, & L. T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites* (p. 38). Boca Raton, FL: CRC Press. 2005.
- BRASIL. Tarifa Média por Classe de Consumo e por Região. Disponível em: www.aneel.gov.br. Acessado em: 14 out. 2016
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1974.
- BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. 101f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. New Jersey: Noyes Publications. 2001.

- CABRAL, E. S., FILHO, E. M. L., ARAÚJO, R. B., FARIAS, M. S. S.,
IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de
Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba.
2009.
- CASTELLAN, G. W. Fundamentos de físico-química. Rio de Janeiro, LTC
Editora, 2007.
- CAVALCANTE JUNIOR, C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos
Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese
Submetida a Concurso Público para Professor, UFC - Fortaleza. 1998.
- CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUETH, F.; Introduction to Zeolite
Science and practice, 3ª revised edition, Elsevier, 168. 2007.
- CELTA BRASIL, 2012. Zeólita, o mineral com passado, presente e futuro,
Disponível em: <<http://tratamentodeagua.com.br/artigo/zeolita-o-mineral-com-passado-presente-e-futuro/>>. Acesso em: 07 out. 2016.
- CHANDRASEKHAR, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN,
V. Catalysis Communications 8, 457-461. 2007.
- CIOLA, R. Fundamentos de Catálise. 1 ed. São Paulo, Editora Moderna. 1981.
- CLARKE, C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys; Industrial Minerals, p. 21-32.
Feb. 1980.
- CLIFTON, R. A. Natural and synthetic zeolites. 1. ed. Washington: Bureau of
Mines Information Circular/ 9140, 1987.
- COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.;
GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.;
NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.;
RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E. e
VEZZALINI, G. Recommended nomenclature for zeolite minerals:
report of the Subcommittee on Zeolites of the International
Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral
Names. Can. Mineral., 35:1571-1606. 1997.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Tecnologia Química. 3.ed., Oxford:
Fundação Calouste Gulbenkian. v.3, p.573-688. 1979.
- CRISCUOLO, P. S. R., Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios
Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. 113p.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2008.
- CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, p. 1-78. 2005.
- DANA, E. S. *The system of mineralogy of James Dwight Dana*. 6th Ed. John Wiley and Sons, New York, 1134 pp. 1899.
- DAVIS, S. INOBUCHI, Y. CEH Marketing Research Report: Zeolites , SRI Consulting. 2009.
- DECRETO Nº 88.351, de 1º de Junho de 1983. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1980-1987/decreto-88351-1-junho-1983-438446-publicacaooriginal-1-pe.html>>. Acesso em: 21 set. 2016.
- DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics; Series on Chemical Engineering Vol. 2; Imperial College Press: Singapore, p. 892. 1998.
- DYER, A. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Chichester: John Wiley & Sons. 1988.
- DYER, A. Zeolite surface and reactivity. In: D.J.VANGHAN & R.A.D. PATTRICK (eds.) *Mineral Surfaces*. The Mineralogical Society Series, nº5. London, Chapman & Hall. p. 333-354, 1995.
- EMMERICHA, K., STEUDEL, A. Análise Térmica de Matérias-primas Argilosas. *Cerâmica Industrial*, 21 (2) Março/Abril, 2016
- FARIAS, B. M. Síntese hidrotermal de material zeolítico em escala semi-piloto aplicado em processo de adsorção. Universidade Federal do Pará. Belém. 2016.
- FARIAS, J. O. G. Relatório Técnico 39. Perfil do Caulim, 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf/c122682a-3c84-40e8-b7f4-e18894f3d42c . Acesso em 15 set. 2016.
- FERRET, L. S. Zeólitas de cinzas carvão: síntese e uso. 2004. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

- FISATOM. Brasil, 2016. Disponível em: <http://www.fisatom.com.br/produtos_novo/mantas_aquecedoras/class_e_300/classe300_modelo202.html>. Acesso em: 05 out. 2016.
- FLANIGEN, E. M. Structural analysis by infrared spectroscopy. 1. ed. Washington: ACS Monograph Series, 80 p. 1980.
- GIANNETTO, G. P. Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 2. ed. Caracas: UCV, 351 p. 2000.
- GIESE JR, R. F. Kaolin minerals: structures and stabilities, Review in Mineralogy: Hydrous Phyllosilicates, (Ed S. W. Bailey.), Vol.19, p.29-66, 1988.
- GOMES, C. F. Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986.
- GOMIDE, R. Operações Unitárias: Transferência de Massa. São Paulo, v.4, p.311-369. 1988.
- GOMIDE, R.. Operações Unitárias. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), v.4, cap. IV, p. 311-331. 1988.
- GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. Eur. J. Minerl., 1: 479-487. 1989.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C; GONZALEZ, E. A. U. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. Química Nova, São Paulo, v.36, n.1, p. 131-142, jan. 2013.
- GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. J. Res. of the Nat. Bur. of Stand. - A. Phys& Chem. v. 81A, n.1, p. 89-96, jan./feb. 1977.
- GRIGOLETTO, T. L. B.; FUZARI, B. H. C.; ANDRADE, A. R.; CAMPOS, M. L. A. M. Fatores químicos e físicos que afetam a contaminação por chumbo e cobre em água potável: uma abordagem para o estudo de caso em química analítica. Química. Nova, Vol. 35, No. 10, 1995-2001. 2012.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. 2ª ed. New York: McGraw Hill. 1968.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gubenklan, 221 p. 2004.
- GUTIÉRREZ, M. T. O. Zeolitas Características y Propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química, A. P. 18-

- 1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C. P. 11801, México, D. F., México, 2008.
- HASSAN, I., GRUNDY, H. D., *Acta Crystallogr. Sec. O*, 39, 3. 1983.
- HILDEBRANDO, E. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., VALENZUELA-DIAZ, F. R., Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim, *Cerâmica* vol.58 no. 348 São Paulo Oct./Dec. 2012
- HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., RAGATZ, R. A. *Princípios dos Processos Químicos – I Parte: Balanços materiais e energéticos*. Porto: Lopes da Silva. 1973.
- ICHIHARA, A. H. *Sumário mineral - DNPM/PA*. Vol. 35. 2015.
- IMAGEM: Imerys Rio Capim Caulim (IRCC). Google Maps, 2016 Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/@-1.5724441,-48.7536237,1486m/data=!3m1!1e3>. Acesso em 15 set. 2016.
- ISMAEL, I. S. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II). *Chin.J. Geochem.* 29, 130–136. 2010.
- IZA – International Zeolite Association. Framework Type SOD. Estados Unidos, 2016. Disponível em: http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d_JSmol.php. Acesso em: 21 set. 2016.
- JONES, A. G., In *Controlled Particle, Dropet, and Bubble Formation*, D. J. Wedlock (Ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, p. 61. 1994.
- KAMINISHIKAWAHARA, K. K. Preparação da zeólita sodalita via tratamento térmico, sua impregnação com íons Zn^{2+} e uma avaliação preliminar de sua eficiência na produção de biodiesel. Universidade estadual de ponta grossa. Ponta grossa. 2015.
- KELLER, G. E.; ANDERSON, R. A.; YON, C. M.; Adsorption. In *Rousseau, R. W. Handbook of separation process technology*; New York: John Wiley & Sons, 1987.
- Li, Y. Y; PERERA, S. P.; Crittenden, B. D. Zeolite monoliths for air separation Part 1: Manufacture and characterization. *Trnasl ChemE*, 76 (921–930). 1998.
- Li, Y. Y; PERERA, S. P.; Crittenden, B. D.; Bridgwater, J. The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeólita monolith. *Powder Technology*, 116 (85–96). 2001.

- LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do rio tubarão (SC) pelo método tessier. *Química Nova*, Vol. 24, No. 6, 734-742. 2001.
- LUCAS, A., UGUINA, M. A., COVILN, I., RODRIGUEZ, L. Synthesis of 13X Zeolite from Calcined Kaolins and Sodium Silicate for Use in Detergents. *Znd. Eng. Chem. Res.*, 31, p. 2134-2140. 1992.
- LUZ, A. B. e CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel, 72p., Série Rochas e Minerais Industriais no 1, CETEM/MCT. 2000.
- LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e usos industriais. 1ª ed., CETEM / CNPq, (Série Tecnologia Mineral 68), Rio de Janeiro. 1995.
- LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, (Série: Tecnologia Mineral, v. 68, 37p). 1994.
- LUZ, A. B., CAMPOS, A. R., CARVALHO, E. A., BERTOLINO, L. C., "Caulim - Usos e Especificações". In: LUZ A. B. e LINS F. F (eds) Rochas e Minerais Industriais, 1 ed., cap. 11, Rio de Janeiro, Brasil, Centro de Tecnologia Mineral. 2005.
- LUZ, A. B., DAMASCENO, E. C. Caulim: Um Mineral Industrial Importante. Série Tecnologia Mineral. n. 65. 1993.
- MACÊDO, É. M. C.; AMORIM, M. A. F.; SILVA, A. C. S.; CASTRO, C. M. M. B. Efeitos da deficiência de cobre, zinco e magnésio sobre o sistema imune de crianças com desnutrição grave. *Revista Paul Pediatría*; 28(3):329-36. 2010.
- MAIA, A. Á. B. Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção. Universidade Federal do Pará. 2011.
- MAIA, A. A. B. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém. 2007.
- MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, (46), 127–136. 2011.

- MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, 53: 319-324. 2007.
- MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, 54: 345-350. 2008.
- MÁRTIRES, R. A. C. Economia Mineral do Brasil. 2009 – Caulim. DNPM/MME. Disponível em: <http://www.simineral.org.br/arquivos/EconomiaMineraldoBrasil2009CaulimDNPM.pdf>. Acesso em 05 set. 2016.
- MASSIOT, D., DION, P., ALCOVER, J. F., BERGAYA, F. J., *Am. Ceram. Soc.* 78, 2940-2944. 1995.
- McCABE W. L.; SMITH. J. C.; HARRIOTT. P. *Unitoperations of Chemical Engineering*. 7. ed. New York : McGraw Hill. 2005.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 4 ed., New York: McGraw-Hill. 1985.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate processes. *Water Research*, 14. 1980a.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV. Silica: equilibria and column studies. *Water Research*, 14. 1980b.
- MEIER, W. M., OLSON, D. H. *Atlas of Zeolites Structure Types*; 3.ed. rev. London, Butterworth; Heinemann. 1992.
- MELAMED, R.; PEDRO, H. H.; LUZ Y A. B. Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados. CETEM, 2002.
- MONTE, M. B. M., RESENDE N. G. A. M, *Zeólitas Naturais*, Centro de Tecnologia Mineral CETEM. 2005.
- MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. (Ed). *Rochas e Minerais industriais: usos e especificações*. Rio de Janeiro: Editora CETEM. p. 699-720. 2005.
- MORO, N. e AURAS, A. P. *Curso técnico de mecânica industrial - Manual de conformação mecânica II (Extrusão, Trefilação e Conformação de*

- Chapas). Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina. 2006.
- MUMPTON, F. A. Natural zeolites. In: Mumpton, F.A. (ed.) *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. Mineralogical Society of América. *Reviews in Mineralogy*, 4.p.1-17. 1981.
- MURAT, M.; AMORKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, 27, p. 119-130. 1992.
- MURRAY, H. H. *Appl. Clay Sci.* 17, 207-221. 2000.
- MURRAY, H. H. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier, Amsterdam, 180 p. 2007.
- MURRAY, H. H., KELLER, W. D. Kaolins, kaolins and kaolins. In: Murray, H. H., et al. (Eds.), *Chapter in kaolin genesis and utilization*, Special Publ. No. 1. The Clay Minerals Society, p. 1-24. 1993.
- NORTON, F.H. *Cerâmica Fina*. Barcelona: Ediciones Omega S.A. 1975.
- OCANTO, F.; LINARES, C.; URBINA, N.; ÁLVAREZ, R. Síntesis y Caracterización de Zeólita Tipo Sodalita com Cloruro como Anión de Compensación. *Acta Microscopica*, Buenos Aires, v.14, n.1, p.15-21, 2005.
- OLIVEIRA, S. A. Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. Universidade Federal do Rio, COPPE. 2011.
- PALMEIRA, A. A. Curso Engenharia de produção processos de fabricação IV - Manual de processos de Extrusão. Universidade do Estado do Rio de Janeiro- RJ. 2005.
- PAPROCKI, A.; CARDOSO, A. M.; LIGABUE, R. A.; AZEVEDO, C. M. N.; VILLWOCK, J. A.; PIRES, M. J. R. Caracterização de cinzas leves oriundas da combustão de carvão pulverizado visando sua aplicação na síntese de zeólitas. In: congresso brasileiro de engenharia e ciências dos materiais, 18., Porto de Galinhas. *Anais do 18° CBECiMat*, Porto de Galinhas: Centro de Convenções do Hotel Summerville Resort, 2008, v.1, n.1, p. 676-676. 2008.

- PAZ, S. P. A., ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; Síntese hidrotermal sodalita básica Simone, Química Nova. 2009.
- PERRY, R. H., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, Disponível em: <http://cnqzu.com/library/Anarchy%20Folder/Chemistry/MISC/Chemical%20Engineers%20Handbook,%20Perry%20Vol%201.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2016.
- PEYREFITTE, G.; CHIVOT, M.; MARTINI, M. Estética – cosmética: cosmetologia, biologia geral, biologia da pele. São Paulo: Organização Andrei, p. 507. 1998.
- POWD-12++, Calculated from ICSD. 1997.
- PRODUÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO DE CAULIM. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/177708/Produ%C3%A7%C3%A3o+e+Comercializa%C3%A7%C3%A3o+de+Caulim/fa1bdde6-d31f-4222-bd81-f7591e58eb2c?version=1.0> Acesso em 05 set. 2016.
- RANDOLPF, A. D., LARSON M. A., Theory of Particulate Processes, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1988.
- ROCHA JUNIOR, C. A. F. Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} . Universidade Federal do Pará. 2011.
- ROCHA JUNIOR, C. A. F. Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente. Universidade Federal do Pará. Belém. 2015.
- ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. Analytical Chemistry. v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING K. Adsorption by Powders & Porous Solids. Academic Press, San Diego. 1999.
- ROZAN, T. F.; BENOIT, G.; Geochim. Cosmochim. Acta 1999, 63, 3311.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: Wiley. 1984.

- SANTANA, D. L. Utilização da zeólita a sintetizada a partir de rejeitos de beneficiamento de caulim do estado do Pará como material adsorvedor do metal Cu^{2+} em solução. Universidade Federal do Pará. 2010.
- SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução Cerâmica 48 (308). 2002.
- SANTOS, C. V. P., SILVA, A. R., FILHO, M. A. S. G., NETO, E. F., RABELO, A. A. Índice de Plasticidade e Análise Racional de Argilas de Marabá (PA) para Avaliação das Zonas de Extrusão. Cerâmica Industrial, 17 (2) Março/Abril, 2012.
- SANTOS, P. S.; Ciência e Tecnologia de Argilas. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, v.1. 1989.
- SANTOS, S. C. A. Efeito do tempo de síntese de zeólita a partir de caulim amazônico, conformação por extrusão e verificação desta na eficiência de adsorção de NH_4^+ . Universidade Federal do Pará. Belém. 2015.
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. Química Nova, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290- 293, 1996.
- SCHEFFER, E. W.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. Química Nova, Vol. 30, No. 2, 332-338. 2007.
- SCHOEMAN, B. J., STERTE J., OTTERSTEDT J. E., Zeolites 14, 568. 1994.
- SCORZELLI, I. B.; FRAGOMENI, A. L.; TOREM, M. L. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, São Pedro-SP, 255. 1998.
- SHAMS, K. e MIRMOHAMMADI, S. J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Invesyigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. Microporous and Mesoporous Materials, 106 (268-277). 2007.
- SILVA, S. P. Balanço Mineral Brasileiro. Caulim. DNPM/MME. 2001.

- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIERROTTI, R., ROUQUEROL, J., SIEMIENIESWKA, T. *Pure Applied Chemical*, 85,(57), p. 603-619. 1985.
- SKINNER, B. J. *Recursos minerais da Terra*. Sao Paulo: Edgard Blucher, 140p. 1970.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, Vol. 24, No. 3, 324-330, 2001.
- SOUZA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. Vol.1. São Paulo:Edgard Blucher. 1989.
- SOUZA, L. C. Efeito do pH e capacidade de remoção do Cd, Cr e Cu por zeólita natural proveniente de urupema, SC. Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. 2010.
- SOUZA, M. *et al.* Craqueamento catalítico de uma fração de c5+ do gn utilizando a zeólita hzsm- 5. Natal, RN: Departamento de Química da UFRN, 2003.
- SULAYMON, A. H. e MAHDI, A. S. Spherical zeólita-binder agglomerates. *Trans IChemE*, 77 (342-350). 1999.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs. Elsevier; Kodansha, Tokyo, 1990.
- THOMPSON, R. W., *Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis*, Departamento f Chemical Engineering, Elsevier Science B.V. 2001.
- TSCHERNICH, R. W. *Zeolites of the World*.Arizona: Geoscience Press. 1992.
- VIEIRA, L. H.. RODRIGUES, M. V. MARTINS L. *Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes*. *Quím. Nova*. vol.37. Nº. 9. São Paulo. 2014.
- WERNECK, C. G. *et al.* Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeólita natural. *Pesq. agropec. bras.* 47, (3), pp. 466-470. 2012.
- WIGHT JR, J. F. e REED, J. S. Nonaqueous aluminum nitride extrusion: I, Die-Entry Flow behavior . *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (1681-1688). 2002.
- YANG, R.T.; “*Adsorbents: Fundamentals and Applications*”, Wiley-Interscience, 2003.

ZANIN, E. Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em clinoptilolita. Universidade Comunitária da Região de Chapecó UNOCHAPECÓ. 2013.