



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS DE MARABÁ  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TÚLIO ALVES DOS SANTOS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE ARGILA CAULINITICA DO  
NORDESTE PARAENSE NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO A E  
FAUJASITA, E SUAS APLICAÇÕES ADSORTIVAS UTILIZANDO  
AZUL DE METILENO**

MARABÁ  
2013

TÚLIO ALVES DOS SANTOS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE ARGILA CAULINITICA DO  
NORDESTE PARAENSE NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO A E  
FAUJASITA, E SUAS APLICAÇÕES ADSORTIVAS UTILIZANDO  
AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado para obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Materiais,  
Campus de Marabá, Universidade Federal  
do Pará. Orientador: Prof. Dr. Edemarino  
Araújo Hildebrando.

MARABÁ  
2013

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Josineide Tavares, Marabá-PA)**

---

Santos, Túlio Alves dos.

Estudo da viabilidade de argila caulinitica do nordeste paraense na síntese de zeólitas do tipo A e faujasita, e suas aplicações adsorptivas utilizando azul de metileno / Túlio Alves dos Santos; Orientador, Edmarino Araújo Hildebrando. – 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais, 2013.

1. Engenharia de materiais. 2. Caulim. 3. Síntese hidrotérmica. 4. Zeólitas.I. Título.

CDD - 22 ed.: 620.11

---

TÚLIO ALVES DOS SANTOS

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE ARGILA CAULINITICA DO  
NORDESTE PARAENSE NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS DO TIPO A E  
FAUJASITA, E SUAS APLICAÇÕES ADSORTIVAS UTILIZANDO  
AZUL DE METILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado para obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia de Materiais,  
Campus de Marabá, Universidade Federal  
do Pará. Orientador: Prof. Dr. Edemarino  
Araújo Hildebrando.

DATA DA AVALIAÇÃO: \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

CONCEITO: \_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando – UFPA - Orientador

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Elias Fagury Neto – UFPA - Membro interno

\_\_\_\_\_  
Eng. de Materiais Aginaldo Oliveira dos Santos – SINOBRAS - Membro externo

Dedico este trabalho aos meus adoráveis pais:  
ELIZ REGINA MONTEIRO ALVES e  
DOMINGOS FREITAS COELHO, por serem  
minha base, à SUELLEN CRISTINA BORBA,  
pela dedicação, e aos meus amigos.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, a DEUS por ter me dado saúde, paz e equilíbrio para conquistar e vencer mais um passo na minha vida.

Aos meus pais pela vida, amor, exemplo, apoio e dedicação, pois sem eles não sei se poderia conquistar mais essa vitória.

Ao meu Orientador de TCC Prof. Dr. Edemarino Araújo Hildebrando pelos ensinamentos indispensáveis na construção desse trabalho, pela orientação, motivação e amizade.

A Prof.(a) Dr.(a) Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira pela orientação e ensinamentos no trabalho de pesquisa Pibic, o qual foi o início do tema para o meu TCC.

Agradeço a Suellen Cristina Borba pelo carinho, amor e dedicação, pois esteve comigo desde as sínteses no laboratório até a revisão ortográfica e gramatical deste trabalho.

Aos amigos que fiz na FEMAT, em especial a toda FEMAT 2009 e remanescentes de 2008, pois sem dúvida são amizades que levarei por toda a vida.

Aos Professores da FEMAT que tanto contribuíram nos conhecimentos hoje adquiridos, que foram indispensáveis na minha formação profissional.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA - Belém, pelas análises realizadas.

A empresa IMERYS Rio Capim Caulim SA, pelo caulim fornecido para realização deste trabalho.

"O sucesso quase sempre favorece as pessoas bem informadas."

William Beausay

## RESUMO

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, de origem natural ou sintética, estruturados em redes tri-dimensionais bem definidas, compostas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  que formam canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares. Visando a obtenção de um material com essas características, esse trabalho teve como objetivo a síntese de zeólita do tipo NaA e faujasita. As amostras foram preparadas através de sínteses hidrotérmicas utilizando precursores sintéticos através do método IZA, e utilizando o caulim calcinado ( $700^\circ\text{C}$  por 3 horas) a partir de um caulim fornecido pela empresa Imerys Rio Capim Caulim localizada na cidade de Ipixuna no nordeste do Pará. As sínteses foram realizadas em autoclaves a uma temperatura de  $95^\circ\text{C}$  para as zeólitas FAU, variando de 10 a 30 horas, e a temperaturas de  $100$ ,  $110$  e  $150^\circ\text{C}$ , para a zeólita NaA em tempos de 2, 4, 8, 12, 16 horas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, e em seguida avaliados quanto à capacidade de adsorção por azul de metileno em sistema descontínuo. Através das imagens do MEV e difratogramas de raios-X, verificou-se que houve a formação das fases zeolíticas esperadas. Os dados dos ensaios de adsorção determinados por espectrofotometria UV-visível e ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, sugerem que as Zeólitas apresentam boa capacidade adsorptiva atingindo eficiência de  $95,72\%$  e  $98,18\%$ , para as zeólitas A e faujasita, respectivamente, em concentrações de até 50 ppm, demonstrando assim que estes materiais têm propriedades adequadas para remoção de corantes de solução aquosa no tratamento de efluentes industriais.

**Palavras-Chaves:** Caulim; Síntese hidrotérmica; Adsorção; Zeólitas.



## ABSTRACT

Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates of natural or synthetic origin, structured in a three-dimensional network composed of  $\text{SiO}_4$  and  $\text{AlO}_4$  tetrahedra which form channels and cavities interconnected of molecular dimensions. In order to obtain a material with these characteristics, this study aimed to the synthesis of zeolite NaA-type and faujasite. The samples were prepared by hydrothermal synthesis using synthetic precursors by the method IZA, and using calcined kaolin (700 ° C for 3 hours) from kaolin supplied by Imerys Kaolin Grass River located in northeastern Pará (Ipixuna). The Syntheses were carried out in autoclaves at a temperature of 95 ° C for the FAU zeolites, ranging from 10 to 30 hours and temperatures of 100, 110 and 150 ° C for zeolite NaA at times of 2, 4, 8, 12, 16 hours. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, and then evaluated for the adsorption capacity of methylene blue in a batch system. Through the SEM images and X-ray diffraction, patterns it was found that the expected zeolite phases. Were formed adsorption test results determined by UV-visible and adjusted for Langmuir / Freundlich isotherms suggest that the samples showed good adsorptive capacity achieving efficiency 98.18% and 95.72% for faujasite and A zeolites, respectively, in concentrations up to 50 ppm, thus demonstrating that these materials, properties is suitable for removal of dyes in the treatment of aqueous industrial effluents.

**Keywords:** Kaolin; hydrothermal synthesis; Adsorption; zeolites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Organização lamelar do caulim.....	19
Figura 2 - Produção de Caulim em mil toneladas.....	21
Figura 3 - Localização dos principais depósitos de Caulim da Amazônia. ....	22
Figura 4 - Estrutura cristalina da caulinita. ....	24
Figura 5 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. ....	26
Figura 6 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) que compensa a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.....	27
Figura 7 - Formação das zeólitas A e Y partindo da USC e chegando as supercavidades. ....	28
Figura 8 - (a) Unidades Secundários de Construção (b) Grupos Poliedros. ....	29
Figura 9 - Estrutura das zeólitas : (a) A ; (b) X ou Y.....	30
Figura 10 - Estrutura molecular do azul de metileno. ....	32
Figura 11 - A unidade cúbica de 8 tetraedros como encontrada na estrutura da zeólita A.....	37
Figura 12 - O octaedro truncado (a), a ordem do octaedro truncado na formação da estrutura zeólita A (b). ....	37
Figura 13 - O arranjo na estrutura da zeólita A. ....	37
Figura 14 - Difratograma de uma zeólita A comercial. ....	38
Figura 15 - Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade $\beta$ , (b) cavidade $\alpha$ , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm . ....	39
Figura 16 - Estrutura da zeólita Faujasita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura FAU. ....	40
Figura 17 - Síntese hidrotérmica de zeólitas. ....	41
Figura 18 - Região que se obteve o caulim utilizado no trabalho. ....	42
Figura 19 - Caulim utilizado no trabalho. ....	43
Figura 20 - Amostra de Metacaulim utilizado nas sínteses. ....	44
Figura 21 - Autoclave utilizada na síntese do material zeolítico. ....	46
Figura 22 - Fluxograma do Processo de Síntese da zeólita LTA. ....	48
Figura 23 - Fluxograma do Processo de Síntese da zeólita FAU.....	49

Figura 24 - Azul de metileno em concentrações de 25, 50, 100 e 200 ppm. (ou mg/L). .....	52
Figura 25 - Difratoograma de Raios-X do caulim. ....	54
Figura 26 - Análise por DRX do metacaulim. ....	55
Figura 27 - Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) do caulim utilizado na síntese. ....	56
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura do caulim. ....	56
Figura 29 - Difratoogramas de raios-X da síntese padrão da zeólita A. ....	57
Figura 30 - Síntese utilizando metacaulim por diferentes tempos. ....	58
Figura 31 - Influência da temperatura na síntese utilizando metacaulim por 4 horas.... .....	59
Figura 32 - Influência da temperatura na síntese utilizando metacaulim por 8 horas.... .....	59
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos cristais da zeólita A. ....	60
Figura 34 - Micrografia dos cristais da zeólita A sintetizada com metacaulinita. ....	60
Figura 35 - Difratoogramas de raios-X da zeólita faujasita comparando a síntese padrão (Z FAU) e a partir de metacaulim (FAU M), ambos em 10 horas. .....	61
Figura 36 - Difratoogramas de raios-X da zeólita faujasita a partir de metacaulim (M) em diferentes tempos. ....	62
Figura 37 - Micrografia dos cristais da zeólita FAU sintetizada com metacaulinita. (a) 2000x e (b) 1000x. ....	63
Figura 38 - Curva Padrão. ....	64
Figura 39 - Azul de metileno em concentrações diluídas em 1, 3, 5, 7 e 9 p.p.m. (ou mg/L). ....	64
Figura 40 - Imagem mostrando amostras utilizadas na construção da curva de equilíbrio. ....	65
Figura 41 - Curva de equilíbrio. ....	65
Figura 42 - Isotermas para adsorção do azul de metileno, ajuste linear usando o modelo de Langmuir. ....	66
Figura 43 - Isotermas para adsorção do azul de metileno, ajuste linear usando o modelo de Freundlich. ....	67
Figura 44 - Eficiência de remoção das amostras para o azul de metileno. ....	69
Figura 45 - Decréscimo da capacidade e eficiência de adsorção das zeólitas. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção Mundial .....	20
Tabela 2 - Balanço de massa na usina. ....	23
Tabela 3 - Grupos estruturais das Zeólitas. ....	29
Tabela 4 - Classificação IUPAC das zeólitas. ....	30
Tabela 5 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre síntese de zeólita a partir de matéria-prima natural. ....	35
Tabela 6 - Nomenclatura dos produtos de síntese.....	50
Tabela 7 - Análise química e perda ao fogo do caulim.....	53
Tabela 8 - Relação entre o valor de $R_L$ e o processo de adsorção.....	68
Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. ....	68
Tabela 10 - Capacidade de adsorção máxima e eficiência de remoção das amostras para o azul de metileno. ....	69
Tabela 11 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais. ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnica
Al	Alumínio
AM	Azul de Metileno
Ba	Bário
B	Boro
C	Caulim
Ca	Cálcio
CADAM	Caulim da Amazônia S.A.
Co	Cobalto
DNPM	Departamento Nacional de produção Mineral
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
FAU	Faujasita
Fe	Ferro
FRX	Fluorescência de raios-X
Ga	Gálio
Ge	Germânio
H	Hidrogênio
K	Potássio
KV	Voltagem de aceleração constante
Li	Lítio
LTA	Linde Type A
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
IRCC	Imerys Rio Capim Caulim S.A.
IUPAC	União Internacional de Química pura e aplicada
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
M	Metacaulim
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
Na	Sódio
NaA	Zeólita A (Cátion Sódio)
NH <sub>4</sub>	Amônia
O	Oxigênio
P	Fósforo
PDF	Powder Diffraction File
PPSA	Pará Pigmentos S.A.
Si	Silício
TGA	Análise termogravimétrica
UFPA	Universidade Federal do Pará
USC	Unidades secundárias de construção
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil – 5
µm	Micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
3.1	CAULIM	18
<b>3.1.1</b>	<b>Definições Importantes</b>	<b>18</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Aspectos Estruturais</b>	<b>18</b>
3.2	CAULIM NO CONTEXTO MUNDIAL	19
<b>3.2.1</b>	<b>Reservas e comercialização</b>	<b>19</b>
3.3	CAULIM NA AMAZÔNIA	21
3.4	Processo de Beneficiamento do caulim	22
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA	23
3.6	Metacaulim	24
3.7	ZEÓLITAS	25
<b>3.7.1</b>	<b>Definição e Histórico</b>	<b>25</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Estrutura, Características e Classificação</b>	<b>26</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Troca Iônica em Zeólitas</b>	<b>31</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Adsorção em Zeólitas</b>	<b>32</b>
<b>3.7.5</b>	<b>Catálise em Zeólitas</b>	<b>33</b>
<b>3.7.6</b>	<b>Zeólitas sintéticas</b>	<b>33</b>
3.8	ZEÓLITA NaA	36
<b>3.8.1</b>	<b>Estrutura da Zeólita NaA</b>	<b>36</b>
<b>3.8.2</b>	<b>Propriedades Texturais</b>	<b>38</b>
3.9	ZEÓLITA FAUJASITA (FAU)	39
3.10	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	41
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
4.1	MATERIAIS	42
<b>4.1.1</b>	<b>Síntese padrão IZA</b>	<b>42</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Caulinita</b>	<b>42</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Obtenção de Metacaulinita (Calcinação)</b>	<b>43</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Azul de metileno</b>	<b>44</b>

4.2	TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE QUÍMICAS MINERALÓGICAS ..	44
4.2.1	Análise Química.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.2	Difração de Raios-X.....	44
4.2.3	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA) ...	45
4.2.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.2.5	Espectrofotometria UV-visível .....	46
4.3	PROCESSO DE SÍNTESE E ADSORÇÃO.....	46
4.3.1	Obtenção da Zeólita A (LTA).....	47
4.3.2	Obtenção da Zeólita Faujasita (FAU) .....	48
4.3.3	Nomenclatura utilizada .....	50
4.3.4	Estudo de adsorção .....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	52
5.1.1	Análise Química da Argila Empregada .....	52
5.1.2	Dados de Difração de Raios-X do caulim e do caulim calcinado .....	53
5.1.3	Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) do Caulim.....	55
5.1.4	Aspectos Texturais e Morfológicos do caulim.....	56
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE SÍNTESE.....	57
5.2.1	Zeólita NaA padrão IZA .....	57
5.2.2	Síntese Empregando o Caulim Calcinado .....	57
5.2.3	Influência da temperatura na síntese da zeólita .....	58
5.2.4	Morfologia da Zeólita A .....	59
5.2.5	Zeólita Faujasita (FAU).....	61
5.2.6	Influência do tempo de cristalização.....	62
5.2.7	Morfologia da zeólita FAU.....	62
5.3	ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS.....	63
5.3.1	Curva Padrão .....	63
5.3.2	Estudo da cinética de adsorção (Curva de equilíbrio).....	64
5.3.3	Isotermas de adsorção .....	66
6	CONCLUSÕES.....	71
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	73
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, extensivos esforços têm sido direcionados aos processos de síntese de zeólitas. Em tais processos, o uso de matérias-primas de fácil aquisição e economicamente viáveis, entre elas as argilas, vem ganhando destaque nos últimos anos.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem em sua estrutura canais e cavidades bem definidos formados por tetraedros de sílica  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e alumina  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ; tais características tornam esses materiais bastante interessantes tecnologicamente fazendo com que os mesmos apresentem uma larga aplicação industrial.

O desenvolvimento de adsorventes, do tipo peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas, vem ampliando o campo de utilização do processo de separação. Adsorventes de baixo custo como, por exemplo, as zeólitas e outros materiais com elevada área superficial, têm sido utilizados como uma alternativa ao carvão ativo para a remoção de corantes de soluções aquosas, em virtude deste último possuir algumas desvantagens, como por exemplo: a difícil regeneração, a inflamabilidade, o preço relativamente alto, além do que, o carvão ativo pode apresentar impurezas minerais e grupos funcionais contendo oxigênio que o deixam fracamente hidrofílico, resultando em baixa afinidade para a adsorção de corantes catiônicos ou aniônicos [1, 2].

Sendo o caulim uma argila que naturalmente já possui uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima da requerida para síntese de zeólitas, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, com destaque as reservas de qualidade internacional localizadas no nordeste do estado do Pará, região que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro, julga-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação nas mais diversas áreas.

Diante da necessidade de novas rotas de produção de materiais zeolíticos cuja importância industrial e tecnológica é crescente, vislumbra-se, neste trabalho, a obtenção da zeólita NaA e faujasita (FAU), seguida de caracterização através de técnicas como a difração de raios-X, termogravimetria, e microscopia eletrônica de varredura, e aplicação avaliando a capacidade adsortiva dos mesmos, utilizando o



azul de metileno, um corante catiônico, considerado como um composto modelo para estudos da remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar zeólitas do tipo NaA e faujasita (FAU) utilizando as argilas cauliníticas da região nordeste do Pará como fonte de silício e alumínio através do método IZA para preparação de zeólitas. E realizar o estudo de adsorção utilizando azul de metileno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Caracterizar as argilas cauliníticas através das técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Sintetizar as zeólitas NaA e faujasita (FAU) através do método IZA e a partir de argilas cauliníticas. Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Avaliar e determinar a capacidade adsorptiva, a curva de equilíbrio e a eficiência de adsorção dos materiais zeolíticos, através da espectrofotometria UV-visível, utilizando o azul de metileno e ajustar os ensaios de adsorção pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Verificar a influência do tempo e da temperatura de síntese na zeólita NaA.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 CAULIM**

##### **3.1.1 Definições Importantes**

Caulim é uma argila constituída pelos argilominerais: caulinita, dicktita, nacrita e haloisita [3].

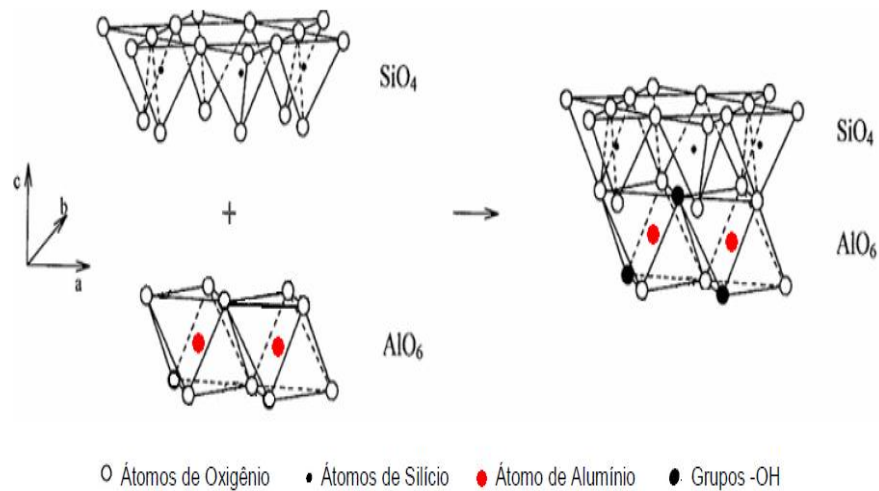
Caulinita é um argilomineral formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada uma dessas consiste de uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , também chamada folha gibsita, ligadas entre si em uma única camada, através de um oxigênio em comum ( ver Fig. 1), resultando em uma estrutura fortemente polar [3].

##### **3.1.2 Aspectos Estruturais**

A formação da argila caulinitica se dá por meio de alterações hidrotérmicas, caracterizadas pela ação de água aquecida que percola pegmatitos levando à formação de depósitos de rochas metamórficas, e por alterações climáticas, ou seja, as argilas cauliniticas são formadas pela ação do intemperismo. Os principais fatores que regulam os processos de alterações por intemperismo, como água da chuva, córregos e rios, são agrupados da seguinte forma : caráter petrográfico da rocha matriz, clima (particulamente a variação de temperatura na estação chuvosa, umidade relativa do ar e a topografia), vegetação, matéria orgânica em decomposição e tempo geológico [4].

A Figura 1 demonstra a organização estrutural do caulim. Cada camada do Caulim abrange uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica [5].

Figura 1 - Organização lamelar do caulim.



Fonte : GOMES, 1996.

## 3.2 CAULIM NO CONTEXTO MUNDIAL

### 3.2.1 Reservas e comercialização

Depósitos de caulim de interesse econômico apresentam ampla distribuição geográfica, classificando-se em dois tipos, conforme sua origem. Os caulins primários que são produtos de alteração hidrotermal ou intempérica de rochas cristalinas, com grande quantidade de feldspatos em sua composição; e os secundários que ocorrem a partir da erosão e deposição dos depósitos primários em grandes bacias, podendo ocorrer processos de enriquecimento pós-deposição [6].

O caulim secundário destaca-se pelo tamanho e qualidade, sendo encontrado com abundância no Brasil e também nos Estados Unidos. Sendo esse tipo destinado principalmente à cobertura industrial de papel, que é considerado um dos usos nobres do caulim.

O Brasil é o quinto maior produtor de Caulim, com aproximadamente 2,05 milhões de toneladas em 2011, cerca de 6,2% da produção mundial, que é de 33,3 milhões de toneladas. O Uzbequistão é o maior produtor global com 16,5% do total. O segundo maior produtor são os Estados Unidos (16,4%), seguidos da Alemanha (13,5%) e República Checa (10,6%) [7].

No Brasil, dados de 2011 mostram que as maiores empresas produtoras são:

- Imerys Rio Capim Caulim SA (52%);
- Caulim da Amazônia SA (CADAM/Vale) (24%);

- Pará Pigmentos SA (PPSA/Imerys) (19%);
- Outras (5%).

A Tabela 1 mostra a produção mundial dos principais fornecedores de caulim no mundo, segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM - Sumário Mineral 2012).

Tabela 1 - Produção Mundial

DISCRIMINAÇÃO Países	PRODUÇÃO (10 <sup>3</sup> t)		
	2010 <sup>(r)</sup>	2011 <sup>(p)</sup>	(%)
Brasil	2.000	1.927	5,8
Uzbequistão	5.500	5.500	16,6
Estados Unidos	5.370	5.480	16,5
Alemanha	4.500	4.500	13,5
República Tcheca	3.490	3.550	10,7
Ucrânia	900	1.120	3,4
Reino Unido	641	900	2,7
Turquia	485	650	2,0
Itália	800	645	1,9
Espanha	120	485	1,5
México	1.120	120	0,4
Outros Países	8.170	8.300	25,0
<b>TOTAL</b>	<b>33.100</b>	<b>33.177</b>	<b>100</b>

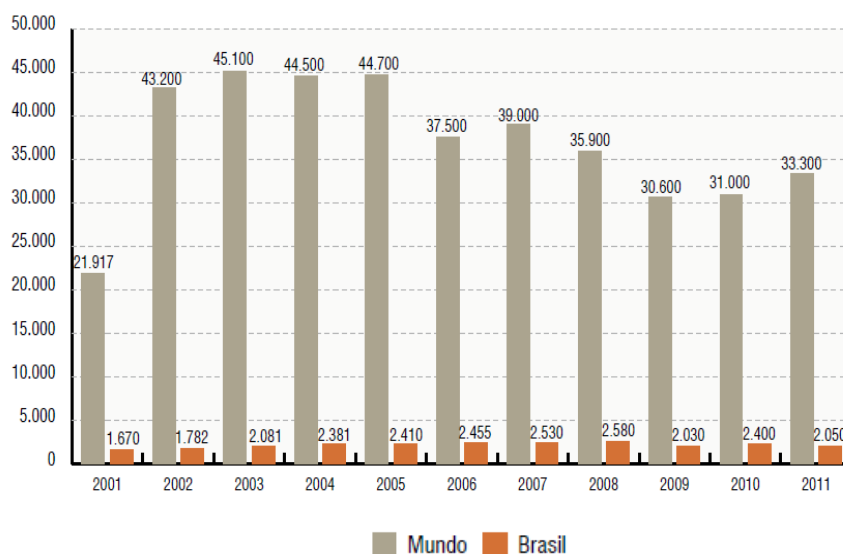
Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS: Mineral Commodity Summaries, 2012.

Notas: (r) Revisado apenas para o Brasil, estimado para os outros países, (p)

Dados preliminares.

A Figura 2 mostra a produção mundial comparando com a produção brasileira de Caulim [7].

Figura 2 - Produção de Caulim em mil toneladas.



Fonte: USGS/IBRAM, 2012.

As reservas de Caulim são abundantes. Quatro países detêm 95% de um total estimado em 15 bilhões de toneladas: EUA 53%, Brasil 28%, Ucrânia 7% e Índia 7%. As reservas medidas brasileiras de Caulim são de 4,2 bilhões de toneladas (USGS/IBRAM – 2012). São reservas de altíssima qualidade (alvura e pureza) para uso na indústria de papéis especiais [7].

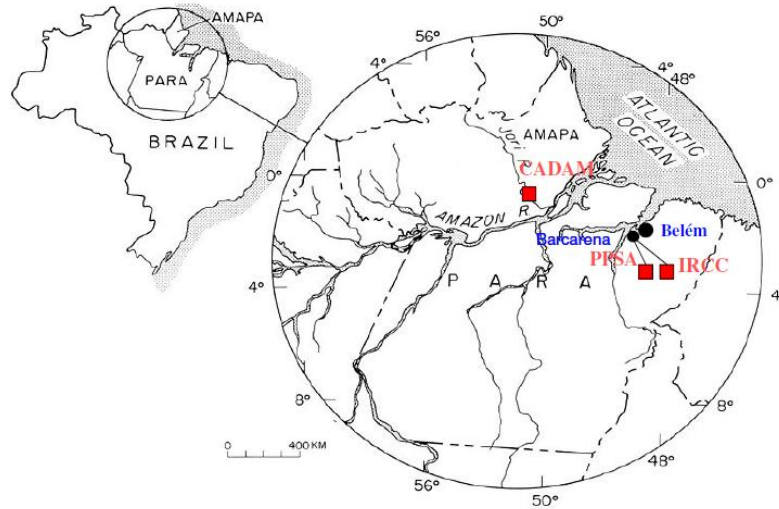
### 3.3 CAULIM NA AMAZÔNIA

A região amazônica detém cerca de 95 % das reservas brasileiras, distribuídas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas.

Na região amazônica estão localizadas três indústrias de beneficiamento de caulim destinado à indústria de papel; são elas: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Sendo que as jazidas da PPSA e IRCC estão localizadas no estado do Pará, enquanto a jazida da CADAM fica no Estado do Amapá (ver Figura 3).

Segundo dados do DNPM-2011, a IRCC permanece na liderança da produção nacional com 52%, seguida da CADAM com 24%, PPSA com 19% e outros com 5%. Ressaltando que todas elas apresentaram ligeira ampliação de sua produção para atender o mercado internacional.

Figura 3 - Localização dos principais depósitos de Caulim da Amazônia.



Fonte: Workshop DRX, 2012.

### 3.4 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM

O processo de beneficiamento do caulim é realizado em sistema a céu aberto e a primeira etapa consiste na operação de desareamento, que é realizada ainda na mina. Em seguida, realiza-se a operação de centrifugação, para obtenção da fração granulométrica desejada (abaixo de  $2 \mu\text{m}$ ), depois processo de separação magnética para remoção de óxidos de ferro, nocivos à alvura do produto final [8].

A separação de outros contaminantes presentes é realizada na planta de branqueamento, de onde segue para a etapa de filtração em filtros rotativos a vácuo, resultando na chamada torta beneficiada.

A torta proveniente dos filtros é redispersa em tanque de agitação, de tal forma, que fique na condição de 58% de sólidos. A polpa formada segue para um evaporador contínuo que a concentra para 68%. Antes de seguir para o spray dryer (secagem), esse material úmido passa por peneira de  $44 \mu\text{m}$  de abertura, para remoção de resíduos orgânicos. O produto seco segue para tanques de estocagem de produto acabado.

A Tabela 2 apresenta o balanço de massa de uma usina de beneficiamento de caulim para cobertura de papel.

Tabela 2 - Balanço de massa na usina.

ETAPA	APROVEITAMENTO (%)
Dispersão/Desareamento	85-90
Centrifugação	80
Separação Magnética	95-97
Alvejamento/ Floculação	100
Filtragem e Secagem	92-97
Aproveitamento Total	60-68

Fonte: MAIA, 2007.

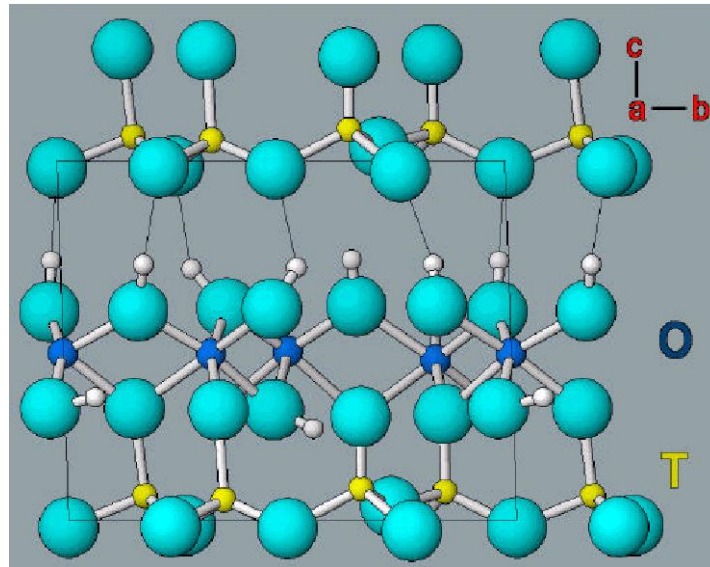
### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA

A caulinita é o principal constituinte do caulim, normalmente encontra-se associada a outras substâncias sob a forma de impurezas, de modo geral, quartzo, mica, feldspato, óxidos de ferro e titânio.

Ela é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros  $\text{SiO}_4$  (T) e uma folha de octaedros (O) de  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , também chamada folha de gibsita, ligadas entre si em uma única camada através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente polar (Figura 4). A fórmula estrutural da cela unitária é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a composição percentual:  $\text{SiO}_2$  - 46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 39,50%;  $\text{H}_2\text{O}$  - 13,96 . Os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c* [3].



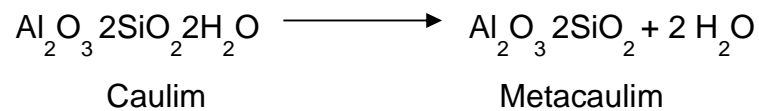
Figura 4 - Estrutura cristalina da caulinita.



Fonte : SOUSA, 2000.

### 3.6 METACAULIM

O metacaulim é uma das diferentes fases no qual o caulim é submetido quando é aquecido a altas temperaturas. É a primeira delas, formada teoricamente à cerca de 550°C por uma reação endotérmica de desidroxilação, como segue abaixo:



A perda de água é de 13,95%. O produto aluminossilicato continua com uma estequiometria na razão  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2:1, como no caulim.

Durante a queima até 200°C, toda a água adsorvida à superfície da caulinita é eliminada. Na temperatura aproximada de 550°C, as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor, ocorrendo um colapso na sua estrutura original convertendo-se em metacaulinita, uma forma não cristalina.

## 3.7 ZEÓLITAS

### 3.7.1 Definição e Histórico

Segundo a definição clássica, o termo zeólita abrange somente os aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, termicamente estável, constituídos por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio [9,10]. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas, no entanto, alguns autores defendem que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$ , etc) [9].

Os termos zeólitas, materiais microporosos e peneiras moleculares são frequentemente usados como sinônimos indicando que o arranjo regular de microporos com dimensões bem definidas é o princípio unificador que faz com que estes materiais sejam atrativos para catálise e outras aplicações [11]. O termo peneira molecular foi originado por McBain em 1932 para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em uma escala molecular [12].

Em 1756, Baron Axel Frederick Cronsted, um mineralogista sueco, reconheceu pela primeira vez a existência das zeólitas com a descoberta da stilbita. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. 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 constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. 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. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais [13].

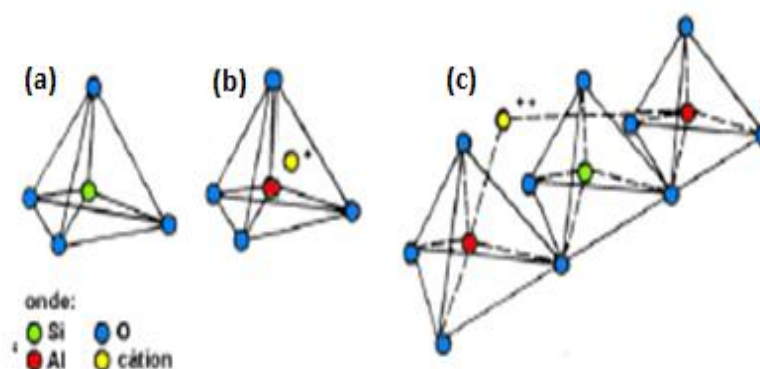
No final do século XX, foi identificado que parte do material usado na fabricação de cimento pozolânico e concreto, como agregado leve na construção civil, na época dos romanos, se tratava de zeólitas [13].

### 3.7.2 Estrutura, Características e Classificação

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$ ) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

Como pode ser observado na Figura 5, tanto os átomos de silício quanto os de alumínio podem ocupar o centro do tetraedro formado por átomos de oxigênio. O tetraedro  $SiO_4$  é neutro enquanto o  $AlO_4$  possui uma carga negativa, isto devido à valência de cada átomo que compõe cada um dos tetraedros. Sendo assim, para cada átomo de Al que compõe a rede cristalina existe um cátion fora da rede para compensar a carga negativa existente. Estes cátions podem ser  $Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, H^+, NH_4^+$ , entre outros. Estando eles situados fora da rede cristalina podem ser facilmente trocados por outros em solução. Esta característica dá a zeólita a propriedade de troca iônica [14,15].

Figura 5 - Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si no centro e átomos de O nos vértices. (b) Tetraedro com átomo de Al no centro ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas de dois átomos de Al separados por um átomo de Si.

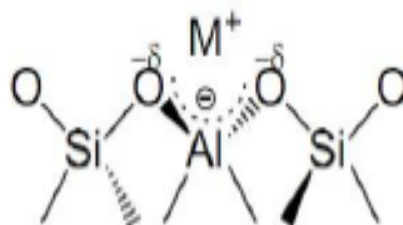


Fonte: adaptada de (LUZ, 1995).

A fórmula química por célula unitária é  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m H_2O$ , onde M é o cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e (x + y) indica o número de tetraedros de alumínio e silício por célula unitária [13]. Segundo a regra de Loewenstein há uma alternância entre os átomos de Al e Si nos sítios tetraédricos,

ou seja, dois átomos de Al não são adjacentes e a ligação Al-O-Al é inexistente, desta forma, a estrutura mais comum de uma zeólita pode ser observada na Figura 6 [16].

Figura 6 - Unidade básica na estrutura das zeólitas e o cátion ( $M^+$ ) que compensa a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al.

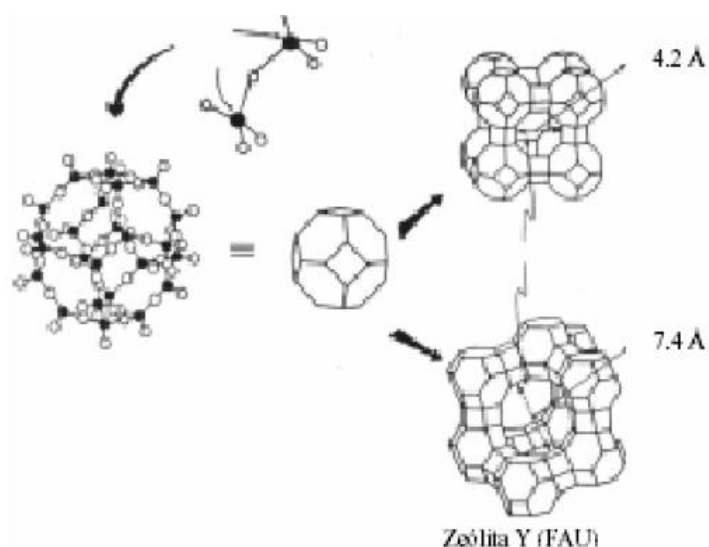


Fonte: PLOTTEGHER, 2009.

Esses tetraedros ligam-se uns aos outros por compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção (USC). Essas USC agrupam-se em poliedros, resultando nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares, característicos de certas estruturas zeolíticas; como esquematizado na Figura 7.

Como o alumínio apresenta valência +3 e o silício +4, a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio, sendo essa carga balanceada por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, chamado de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis. Possui ainda em sua estrutura um conjunto de cavidades ocupado por esses cátions e moléculas de água, ambas com liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e hidratação reversível, pois a água desprende-se facilmente e de maneira contínua com o aquecimento, deixando a estrutura intacta, após a desidratação completa, os canais podem ser preenchidos com água ou com uma variedade de outras substâncias.

Figura 7 - Formação das zeólitas A e Y partindo da USC e chegando as supercavidades.



Fonte: LUNA, 2001.

De acordo com sua estrutura, as zeólitas são classificadas em sete grupos diferentes (Tabela 3), sendo que em cada um deles, as mesmas tem uma subunidade comum da estrutura, a USC (unidade secundária de construção). Como já mencionado a USC é formada pela combinação das unidades tetraédricas ( $TO_4$ ) resultando em cadeias ou anéis simples ou duplos (Figura 8 a). Quando as USC se agrupam formando os poliedros, também conhecidos como cavidades (Figura 8 b), a estrutura zeolítica também possui sua classificação, tal como:  $\alpha$ - cavidade,  $\beta$ - cavidade ou cavidade sodalita,  $\gamma$ - cavidade ou cavidade gmelina e a  $\epsilon$ - cavidade ou cavidade cancrinita. Essas denominações sodalita, gmelina e cancrinita referem-se às primeiras zeólitas conhecidas, sendo que suas estruturas apresentam essas cavidades.

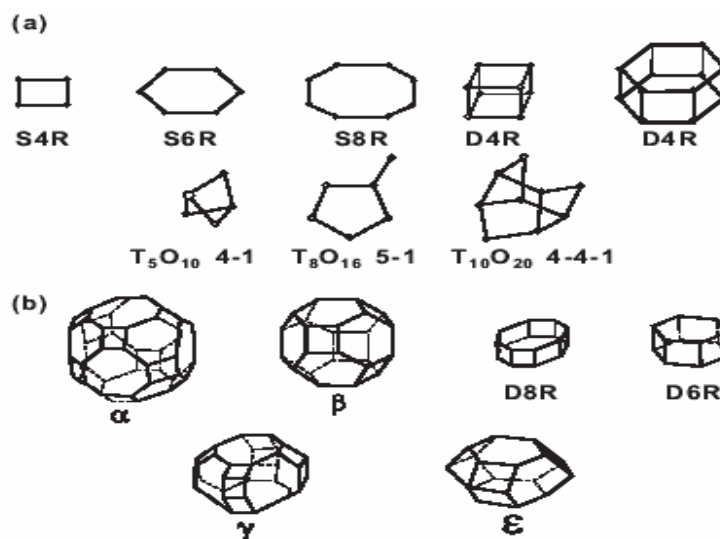
Baseado na topologia da estrutura, Breck classificou as zeólitas em 7 grupos , segundo a Tabela abaixo.

Tabela 3 - Grupos estruturais das Zeólitas.

GRUPO	UNIDADE DE CONSTRUÇÃO SECUNDÁRIA	ZEÓLITA
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4-1 $T_5O_{10}$	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5-1 $T_8O_{16}$	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4-4-1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Stilbita

Fonte: LUZ, 1994 e BRECK, 1974.

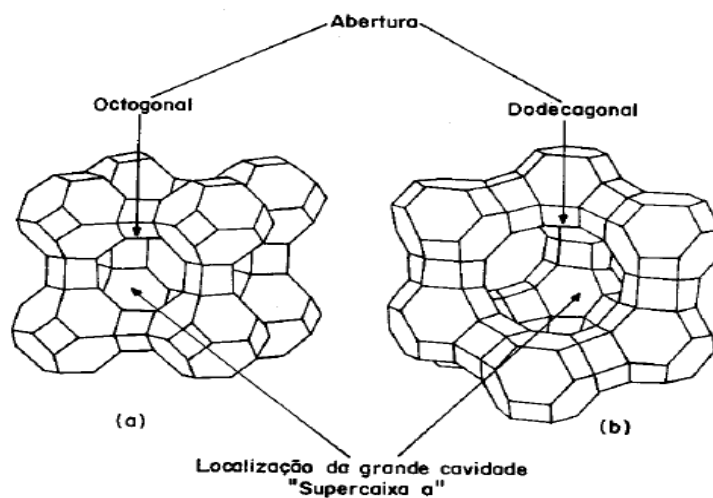
Figura 8 - (a) Unidades Secundários de Construção (b) Grupos Poliedros.



Fonte : BRECK, 1974.

A estrutura das zeólitas pode também ser apresentada através de formas poliédricas (Figura 9).

Figura 9 - Estrutura das zeólitas : (a) A ; (b) X ou Y.



Fonte : GIANNETO, 1989.

A União Internacional de Química pura e aplicada (IUPAC) faz uma classificação para as zeólitas somente pelo tipo de estrutura, baseado no tamanho dos poros: poros pequenos ( $<4\text{\AA}$ ), médios (4 a  $6\text{\AA}$ ), grandes (6 a  $8\text{\AA}$ ) ou supergrandes ( $>8\text{\AA}$ ). Peneiras moleculares com poros maiores que  $20\text{\AA}$ , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.

A representação é feita por três letras, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação IUPAC das zeólitas.

Tamanho do microporo	Diâmetro do Poro em $\text{\AA}$	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimens.*	Maior molécula adsorvida
Pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 X 5,6	TS-1,	MFI	3	Cicloexano
		ZSM			
	5,5 X 6,2	AIPO	AEL	1	Cicloexano
		ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamina
	$\sim 6\text{ X } \sim 7$	Zeólita B	BEA	3	-
Supergrande	7,9 X 8,7	AIP-8	AET	1	-

	12,1	VPI-5	VFI	1	Trisopropilbenzeno
	13,2 X 4,0	Cloverita	CLO	3	-
Mesoporosa	15 X 100		MCM-41	1	-

Fonte: LUZ, 1995.

Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais; 2 = canais cruzados; 3 = canais nas três direções x, y e z.

Nota-se que o diâmetro de poro é, em geral, representado por dois valores. Estes dizem respeito ao fato de o poro da zeólita não apresentar necessariamente formato circular, mas um formato resultante da combinação das unidades primárias e secundárias de construção e, desta forma, pode apresentar um diâmetro referente à distância entre duas arestas opostas.

### 3.7.3 Troca Iônica em Zeólitas

A troca iônica tornou-se um simples caminho para modificar a estabilidade, o comportamento em adsorção, a seletividade e a capacidade catalítica e outras propriedades das zeólitas. A alta estabilidade das armações zeolíticas depende largamente do tipo de cátion. A zeólita 4A tornou-se mais hidratada quando seu cátion foi trocado por metais de transição [17].

O processo de troca iônica é possível devido à estrutura das zeólitas possuir um desequilíbrio de cargas, que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. Através desse processo, uma zeólita que tem dificuldade em ser sintetizada, pode ser obtida pela troca de cátions entre outra zeólita e uma solução alcalina, como no caso da zeólita A. Essa zeólita normalmente é sintetizada na forma sódica, sendo que o sódio pode ser substituído por outros cátions ou por um íon hidrogênio [12].

As propriedades de tamanho do poro de muitas zeólitas como a zeólita A são afetadas pela natureza e quantidade de cátions trocáveis presentes. Contudo, como pode ser visto comparando as zeólitas A e X na forma sódio e cálcio, a influência não é sempre prevista. A forma cálcio da zeólita A exibe um poro de tamanho maior que a forma sódica, enquanto a ordem inversa é observada para a zeólita X. O efeito do tamanho do poro é grandemente determinado pela locação do íon com respeito à abertura [18].



### 3.7.4 Adsorção em Zeólitas

A separação por adsorção é um meio alternativo para o tratamento de efluentes que possuem componentes poluentes. Este método é usado de modo crescente nas indústrias por ser considerado um eficiente método de separação e purificação de misturas [19].

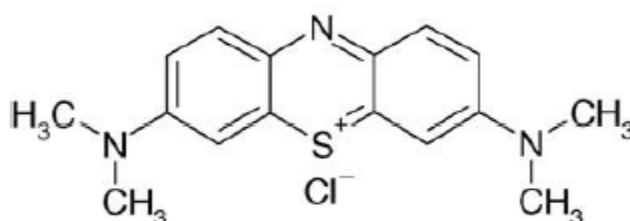
O processo de adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo como fenômeno físico a transferência de massa. Quando as duas fases entram em contato o composto que está diluído se difunde indo da fase fluída para o adsorvente. A força motriz dessa difusão é a diferença de concentração da substância entre o meio fluído e o material sólido [20].

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A mordenita tem uma superfície interna de  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , e a da clinoptilolita é de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para o caso da mordenita a quantidade de  $\text{SO}_2$  adsorvido é 47-120 mL/g [13].

Na adsorção, o material zeolítico apresenta vantagem em relação a outros adsorventes, pelo fato de sua estrutura possuir poros de tamanho uniforme, o qual permite a separação dos compostos em função do tamanho de suas moléculas. É usada tanto em processos de separação como em purificação.

Na grande maioria dos ensaios adsortivos realizados em escala de laboratório envolvendo zeólitas utiliza-se o azul de metileno (AM), pois serve como um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos e corantes de solução aquosa. Na Figura 10 é ilustrada a estrutura da molécula do azul de metileno, a qual possui um diâmetro mínimo próximo de 0,8 nm e é totalmente acessível a poros com diâmetros maiores que 1,3 nm [21].

Figura 10 - Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte: BRUNO, 2008.

### 3.7.5 Catálise em Zeólitas

Em catálise a eficiência das zeólitas é um resultado de sua estrutura que permite a criação de sítios ativos (tais como sítio ácido), da sua área superficial e capacidade de adsorção. A criação do sítio ácido é um resultado de um processo de troca dos cátions, existentes na estrutura da zeólita, direta ou indireta por prótons, originando os sítios de Bronsted, responsáveis pelas propriedades ácidas das zeólitas. Os centros ativos da zeólita juntamente com a geometria dos poros permitem que a reação química ocorra com uma seletividade desejada.

Na catálise de seletividade de forma a reação seletiva ocorre quando somente uma parte da molécula reagente pode passar através do poro catalítico. O efeito da cadeia ou do poro é um caso especial da seletividade de reagente, em que certas moléculas reagem a uma diferente taxa de outras moléculas, devido seu comprimento na cavidade peneirada [18].

As reações de hidrocarbonetos sobre zeólitas tem sido objeto de um grande número de estudos do mecanismo de reação, dada à utilização das zeólitas ácidas como catalisadores nos processos mais importantes da refinação do petróleo e da petroquímica [22].

### 3.7.6 Zeólitas sintéticas

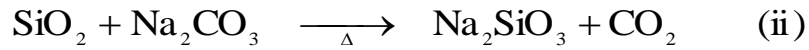
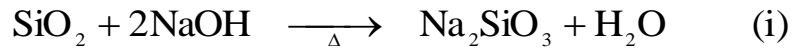
As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas [13].

Fazendo variar a composição da solução ou gel de síntese, e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

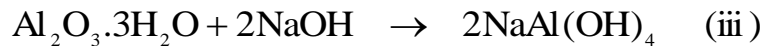
Os primeiros processos de fabricação de zeólitas, em larga escala, foram aqueles partindo de hidrogéis como matérias-primas [13].

As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de

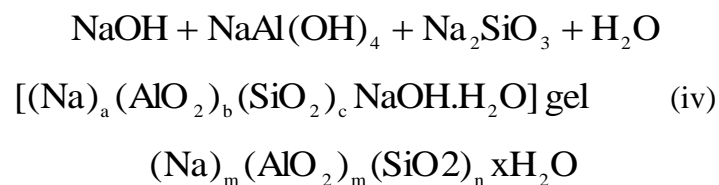
130°C e pressão de 100 psi (reação i), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação ii):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio, (reação iii):



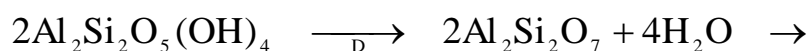
A seguir tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os ânions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.



Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são os seguintes: temperatura, tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura reacional e tipo de cátion presente.

Nos processos de sínteses de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas resultou nos processos provenientes da utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado [12].

A primeira etapa do processo de síntese a partir de caulim como precursor consiste na desidratação do caulim através de calcinação (500-600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido “in situ” pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C [13]. As reações de síntese da zeólita “A” a partir do caulim são as seguintes:



A Tabela 5 apresenta de forma resumida, diversas referências de zeólitas sintetizadas a partir de matéria-prima natural empregada. Nos trabalhos citados na Tabela 5, os materiais naturais servem como fonte de silício e /ou alumínio, que em alguns casos, funcionam como “direcionadores de estrutura” ou como sementes [23].

O rejeito caulinitico, também foi empregado em processos de síntese de zeólitas, como material de partida. A Zeólita A, por exemplo, foi sintetizada por Maia (2007). Tal rejeito se mostrou técnico e economicamente viável como fonte de silício e alumina.

Tabela 5 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre síntese de zeólita a partir de matéria-prima natural.

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

Fonte: MORAES et al., 2003.

### 3.8 ZEÓLITA NaA

A primeira síntese da zeólita A foi realizada por Breck e Reed em 1956. É normalmente sintetizada na forma sódica, com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrometros de tamanho, apresentando relação Si/Al igual a 1, sendo sua fórmula oxida representada por  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  e alta capacidade de troca de cátion [12].

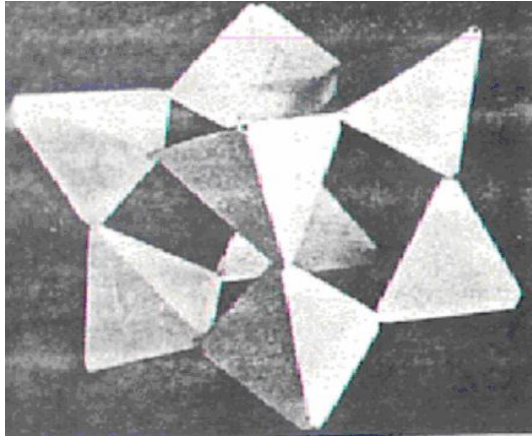
Neste caso, o sódio é o cátion de compensação; então o diâmetro efetivo do poro desta zeólita é de aproximadamente 4Å, sendo assim a mesma é conhecida comercialmente por zeólita 4 Å.

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

#### 3.8.1 Estrutura da Zeólita NaA

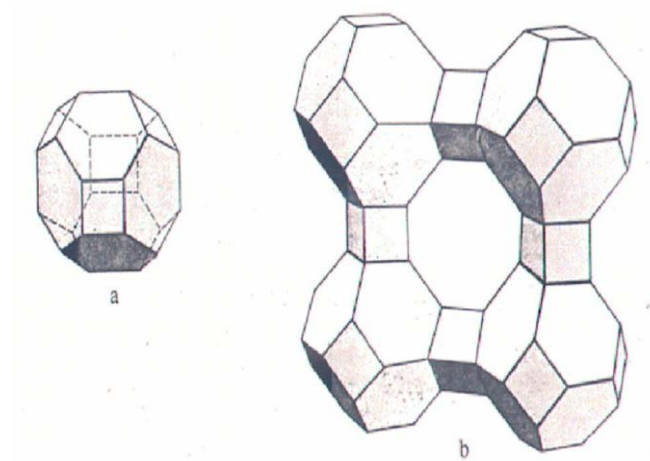
A estrutura cristalina do aluminossilicato referente à zeólita A pode ser descrita em termos de 2 tipos de poliedros: um é o arranjo simples cúbico de oito tetraedros, o D4R (anel duplo de 4 tetraedros) como mostra a Figura 11, o outro é o octaedro truncado de 24 tetraedros ou  $\beta$  cadeia semelhante ao mineral sodalita. A armação aluminossilicato da zeólita A é produzida colocando-se a unidade cúbica D4R ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ ) no centro da extremidade do cubo de 12,3 Å [12]. Esse arranjo resulta em uma unidade octaédrica truncada centralizada nos cantos do cubo (Figura 12). Cada canto do cubo é ocupado por octaédricos truncados ( $\beta$  – cadeia) incluindo uma cavidade com diâmetro livre de 6,6 Å. O centro da célula unitária é uma larga cavidade que tem diâmetro livre de 11,4 Å. O centro do tetraedro, ao redor dessa larga cavidade refere-se como  $\alpha$  – cadeia, ocupando os ápices de um octaedro (Figura 13).

Figura 11 - A unidade cúbica de 8 tetraedros como encontrada na estrutura da zeólita A.



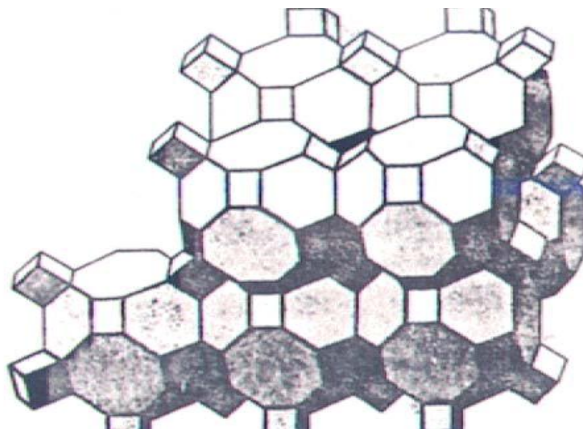
Fonte: BRECK,1974.

Figura 12 - O octaedro truncado (a), a ordem do octaedro truncado na formação da estrutura zeólita A (b).



Fonte: BRECK,1974.

Figura 13 - O arranjo na estrutura da zeólita A.

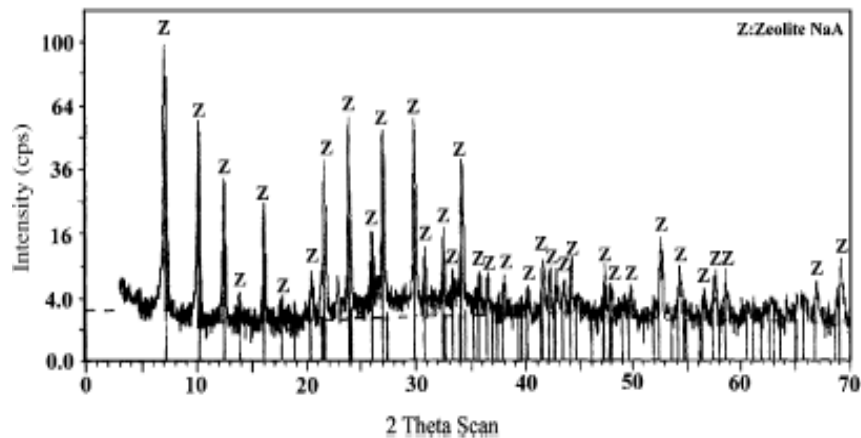


Fonte: BRECK,1974.

Para determinar a estrutura da zeólita A ou de qualquer outro material cristalino utiliza-se o método de Difração de Raios-X. Cada plano interno de um cristal, identificado por seus índices de Miller (h, k, l), corresponde uma reflexão no difratograma. A posição da reflexão é determinada pelas dimensões da cela unitária e a intensidade depende do arranjo atômico. Como cada substância cristalina tem um difratograma único, a Difração de Raios-X também é um método ideal para identificação.

O padrão de Difração de Raios-X para uma zeólita A comercial é apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Difratograma de uma zeólita A comercial.



Fonte: ALKAN, 2005.

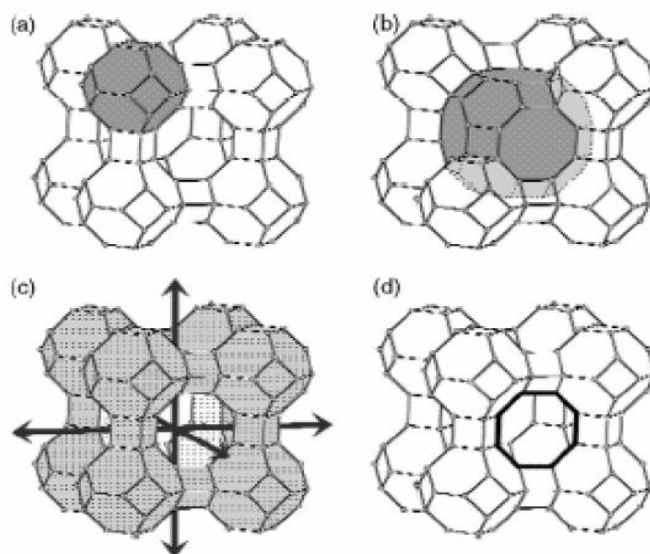
### 3.8.2 Propriedades Texturais

As zeólitas possuem poros de tamanho uniforme, determinados unicamente pela estrutura unitária [12]. Existem diversos tipos de poros na estrutura das zeólitas, entre eles a cavidade.

Cavidade é um poro poliedral, que tenha pelo menos uma face definida por um anel largo o suficiente para ser penetrado por espécies hospedeiras, mas não infinitamente extenso.

Uma melhor compreensão do sistema de poros dos materiais zeolíticos pode ser feita a partir da Figura 15.

Figura 15 - Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade  $\beta$ , (b) cavidade  $\alpha$ , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm .



Fonte: McCUSKER, 2003.

O sistema de poros que as zeólitas apresentam resulta em materiais com elevada área superficial. A superfície externa de suas partículas contribuem apenas com uma pequena fração de toda a área superficial disponível [12], ou seja, a grande parte da área superficial é determinada pelos microporos.

### 3.9 ZEÓLITA FAUJASITA (FAU)

As zeólitas da família Faujasita (X e Y) possuem um sistema de canais tridimensional. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar de 2,4 a 2,5 nm quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al [12].

As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina, ambas são do tipo faujasita (FAU), suas diferenças residem na relação Si/Al intrareteicular; quando esta relação se encontra na faixa de 1 a 1,5 é designada como zeólita X, e da mesma forma para valores mais altos como zeólita Y [24].

A cela unitária apresenta 192 tetraedros  $TO_4$  (T=Si ou Al) e o número de átomos de alumínio ( $N_{Al}$ ) por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al (R), dado pela equação (1):



$$N_{AL} = 192 / (1 + R) \quad (1)$$

Onde:

$N_{Al}$  – número de átomos de alumínio por cela unitária.

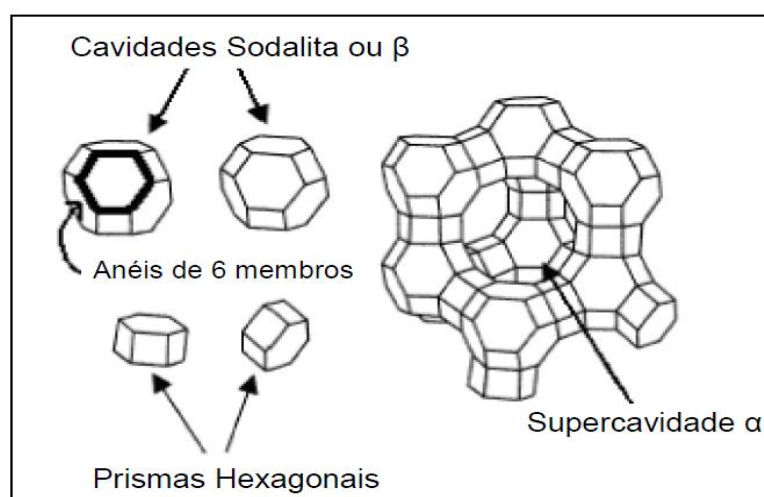
R – razão (Si/Al) rede  $\geq 1$ .

A zeólita FAU é caracterizada pela presença de microporos no interior de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua estabilidade térmica e a possibilidade de regeneração de adsorventes desativados.

A estrutura da zeólita Y, a qual é obtida sinteticamente, pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica [25].

A zeólita FAU (Figura 16) possui um sistema de canais tridimensional. Consiste das cavidades  $\alpha$  ou supercavidades, que se liga por anéis de 0,78 nm (anéis de 12 membros), as cavidades  $\beta$  (sodalita) e prismas hexagonais alternados são separados por aberturas de 0,22 nm (anéis de 6 membros) [25].

Figura 16 - Estrutura da zeólita Faujasita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura FAU.



Fonte: MARTINS e CARDOSO, 2006.

As zeólitas faujasitas são comumente sintetizadas na sua forma sódica e praticamente não possuem atividade catalítica. Os Íons  $Na^+$  são geralmente removidos pela troca iônica com íons amônia, cátions alcalinos e alcalinos terrosos,

cátions de metais de transição e Íons de terras raras [26]. A zeólita Y é obtida por síntese hidrotérmica, cuja fórmula da cela unitária é  $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot w\text{H}_2\text{O}$  ( $w \sim 260$ ), passa pelo processo de troca iônica para permutar os íons  $\text{Na}^+$  por cátions de terras raras ( $\text{RE}^{3+}$ ), prótons (via cátions  $\text{NH}_4^+$ ) ou por ambos [22].

### 3.10 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Uma típica síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser sucintamente descrita nos seguintes tópicos abaixo:

- Precursores amorfos contendo sílica e alumina são misturadas junto com uma fonte de cátion, usualmente em pH básico elevado.
- A mistura reacional aquosa é aquecida em autoclaves fechados em temperatura em torno de  $100^\circ\text{C}$ , dependendo da estrutura desejada podem ser usadas valores maiores.
- Após um determinado “tempo de indução” produtos cristalinos já podem ser detectados.
- Gradualmente, o material amorfo presente na mistura reacional será transformado em zeólita.
- O sólido obtido é separado, lavado e seco.

A Figura 17 demonstra um esquema ilustrativo de uma síntese hidrotérmica de zeólitas [27].

Figura 17 - Síntese hidrotérmica de zeólitas.



Fonte: CUNDY e COX, 2005.

## 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Síntese padrão IZA

Os materiais empregados neste trabalho para a síntese padrão IZA das zeólitas LTA e FAU foram o hidróxido de sódio, P.A. (Isofar, 99% NaOH); Aluminato de sódio ( $\text{NaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ( Riedel de Hain, 50% a 56% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40% a 44% de  $\text{NaO}_2$ ); e Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (Vetec, 20% a 30% de  $\text{SiO}_2$ , 20% a 30% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ).

#### 4.1.2 Caulinita

Como fonte de Si e Al na síntese das zeólitas a partir de argilas foi utilizado o caulim beneficiado fornecido pela indústria Imerys Rio Capim Caulim (IRCC), localizada no município de Ipixuna, na região Nordeste do Estado do Pará (Figura 18).

O caulim utilizado apresenta homogeneidade macroscópica, coloração branca, textura macia e granulometria extremamente fina. O mesmo foi armazenado em saco plástico de polietileno sob condição ambiente até o seu uso (Figura 19).

Figura 18 - Região que se obteve o caulim utilizado no trabalho.



Fonte: Wikipedia, 2012.

Figura 19 - Caulim utilizado no trabalho.



Fonte: Autor, 2012.

#### 4.1.3 Obtenção de Metacaulinita (Calcinação)

A argila caulinitica seca foi submetida à calcinação sob condições de 700°C por um período de 3 horas, em mufla, para obtenção de metacaulinita reativa, conforme [28].

Após a calcinação, a metacaulinita foi colocada em um dessecador para resfriamento até atingir temperatura ambiente, e em seguida realizou-se a pesagem para verificação da perda de massa.

Esta argila foi empregada na síntese após calcinação (Figura 20), e foi caracterizada para determinação de sua composição química através da espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), composição mineralógica, por difração de raios X (DRX), térmica, por análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) e morfológica, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 20 - Amostra de Metacaulim utilizado nas sínteses.



Fonte: Autor, 2012.

#### 4.1.4 Azul de metileno

A substância utilizada no estudo de adsorção deste trabalho foi o azul de metileno (AM). Trata-se de um corante catiônico ou básico, cuja fórmula química é  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  e massa molar 319,8513 g/mol.

## 4.2 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE QUÍMICO MINERALÓGICAS

### 4.2.1 Espectrômetria de raios X

Para a determinação da composição química foi utilizado um espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências, UFPA-Bélem.

A amostra foi calcinada a 1000°C em forno tipo mufla por 3 horas, para garantir a eliminação de todo o material orgânico presente. Através da calcinação determinou-se a perda de massa da amostra de caulim, que foi de 14%.

### 4.2.2 Difractometria de raios X

Neste trabalho, a técnica de difratometria de raios X pelo método do pó foi empregada na identificação mineralógica da matéria-prima, assim como na identificação de fases formadas nos produtos obtidos das sínteses hidrotermais.

As análises mineralógicas foram realizadas em um Difratorômetro de Raios X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ( $K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W- 60kV) e filtro  $K\beta$  de níquel. O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time MultipleScanning), atuando no modo Scanning e com um activelength de  $2,122^\circ$ .

As condições instrumentais utilizadas foram: varredura de  $4^\circ$  a  $75^\circ$  em  $2\theta$ ; voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA; tamanho do passo:  $0,02^\circ$  em  $2\theta$  e 20s o tempo/passo; fenda divergente de  $1/8^\circ$  e anti-espalhamento de  $1/4^\circ$ ; máscara de 10 mm; amostra em movimentação circular com frequência de 1 rotação/s.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências, UFPA-Bélem. O software usado para o processamento de dados da análise foi o X Pert Data Collector, versão 2.1a, e o software usado na identificação de fases cristalinas foi o X Pert High Score versão 2.1b, ambos da PANalytical.

#### **4.2.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA)**

A amostra de caulim utilizada no trabalho foi submetida à ATD e ATG através de um equipamento Shimadzu modelo DTG-60H com capacidade para análise diferencial e termogravimétrica simultaneamente (TGA-DTA), balança tipo Top Plan de guia diferencial paralela, faixa de temperatura:  $25^\circ\text{C}$  a  $1.200^\circ\text{C}$ , com 15 mm a 20 miligramas de amostra, em atmosfera de nitrogênio. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas da Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA - Campus Universitário de Marabá.

#### **4.2.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)**

Através do MEV é feita a análise morfológica e da superfície de um material sólido, para que seja estudada sua microestrutura, o tamanho dos seus grãos e sua composição química.

O MEV foi realizado nos pós dos materiais de partida e dos produtos formados, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca Hitachi, modelo TM 3000 em 15 KV (Voltagem de aceleração constante), de modo que os

pós foram previamente fixados sobre uma fita de carbono. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA – Campus Universitário de Marabá.

#### 4.2.5 Espectrofotometria UV-visível

Através da espectrofotometria UV-visível foi possível fazer a avaliação e determinação da capacidade adsortiva, da curva de equilíbrio e da eficiência de adsorção dos materiais zeolíticos obtidos.

Os resultados de adsorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro de luz visível da marca Spectrum modelo SP-1105, no comprimento de onda correspondendo a absorvância máxima,  $\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$ . As análises de absorvância foram realizadas no Laboratório de Química Geral e Inorgânica da Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA – Campus Universitário de Marabá.

### 4.3 PROCESSO DE SÍNTESE E ADSORÇÃO

Para a síntese das zeólitas foi utilizado uma autoclave, composta de um cilindro de aço inox sem costura, revestida internamente de Teflon de capacidade aproximada de 60 mL. Uma extremidade desse cilindro foi fechada através de uma tampa rosqueável e junta de vedação de teflon. A autoclave utilizada no processo de síntese desse trabalho está apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Autoclave utilizada na síntese do material zeolítico.



Fonte: Autor, 2012.

### 4.3.1 Obtenção da Zeólita A (LTA)

As cristalizações da zeólita A foram realizadas em modo estático, sob condições diferentes de temperatura, variando de 100 °C, 110 °C e 150 °C, e pressão autógena. Os tempos de cristalização para formar a fase da zeólita A foram de 2, 4, 8, 12 e 16 horas.

Foram realizados ensaios preliminares utilizando o caulim e o metacaulim como precursores no processo de síntese, nas temperaturas e tempos já citados logo acima, com a finalidade de avaliar a influência da matéria – prima e da temperatura na formação da zeólita A.

A síntese da zeólita A foi realizada seguindo o procedimento IZA característico [25], e este utilizando metacaulim substituindo o silicato e o aluminato de sódio. Em uma síntese típica, inicialmente prepara-se uma solução de NaOH: 80 ml de água + 0,723 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido.

A solução de hidróxido de sódio foi dividida em dois volumes iguais (V1 e V2) em frascos de polipropileno. Na primeira fração V1 foram adicionados 8,258 g aluminato de sódio, sendo misturado em frasco fechado até obter uma solução transparente em um período de 10 a 20 minutos. Na segunda fração V2 foi adicionado 15,48 g de silicato de sódio, também misturado em frasco fechado em um período de 10 a 20 minutos.

Após a homogeneização de ambas as frações, foi despejada rapidamente a solução de silicato de sódio na solução de aluminato de sódio e o sistema foi mantido sob agitação por aproximadamente 15 minutos, até formar um gel. O gel formado foi transferido para autoclaves de aço inox revestidas de Teflon de capacidade de 60 mL a fim de ser submetido ao processo de cristalização nas condições pré-estabelecidas.

Passado o período estabelecido para o tempo de reação, o reator foi retirado da mufla e colocado na bancada, onde permaneceu por um período de 4 a 5 horas para resfriar lentamente à temperatura ambiente. Após o resfriamento, o reator foi aberto e o produto foi transferido para um funil contendo papel de filtro semi - analítico para ser filtrado e lavado com água deionizada até o pH do filtrado ficar próximo de 7, esse procedimento têm como finalidade recuperar os sólidos. Após



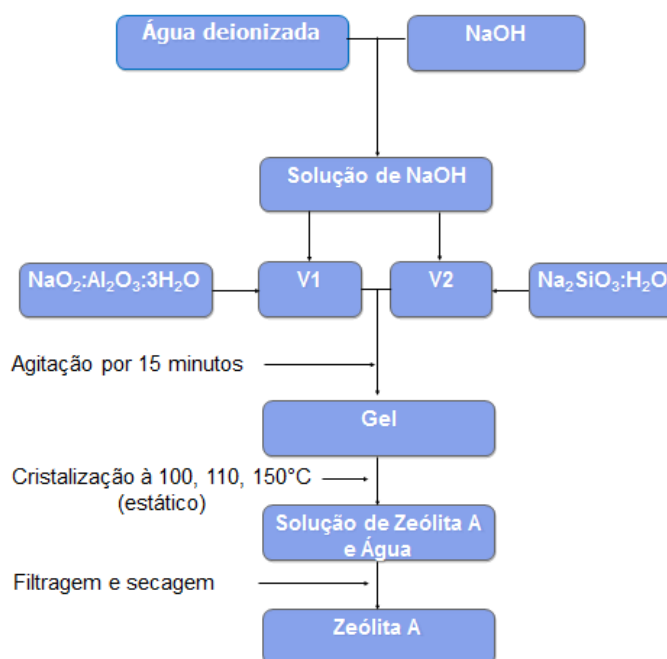
filtragem o produto foi seco em estufa a 80°C durante 12 horas, e depois guardado em frasco plástico para posterior análise.

Após testes com o caulim e com o metacaulim, determinou-se que somente com metacaulim ocorreu à cristalização da zeólita A. Foram estudadas algumas variáveis na síntese desta zeólita partindo do metacaulim, sendo elas temperatura e tempo de cristalização.

Na síntese hidrotérmica empregando o metacaulim, o procedimento utilizado foi o padrão IZA [25]. Entretanto, no lugar do silicato de sódio e aluminato de sódio utilizou-se nas sínteses hidrotérmicas 10,50 g de metacaulim.

O Processo de síntese da zeólita LTA é representado através da Figura 22.

Figura 22 - Fluxograma do Processo de Síntese da zeólita LTA.



Fonte: Autor, 2012.

#### 4.3.2 Obtenção da Zeólita Faujasita (FAU)

As cristalizações da zeólita FAU foram realizadas em modo estático, sob a mesma condição de temperatura, mantendo em 95 °C, e pressão autógena. Os tempos de cristalização para formar a fase da zeólita FAU foram de 10, 18, 21, 24, 28, e 30 horas.

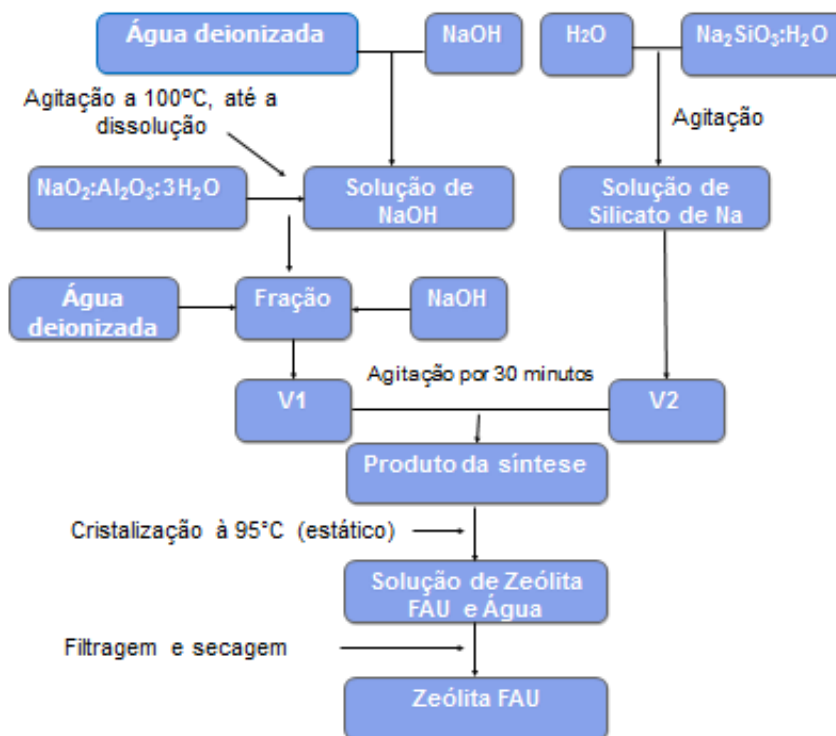
A síntese hidrotérmica da zeólita faujasita também foi realizada seguindo o procedimento IZA [25]. A composição e fórmula molecular da zeólita faujasita é:  $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384} \cdot w\text{H}_2\text{O}$  ( $w \sim 260$ ). Em uma síntese típica, inicialmente prepara-se

uma solução de NaOH: (1) 100 ml de água deionizada + 100 g de hidróxido de sódio, sendo misturada até que NaOH seja completamente dissolvido. Na solução de hidróxido de sódio foi adicionado aluminato: (2) [(1) + 97,5g aluminato de sódio], em frasco de polipropileno, agitando-se a 100 °C até à dissolução, e resfriando a 25 °C. Após o resfriamento da solução (2) foi adicionado água deionizada: (3) [(2) + 202,5 ml de água], e misturada. A partir disto, foi retirada uma fração da solução (3): (4) [100 g de solução (3) + 612 ml de água + 59,12 g de hidróxido de sódio], assim misturando até à completa dissolução. Em outro frasco de polipropileno foi preparado a solução de silicato de sódio: (5) [219,7 g de silicato de sódio + 612 ml de água + 59,12 g de hidróxido de sódio], misturando até a completa dissolução. Após a homogeneização de ambas as soluções, foram despejadas rapidamente a solução de silicato de sódio na solução de aluminato de sódio: (6) [(4) + (5)], e o sistema foi mantido sob agitação a mão por 30 minutos.

Na síntese hidrotérmica empregando argilas caulínicas, o procedimento utilizado foi o padrão [25]. Entretanto, no lugar do silicato de sódio e aluminato de sódio utilizou-se nas sínteses hidrotérmicas o caulim calcinado (metacaulim).

O Processo de Síntese da zeólita FAU é representado através da Figura 23.

Figura 23 - Fluxograma do Processo de Síntese da zeólita FAU.



Fonte: Autor, 2013.

### 4.3.3 Nomenclatura utilizada

A nomenclatura utilizada para identificação da argila caulínica e metacaulinita foram C e M, respectivamente. Para os ensaios, usou-se um código que identificasse o precursor de síntese, que para todos foi a metacaulinita, representada pela letra M, sendo que para as amostras de zeólita NaA foi utilizado a letra Z (zeólita), o tipo de zeólita (A), a letra M (metacaulim) e a numeração em horas (h) para representar o tempo de reação, e a temperatura de síntese para as amostras que foram estudadas no que diz respeito a influência da temperatura. Para representar as amostras das zeólitas faujasitas, utilizou-se a sigla FAU, a letra M para representar a metacaulinita e as horas (h) para descrever o tempo de reação. E para identificação das amostras sintetizadas sem argila e segundo o método IZA, foi utilizado a letra Z (zeólita), o tipo de zeólita (A ou FAU) e as horas (h) para indicar o tempo de reação.

Na Tabela 6 estão listados os códigos dos produtos.

Tabela 6 - Nomenclatura dos produtos de síntese.

Código	Material de Partida	Temperatura (°C)	Tempo (h)
ZA 2h	Síntese Padrão IZA	100	2
ZA 4h	Síntese Padrão IZA	100	4
ZA M2h	Metacaulim	100	2
ZA M4h	Metacaulim	100	4
ZA M8h	Metacaulim	100	8
ZA M12h	Metacaulim	100	12
ZA M16h	Metacaulim	100	16
ZA M4h110	Metacaulim	110	4
ZA M4h150	Metacaulim	150	4
ZA M8h110	Metacaulim	110	8
ZA M8h150	Metacaulim	150	8
ZFAU 10h	Síntese Padrão IZA	95	10
FAU M10h	Metacaulim	95	10
FAU M18h	Metacaulim	95	18
FAU M21h	Metacaulim	95	21
FAU M24h	Metacaulim	95	24

FAU M28h	Metacaulim	95	28
FAU M30h	Metacaulim	95	30

Fonte: Autor, 2013.

#### 4.3.4 Estudo de adsorção

O processo experimental de adsorção foi feito em sistema descontínuo a temperatura ambiente, utilizando as amostras ZA M4h, ZA M16h, FAU M16h e FAU M28h. A partir de uma solução de azul de metileno (AM) de concentração 1000 mg/L foram preparadas soluções do corante nas concentrações de 25, 50, 100, 200 mg/L, conforme mostra a Figura 24. Em cada amostra, 200 mg de material zeolítico foi adicionado a 20 mL de cada concentração da solução de AM em um tubo de ensaio. As amostras permaneceram por 24 horas a fim de confirmar que o equilíbrio havia sido alcançado; após este período o sobrenadante foi separado e a concentração final desta solução foi determinada em um espectrofotômetro de luz visível, no comprimento de onda correspondendo a absorbância máxima,  $\lambda_{\max} = 650$  nm. A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de material zeolítico,  $q_e$  (mg/g) e a eficiência de remoção,  $E$  (%), foram calculadas conforme as equações:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (2)$$

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde  $V$  (L) é o volume da solução do corante,  $C_i$  e  $C_e$  (mg/L) é a concentração inicial e no equilíbrio da solução de corante respectivamente, e  $M$  (g) é a massa de material zeolítico.

Figura 24 - Azul de metileno em concentrações de 25, 50, 100 e 200 ppm. (ou mg/L).



Fonte: Autor, 2013.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATERIA PRIMA

#### 5.1.1 Análise Química da Argila Empregada

Os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim estão apresentados na Tabela 7. Nesta, é observado que os teores de alumina, sílica e da perda ao fogo do material de partida são próximos aos valores estequiométricos da caulinita teórica: 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 46,54%  $\text{SiO}_2$ ; 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ . Verifica-se que  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os principais componentes no material analisado, correspondendo a 85,2%, e razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,21 (adequada para zeólitas de baixa sílica). Os outros componentes, desconsiderando-se a perda ao fogo de 14%, somam menos de 1%.

Nos teores de sílica estão incluídos os da caulinita e do quartzo, que segundo dados de DRX se encontram em pequena quantidade. Dessa forma, os teores de sílica e de alumina apresentados pelo caulim são promissores para a produção de zeólitas. E no caso da zeólita A, um dos objetivos de síntese neste trabalho, em que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é próxima a da caulinita, esse material foi a única fonte de Si e Al utilizada na sua síntese.

Valores para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentados pela argila caulinitica utilizada no trabalho, estão abaixo dos teores médios encontrados em outros caulins estudados de diferentes regiões, os quais são:  $\text{TiO}_2 = 1,33\%$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,03\%$  [29].

Tabela 7 - Análise química e perda ao fogo do caulim.

Constituintes (%)	Caulim Imerys	Caulinita Teórica [30]
$\text{SiO}_2$	46,66	46,54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	38,54	39,50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,55	-
$\text{TiO}_2$	0,15	-
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10	-
P.F	14,00	13,96

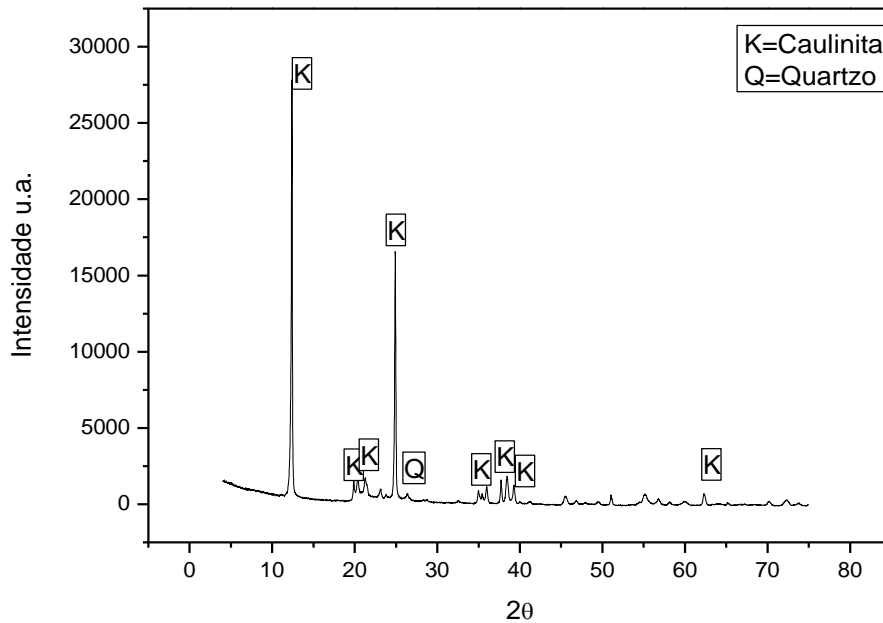
*P.F: perda ao fogo*

Fonte: Autor, 2012.

### 5.1.2 Dados de Difração de raios X do caulim e do caulim calcinado

O difratograma da amostra do caulim é apresentado na Figura 25. Pode-se verificar que o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, com a presença dos seus dois picos principais: 7,15 Å e 3,57 Å, conforme a ficha PDF 14-0164. Esse material também apresenta pico de quartzo (PDF 05-0490) com seus picos principais: 3,34 Å e 4,26 Å de menores intensidades comparados aos principais da caulinita.

Figura 25 - Difratoograma de Raios-X do caulim.

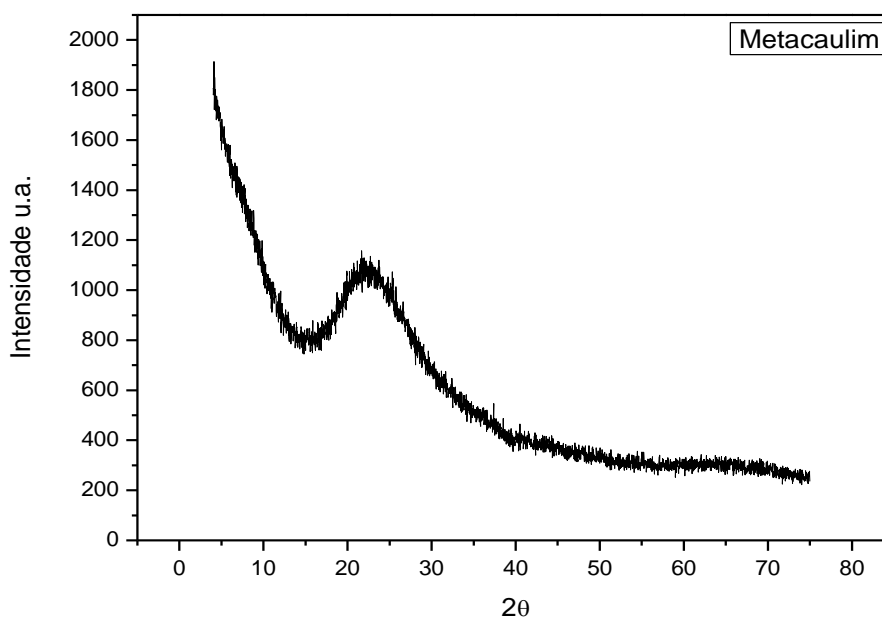


Fonte: Autor, 2012.

Na Figura 26, tem-se o difratograma da metacaulinita, observa-se como esperado, total rompimento da estrutura cristalina da caulinita, devido sua desidroxilação [3], ou seja, a transformação de caulinita em metacaulinita foi completa nas condições de 700°C e tempo de 3 horas.

Teoricamente a caulinita teria sua estrutura totalmente destruída na temperatura aproximada de 550°C transformando-se na fase não cristalina denominada de metacaulinita, mas é preciso levar em consideração as variáveis como tempo e quantidade de material exposto ao calor.

Figura 26 - Análise por DRX do metacaulim.



Fonte: Autor, 2012.

Segundo dados da difração de raios-X, a quantidade de quartzo é baixa, logo grande parte da sílica quantificada pela análise química corresponde à presente na estrutura da caulinita, o que garante, dessa forma, que esse caulim é composto essencialmente pelos elementos de interesse, sílica e alumina, o que torna esse material caulinítico, fonte em potencial nos processos de sínteses de zeólitas.

### 5.1.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) do Caulim

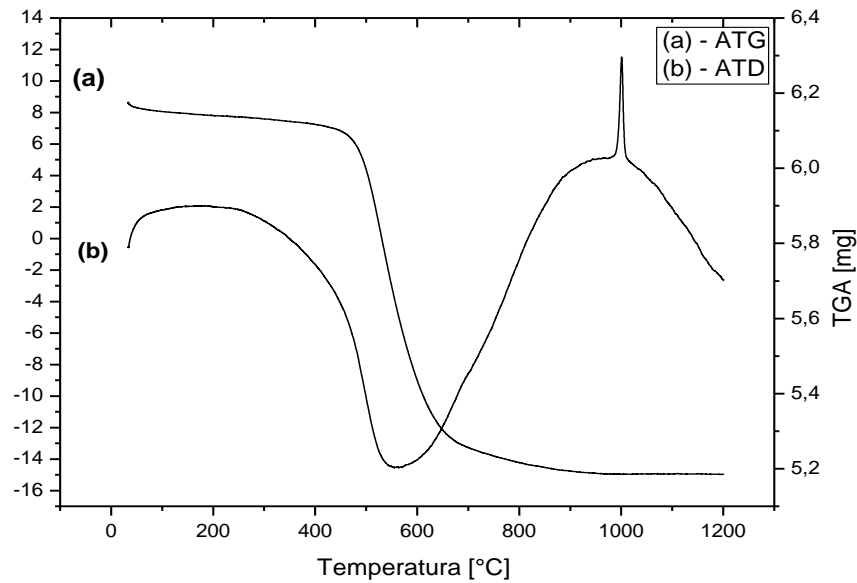
Na Figura 27 são apresentadas as curvas de ATD e ATG do caulim. A banda endotérmica em torno de 555°C está associada à reação de desidroxilação da caulinita, resultado bastante conhecido na literatura e que deve iniciar-se a 450°C e completar-se a 600°C [3]. Desta forma na banda da ATD entre a faixa de 555°C e 1.000°C encontra-se a fase da metacaulinita.

Observa-se também um pico exotérmico em torno de 1000°C, correspondente à nucleação de mulita primária ou formação de espinélio alumínio-silício [3].

Com base na curva termogravimétrica (ATG) do caulim, observa-se uma acentuada perda de massa, em torno de 16,29% ou 0,894 mg.



Figura 27 - Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (ATG) do caulim utilizado na síntese.



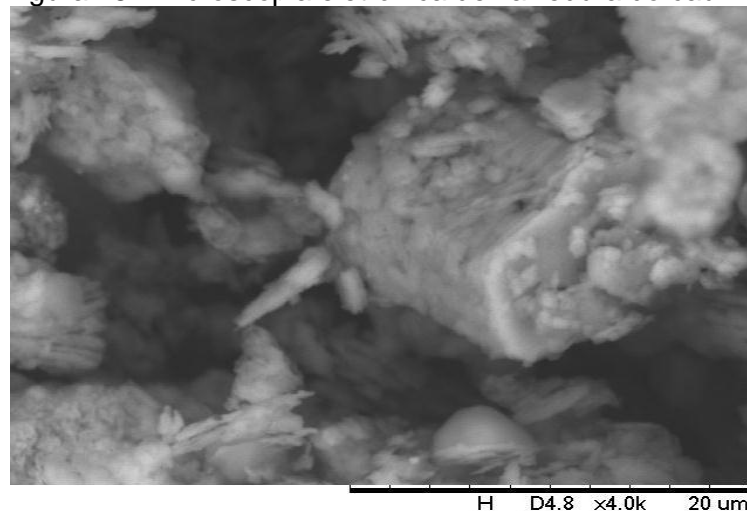
Fonte: Autor, 2012.

#### 5.1.4 Aspectos Texturais e Morfológicos do caulim

A imagem ao microscópico eletrônico de varredura do material de partida (caulim), esta apresentada na Figura 28.

A micrografia da caulinita obtida através do MEV mostra que esse argilomineral possui um aspecto morfológico na forma de empilhamentos de placas lamelares que correspondem a estruturas em camadas (1:1) de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  [5].

Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura do caulim.



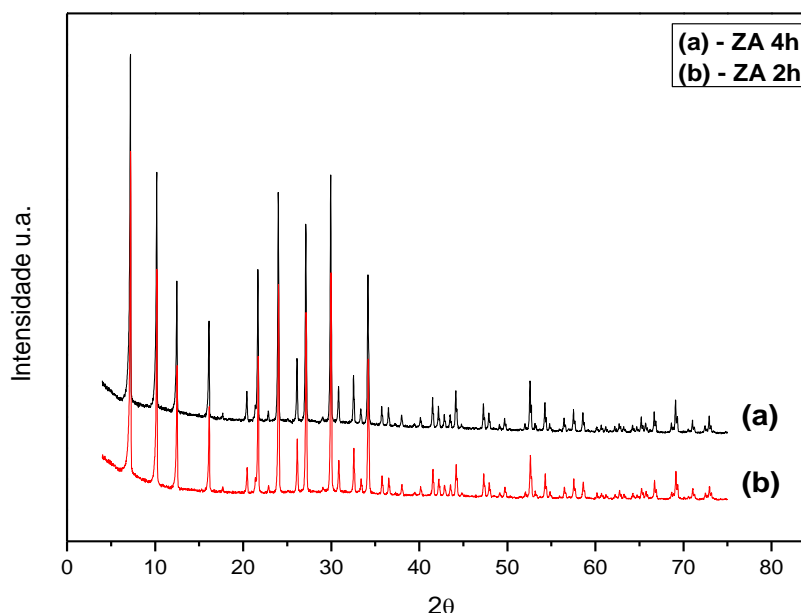
Fonte: Autor, 2012.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE SÍNTESE

### 5.2.1 Zeólita NaA padrão IZA

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos através da análise de DRX para a síntese padrão IZA em tempos de 2 horas e 4 horas a temperatura de 100 °C. De acordo com os difratogramas, observam-se picos bem definidos e estreitos indicando que as zeólitas A obtidas através da síntese padrão, caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza [25]. Observa-se ainda que, independentemente do tempo de síntese estudado, as fases obtidas foram puras e cristalinas.

Figura 29 - Difratogramas de raios-X da síntese padrão da zeólita A.

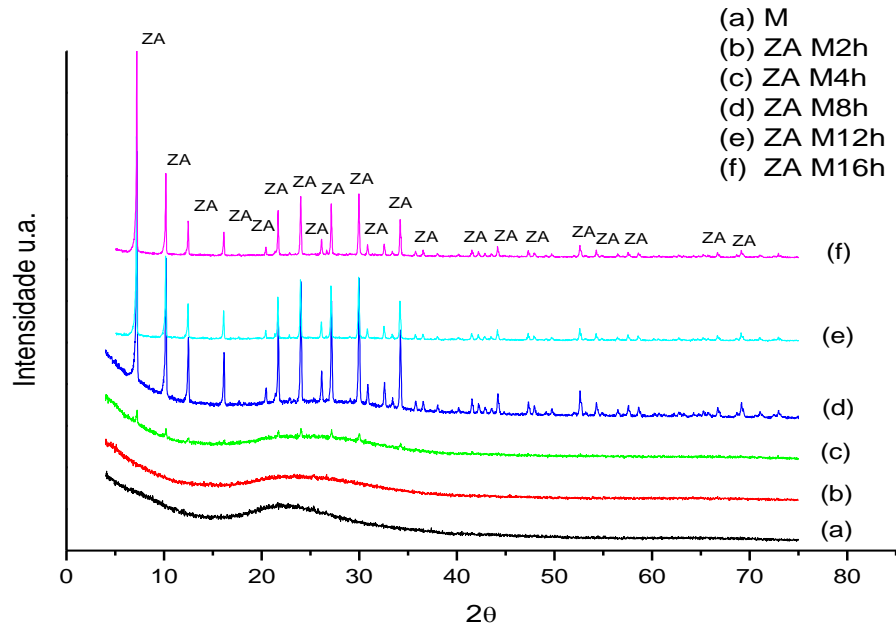


Fonte: Autor, 2012.

### 5.2.2 Síntese Empregando o Caulim Calcinado

A Figura 30 apresenta os resultados de DRX para as sínteses utilizando metacaulinita. Na síntese empregando o caulim calcinado a 700°C observa-se que, com o tempo de 4 horas de cristalização a 100 °C há o início da formação da zeólita A; com os tempos de 8, 12 e 16 horas de cristalização houve a presença predominante da zeólita A, e isso é demonstrado devido à elevada intensidade dos picos do difratograma, assim comprovando que o pré-tratamento da argila através da calcinação, formando fase metacaulim, conduz a zeólita A.

Figura 30 - Síntese utilizando metacaulim por diferentes tempos.

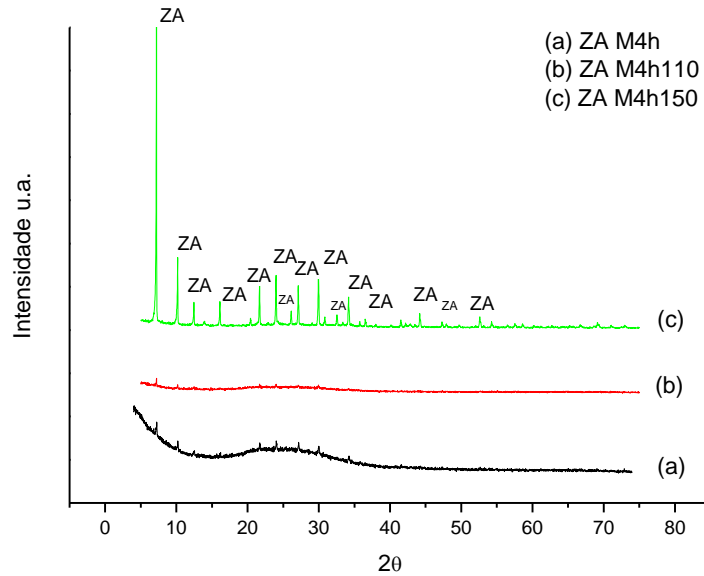


Fonte: Autor, 2012, 2013.

### 5.2.3 Influência da temperatura na síntese da zeólita

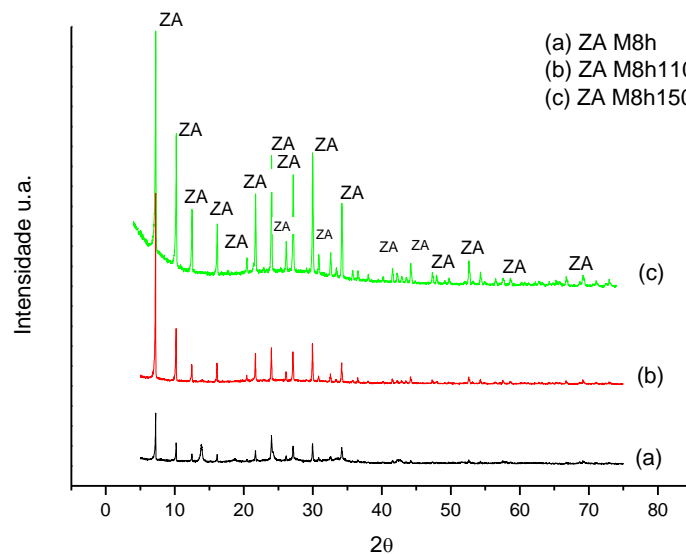
A Figura 31 e 32 apresentam os resultados obtidos através da análise de DRX para a síntese utilizando metacaulim em tempos de 4 e 8 horas, respectivamente, variando a temperatura em 100, 110 e 150°C, com o objetivo de verificar a influência da temperatura na formação e cristalização da zeólita A. Com base nos difratogramas observa-se que a temperatura é fundamental na formação desta fase zeolítica, visto que com o aumento da temperatura a intensidade dos picos também aumentaram.

Figura 31 - Influência da temperatura na síntese utilizando metacaulim por 4 horas.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 32 - Influência da temperatura na síntese utilizando metacaulim por 8 horas.

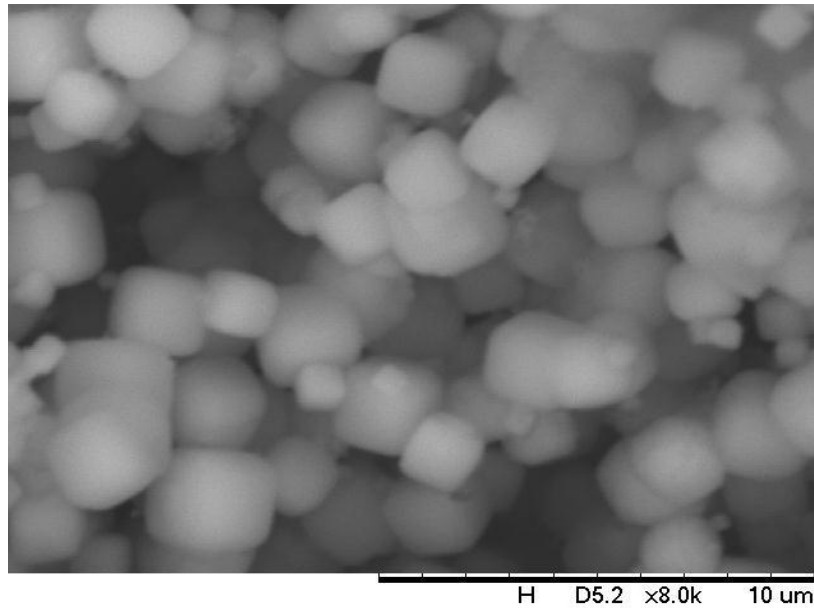


Fonte: Autor, 2013.

#### 5.2.4 Morfologia da Zeólita A

Na Figura 33 é apresentada a morfologia dos cristais da zeólita A padrão (forma de cubos), sintetizada através do método padrão IZA, obtida através do microscópio eletrônico de varredura. Confirmando uma morfologia típica desta fase zeolítica, a qual também foi obtida na síntese de RIGO [31].

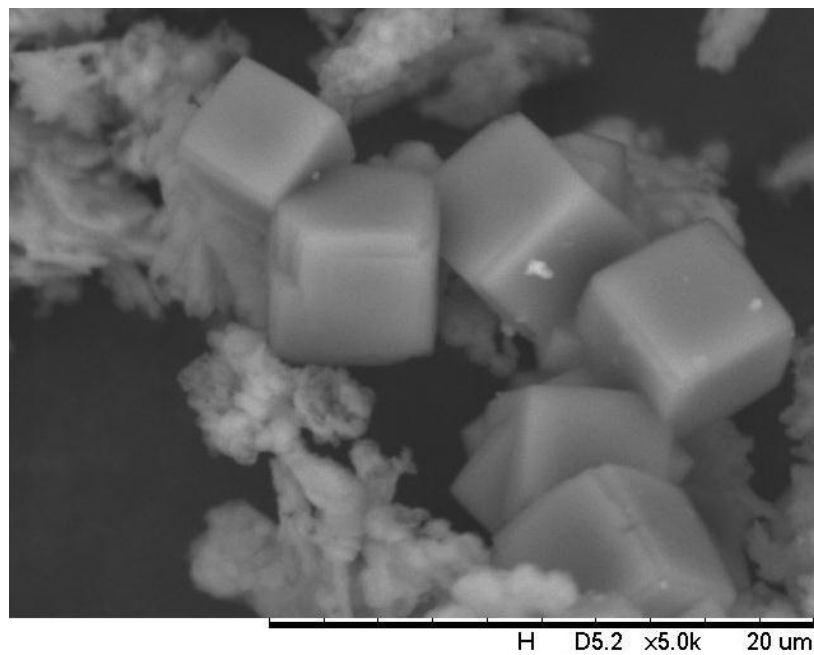
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura dos cristais da zeólita A.



Fonte: Autor, 2012.

A Figura 34 representa a morfologia da zeólita A sintetizada a partir do metacaulim. As análises realizadas no MEV das amostras apresentaram crescimento de cristais cúbicos.

Figura 34 - Micrografia dos cristais da zeólita A sintetizada com metacaulinita.



Fonte: Autor, 2012.

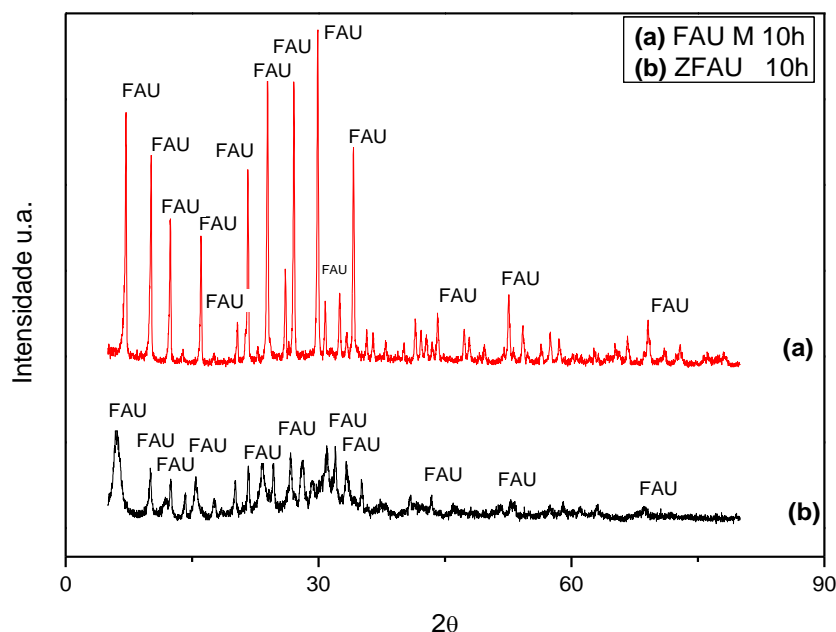
### 5.2.5 Zeólita Faujasita (FAU)

Os resultados apresentados a seguir são das sínteses das zeólitas segundo o procedimento IZA empregando os precursores sintéticos com tempo de cristalização de 10 horas, e utilizando a argila caulinitica, com tempos de cristalização de 10, 18, 21, 24, 28 e 30 horas. E também serão apresentados os resultados morfológicos das amostras.

A Figura 35 representa a comparação da síntese padrão IZA e a síntese a partir de metacaulinita em 10 horas de cristalização. De acordo com os difratogramas de raios-X observa-se picos bem definidos e estreitos indicando que as zeólitas obtidas através da síntese padrão IZA, e utilizando metacaulinita, caracterizam-se por alta cristalinidade e pureza.

Após a identificação das amostras, observou-se a presença de picos característicos da zeólita tipo Y, a qual pertence ao grupo das faujasitas. Essa formação da fase Y e não de X, a qual também pertence ao grupo das faujasitas (FAU), se deve ao motivo que a zeólita Y tem menos alumínio de rede que a zeólita X [32], ou seja, suas diferenças residem na relação Si/Al intrareticular; quando esta relação se encontra na faixa de 1 a 1,5 é designada como zeólita X, e da mesma forma para valores mais altos como zeólita Y [24].

Figura 35 - Difratogramas de raios-X da zeólita faujasita comparando a síntese padrão (Z FAU) e a partir de metacaulim (FAU M), ambos em 10 horas.

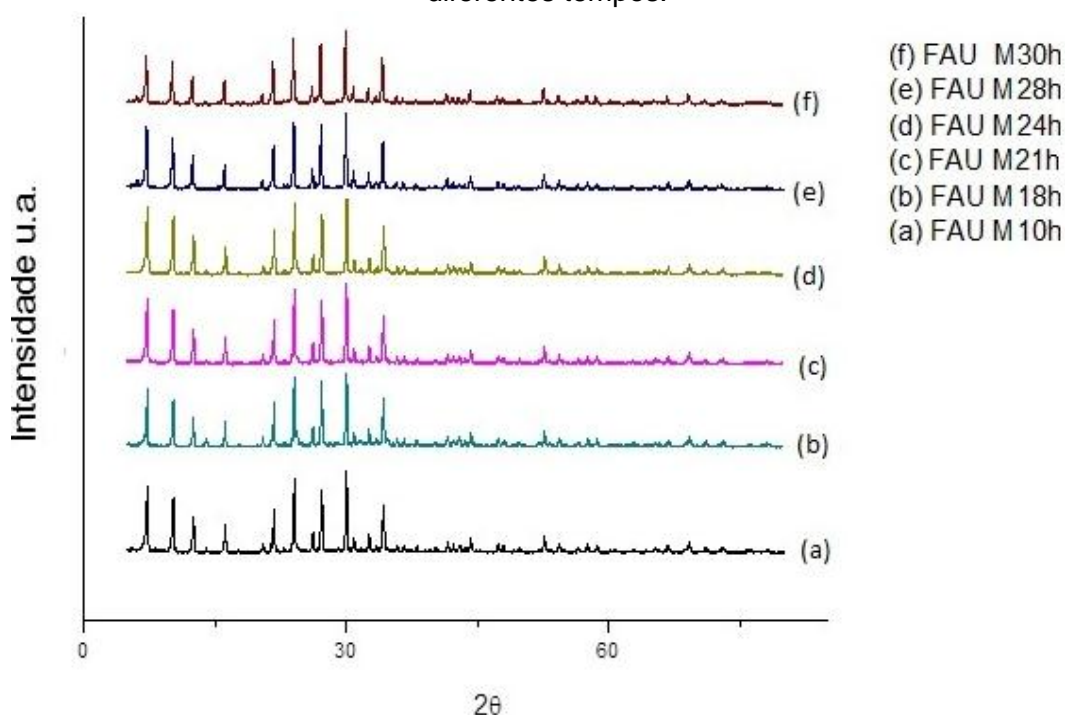


Fonte: Autor, 2013.

### 5.2.6 Influência do tempo de cristalização

Com o objetivo de observar como o tempo de reação influencia no processo de formação da zeólita do tipo faujasita, foram sintetizadas as amostras a partir de metacaulinita em diversos tempos (10, 18, 21, 24, 28 e 30 horas) de cristalização mantendo-se a temperatura em 95 °C. Verifica-se na Figura 36 que, a partir do tempo de reação para 10 horas, há a formação da fase característica de zeólita do tipo FAU, sendo predominante na amostra, com picos bastante acentuados caracterizando desta forma indícios de boa cristalinidade. Além de todos os difratogramas representados possuírem picos bem definidos e alta cristalinidade, foi observado ainda que independentemente do tempo de cristalização, a fase FAU tem intensidades muito próximas.

Figura 36 - Difratogramas de raios-X da zeólita faujasita a partir de metacaulim (M) em diferentes tempos.



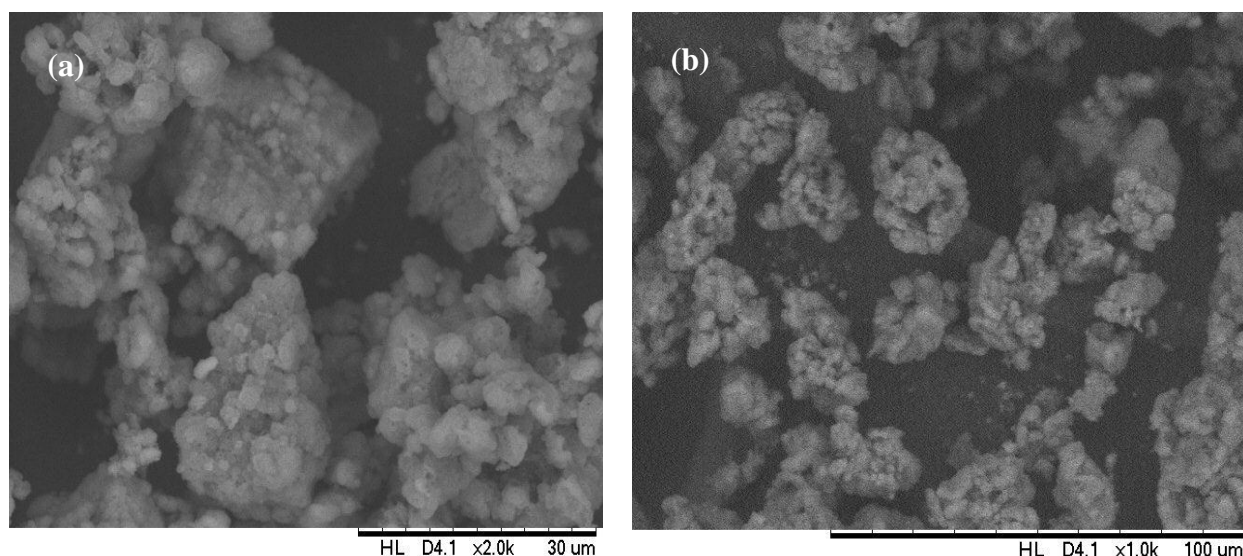
Fonte: Autor, 2013.

### 5.2.7 Morfologia da zeólita FAU

A Figura 37 representa a morfologia da amostra FAU M18h, que através da DRX mostrou característica de faujasita. Porém a Morfologia dos cristais característicos desta fase zeolítica não é observada, provavelmente em função da

limitação de ampliação da imagem do MEV, porém vale a pena ressaltar que as micrografias também não apresentam na amostra, fases zeolíticas interferentes tais como zeólita A (cristais cubos) e sodalita (cristais esféricos).

Figura 37 - Micrografia dos cristais da zeólita FAU sintetizada com metacaulinita. (a) 2000x e (b) 1000x.



Fonte: Autor, 2013.

### 5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

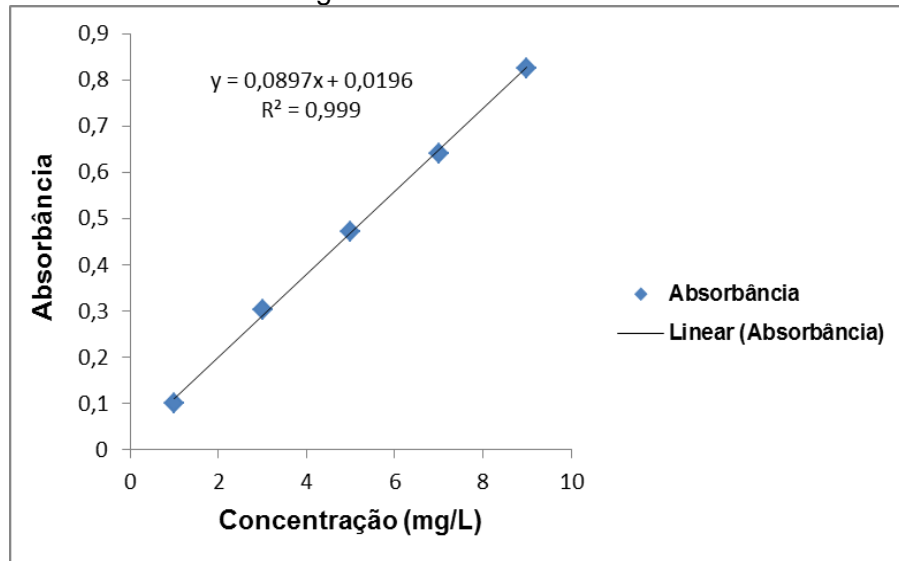
#### 5.3.1 Curva Padrão

Antes de realizar o estudo de adsorção foi necessário obter a curva padrão ou curva de calibração relacionando Absorbância x Concentração (mg/L), mostrada na Figura 38. As soluções utilizadas na construção das curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir de diluições das concentrações (25, 50, 100, 200 mg/L) usadas no experimento.

As soluções utilizadas na obtenção da curva padrão foram de 1, 3, 5, 7, 9 mg/L, conforme mostrado na Figura 39 e representada no gráfico da Figura 38. Foi necessária a diluição para estas faixas de concentração a fim de se obter os valores de absorbância dentro da faixa limite do equipamento. Para este estudo o aparelho detectou somente valores de concentração de até 10 mg/L.

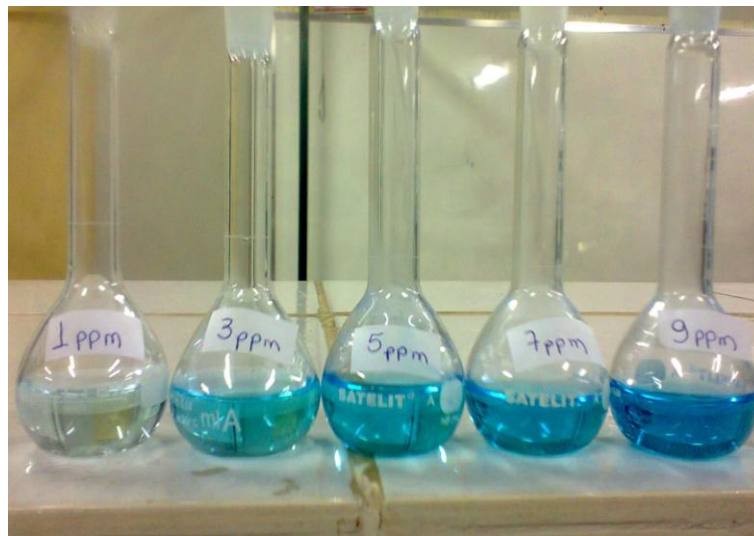


Figura 38 - Curva Padrão.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 39 - Azul de metileno em concentrações diluídas em 1, 3, 5, 7 e 9 p.p.m. (ou mg/L).



Fonte: Autor, 2013.

### 5.3.2 Estudo da cinética de adsorção (Curva de equilíbrio)

Para a construção da curva de equilíbrio, foram selecionados para a realização dos ensaios de adsorção 10 amostras ZA M16h e 10 amostras FAU M28h, sendo que em cada amostra, 200 mg de material zeolítico foi adicionado a 20 mL da solução de AM em concentração de 100 mg/L, conforme mostrado na Figura 40. Observa-se pela análise da Figura 41 que as curvas  $q(\text{mg/g}) \times \text{tempo (minutos)}$  apresentaram, em relação à capacidade de adsorção, um comportamento semelhante para ambas as amostras, chegando a valores no equilíbrio em torno de

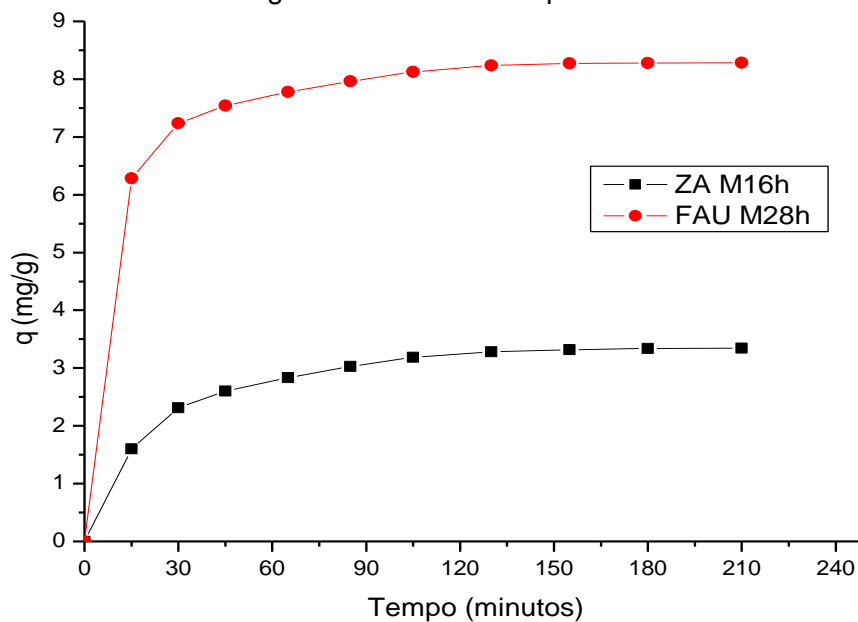
3,3 mg de AM por g de material adsorvente em 130 minutos para a amostra ZA M16h, e valores no equilíbrio em torno de 8,3 mg de AM por g de material adsorvente em 155 minutos para amostra FAU M28h, ou seja, a máxima difusão do azul de metileno na superfície e na estrutura dos poros das amostras zeolíticas é atingida em aproximadamente 2 horas e meia, assim comprovando o tempo adotado no estudo de adsorção, o qual foi de 24 horas.

Figura 40 - Imagem mostrando amostras utilizadas na construção da curva de equilíbrio.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 41 - Curva de equilíbrio.



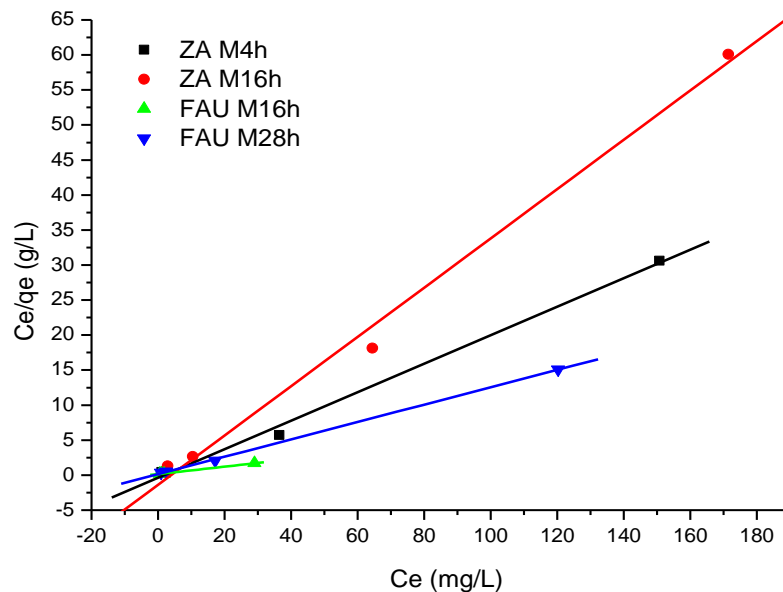
Fonte: Autor, 2013.

### 5.3.3 Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio foram analisados usando os modelos das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich; estes modelos foram escolhidos por serem os mais usados para descrever os processos de adsorção em tratamento de águas e efluentes líquidos [33, 34]. Nas Figuras 42 e 43 são mostradas as isotermas de adsorção de azul de metileno obtidas utilizando as equações de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para as amostras ensaiadas.

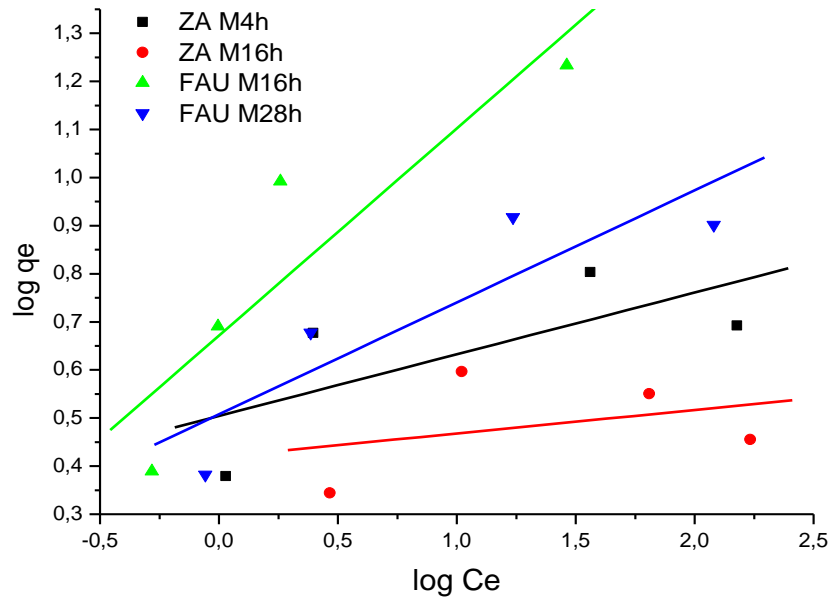
A isoterma de Langmuir assume uma cobertura de monocamada do adsorbato sobre a superfície homogênea do adsorvente contendo um número finito de sítios idênticos. O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever sistemas com superfícies heterogêneas [35].

Figura 42 - Isotermas para adsorção do azul de metileno, ajuste linear usando o modelo de Langmuir.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 43 - Isotermas para adsorção do azul de metileno, ajuste linear usando o modelo de Freundlich.



Fonte: Autor, 2013.

As constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se indicadas na Tabela 9 e foram determinadas, respectivamente, por regressão linear das equações 4 e 5 listadas abaixo;

$$C_e / q_e = (1/Q_0 b) + C_e / Q_0 \quad (4)$$

$$\log q_e = \log k_f + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

Onde  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g),  $Q_0$  é a constante relacionada com a área ocupada na monocamada refletindo assim a capacidade de adsorção máxima (mg/g) a qual possui grande significância para avaliar o material adsorvente;  $b$  está relacionado com a energia de adsorção (L/mg);  $k_f$  representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg/g), e  $1/n$  mensura a heterogeneidade da superfície [34].

A característica essencial da isoterma de Langmuir também pode ser descrita por um fator de separação adimensional  $R_L$ , onde este indica a forma da isoterma e se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável (Tabela 8), que é definido pela seguinte equação,

$$R_L = 1/(1 + bC_i) \quad (6)$$

Tabela 8 - Relação entre o valor de  $R_L$  e o processo de adsorção.

Valor de $R_L$	Processo de adsorção
> 1	Desfavorável
= 1	Linear
$R_L < 1$	Favorável
= 0	Irreversível

Fonte: BRUNO, 2008.

Considerando as Figuras 42 e 43 e os parâmetros da Tabela 9, e principalmente o coeficiente de regressão  $R^2$ , observa-se que o processo de adsorção foi bem ajustado ao modelo de adsorção de Langmuir, onde todas as amostras tiveram  $R^2 > 0,993$ . E baseado no modelo de Langmuir pode-se constatar que a adsorção do AM no material zeolítico é favorável ( $R_L < 1$ ) apresentando esta uma capacidade máxima de adsorção de 4,91 e 18,69 mg/g, para ZA M4h e FAU M16h, respectivamente. Para o modelo de Freundlich, não se obteve um bom ajuste dos dados experimentais (valores de  $R^2 < 0,82$ ). Outro parâmetro que demonstra que os dados não se adequaram ao modelo são os baixos valores da quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $K_f$ ).

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

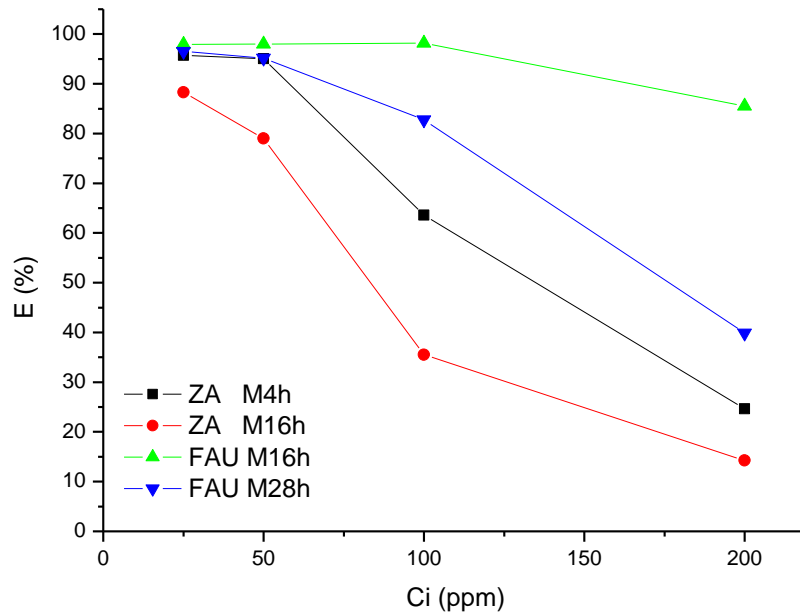
Amostra	Langmuir				Freundlich		
	$Q_o$	$b$	$R^2$	$R_L$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
ZA M4h	4,914	-1,852	0,996	-0,022	3,194	0,128	0,499
ZA M16h	2,841	-3,930	0,994	-0,010	2,625	0,049	0,119
FAU M16h	18,692	2,645	0,997	0,015	4,695	0,431	0,815
FAU M28h	8,065	1,168	0,999	0,033	3,218	0,233	0,776

Fonte: Autor, 2013.

A Figura 44 mostra que, nas condições estudadas, as amostras apresentaram ótimo desempenho quanto à eficiência na remoção do azul de metileno, principalmente nos ensaios de menores concentrações (25 mg/L), conforme mostrado na Tabela 10. Porém, tiveram a sua eficiência diminuída com o aumento

da concentração do corante chegando a um mínimo de 24,6, 14,3%, 85,5 e 39,9%, para ZA M4h, ZA M16h, FAU M16h e FAU M28h, respectivamente.

Figura 44 - Eficiência de remoção das amostras para o azul de metileno.



Fonte: Autor, 2013.

Tabela 10 - Capacidade de adsorção máxima e eficiência de remoção das amostras para o azul de metileno.

Zeólita	$Q_0$ (mg/g)	Eficiência de remoção* (%)
ZA M4h	4,914	95,7
ZA M16h	2,841	88,3
FAU M16h	18,692	98,2
FAU M28h	8,065	96,5

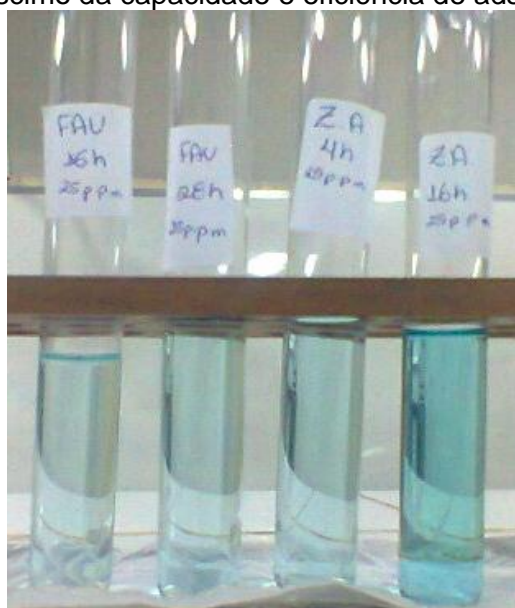
Fonte: Autor, 2013.

\*Eficiência de remoção na concentração de 25 mg/L de AM.

A capacidade e eficiência de adsorção das zeólitas decresceu na seguinte ordem, sendo melhor visualizada na Figura 45:

$$\text{FAU M16h} > \text{FAU M28h} > \text{ZA M4h} > \text{ZA M16h}$$

Figura 45 - Decréscimo da capacidade e eficiência de adsorção das zeólitas.



Fonte: Autor, 2013.

Na Tabela 11 foram comparados os resultados obtidos neste trabalho com resultados da literatura, e pode-se afirmar que as amostras resultantes das sínteses podem ser aplicadas no que se refere à adsorvente para corantes orgânicos.

Tabela 11 - Capacidade de adsorção de diferentes materiais.

Zeólita	q (mg/g)	Referência
Zeólita	53,1	[36]
FAU M16h	18,69	[presente trabalho]
Zeólita	10,82	[37]
		[presente trabalho]
FAU M28h	8,06	
Caulim calcinado	7,59	[38]
Argila	4,4 -6,3	[39]
ZA M4h	4,91	[presente trabalho]
Zeólita de cinza de carvão	3,93	[40]
ZA M16h	2,84	[presente trabalho]
Cinza de carvão	1,10	[37]

Fonte: Autor, 2013.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, foi possível concluir que a formação de fases zeolíticas através de síntese hidrotérmica a partir do caulim é experimentalmente possível, revelando elevada eficiência e apresentando produtos com alta cristalinidade, conforme difratogramas de raios-X e imagens do microscópio eletrônico de varredura. A análise desses resultados mostra que a temperatura e o tempo de cristalização são fundamentais para a formação da fase zeolítica proposta, de modo que o tempo de cristalização da zeólita A foi determinante para a formação de amostras mais cristalinas de acordo com o crescimento do tempo, enquanto que para a zeólita FAU o tempo de cristalização não interferiu na sua formação e boa cristalinidade; já a influência da temperatura na formação da zeólita A foi comprovada e fundamental, visto que com o aumento da temperatura a intensidade dos picos também aumentou. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  próxima da requerida para síntese de zeólita tipo NaA e FAU, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, julga-se oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental.

A caracterização por análises de difração de raios X (DRX) identificou as fases cristalinas presentes nas zeólitas sintetizadas utilizando o método padrão IZA e a partir do caulim calcinado; assim, pode-se concluir que com o crescimento do tempo de cristalização das sínteses, há a tendência de formar mais cristais da fase proposta. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se que a morfologia dos cristais da zeólita A estão na forma de cubos, a qual era esperada segundo as referências.

As zeólitas sintetizadas a partir do caulim da Imerys mostraram-se eficientes como material adsorvente na remoção do azul de metileno em solução aquosa, em especial as amostras zeolíticas do tipo faujasita, que obtiveram melhores resultados; parte disso pode ser explicado pelo fato da estrutura da faujasita possuir tamanho de poros (7,4 Å) maiores que o da zeólita tipo A (4,2 Å), assim propiciando um aumento na capacidade adsortiva do material. E outro e principal motivo desse resultado é explicado pela morfologia da faujasita (octaédrica), a qual possui maior área superficial quando comparado com a morfologia da zeólita A (cúbica), haja visto que



o processo de adsorção utilizando corantes orgânicos, como por exemplo o azul de metileno, ocorre apenas na superfície do material adsorvente.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar e caracterizar zeólita A e faujasita a partir de rejeitos de caulim, ou rejeito de bauxita, ou com algum tipo escória siderúrgica;
- Realizar o estudo de capacidade de troca catiônica para a zeólita A e faujasita sintetizadas com caulim;
- Ajustar os resultados do estudo de adsorção em outros modelos de isoterma, além de Langmuir e Freundlich;
- Realizar o estudo de desorção nas zeólitas obtidas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science*, v. 20, pp. 295-300, 2002.
- [2] GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, v. 90, pp. 2313-2342, 2009.
- [3] SANTOS, P.S. *Ciência e Tecnologia das Argilas*, 2ª Ed. Vol. 1., Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1989.
- [4] LOPES, P.C.; Expansão da estrutura de um caulim através da intercalação de dimetil sulfóxido para a pilarização com tetracloreto de zircônio: Estudo cinético de termodecomposição e acidez. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.
- [5] HU, Y.; LIU, X.; Chemical composition and surface property of Kaolins. *Minerals Engineering*. 16: p. 1279-1284, 2003.
- [6] PAZ, S.P.A.D.; Influência dos ânions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  na síntese de Zeólita A e Sodalita, a partir de rejeito caulinitico via processo hidrotetal. Trabalho de conclusão de curso de graduação em engenharia química apresentado a faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.
- [7] IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração). *Sistema de Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira*. 7ª Edição, Dezembro, 2012.
- [8] MAIA, A. A. B.; Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentado ao Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará . Belém, 2007.
- [9] LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*. 24(26):p. 885-892, 2001.
- [10] NASSAR, E.J; SERRA, O.A.; Solid state reaction between europium III chloride and Y- zeolites. *Materials Chemistry and Physics*. 74: p. 19-22, 2002.
- [11] WEITKAMP, J.; Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*. 131: p. 175-188, 2000.
- [12] BRECK, D.W.; *Zeolites: molecular sieves*. John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [13] LUZ, A.; *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*, 1ª Ed, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 1995.

- [14] AGUIAR, M. R. M. P. ; NOVAES, A. C. ; GUARINO, A. W. S. Química Nova. 25 : p. 1145-1154, 2002.
- [15] MONTE, M. B. M. ; RESENDE, N. G. A. M. ; Zeólitas Naturais, CETEM. Rio de Janeiro, 2005.
- [16] PLOTTEGHER, F. ; RIBEIRO, C. ; Síntese e Caracterização da Zeólita ZSM-5 para Uso em Sistemas de Adsorção Química. Comunicado Técnico 107, 2009.
- [17] AFZAL, M.;YASMEEN, G.; SALEEM, M.; BUTT, P. K; KHATTAK, A. K; AFZAL, J.; TG and DTA Study of the Thermal Dehydration of Metal-Exchanged Zeolite 4A Samples. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 62 721-727, 2000.
- [18] RABO, J.A. Zeolite Chemistry and Catalysis, Washington: American Chemical Society, 1974.
- [19] OLIVEIRA, C. R. Adsorção-remoção de Íons Sulfato e Isopropilxantato em Zeólita Natural Funcionalizada. UFRGS, 2006.
- [20] KLEINUBING, S.J. Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo. UNICAMP, 2006.
- [21] AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Microp. Mesop. Mater., v.66, p.189-195, 2003.
- [22] GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos. Um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Fundação CalousteGulbenkian. 2004.
- [23] MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. Maringá, v.25, no.1, p. 63-69, 2003.
- [24] GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G.; Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales, 2ª Ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela (2000).
- [25] IZA – International Zeolite Association. Disponível em: <[www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)>. Acesso em: Agosto de 2012.
- [26] SADEGHBEIGI, R.; Fluid Catalytic Cracking Handbook, Design, Operation and Troubleshooting of FCC facilities. Second Edition, Gulf Professional Publishing, 2000.

- [27] CUNDY, C. A.; COX, P. A.; The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (1-2), pp. 1-78, 2005.
- [28] MAIA, A. A. B.;SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A.; NEVES, R. F.; Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.
- [29] SOUSA, D. J. L.; Caracterização Geológica, Mineralógica, Química e Física do Caulim da Mina da RCC - Rio Capim Caulim (PA). Dissertação de Mestrado apresentada no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2000.
- [30] MURRAY, H.; BUNDY, W.; HARVEY, C. *Kaolin Genesis and Utilization*. The Clay Minerals Society, 1993.
- [31] RIGO, R. T.; PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, J. H. Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. *Erechim*, v.32, no.1, p. 21-25, 2009.
- [32] ALMEIDA, K.A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. Preparação e propriedades de Zeólitas faujasitas contendo cátions amônio. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1077-1081, 2010.
- [33] FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C., ALMEIDA, R.S., “Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão”, *Eclética Química*,v. 30, n. 002, pp. 31-35, 2005.
- [34] SOHRABNEZHAD, S., POURAHMAD, A.,“Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystalzeólita”,*Desalination*,v. 256, pp. 84-89, 2010.
- [35] BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. Ipen, Autarquia associada a USP, São Paulo, 2008.
- [36] DOGAN, M., ALKAN, M., ONAGER, Y., “Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite”, *Water, Air and Soil Pollution*, v. 120, pp. 229-248, 2000.
- [37] WOOLARD, C.D., STRONG, J., ERASMUS, C.R., “Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams”, *Applied Geochemistry*, v.17, pp. 159-164, 2002.

- [38] GHOSH, D., BHATTACHARYYA, K.G., "Adsorption of methylene blue on kaolinite", *Applied Clay Science*, v. 20, pp. 295-300, 2002.
- [39] GURSES, A., KARACA, S., DOGAR, C., BAYRAK, R., AÇIKYILDIZ, M., YALÇIN, M., "Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 269, pp. 310-314, 2004.
- [40] FUNGARO, D.A., IZIDORO, J.C., ALMEIDA, R.S., "Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão", *Eclética Química*, v. 30, n. 002, pp. 31-35, 2005.
- [41] GOMES, C.; *Argilas: O que são e para que servem*. São Paulo: Fundação Calouste Gulbekien, 1996.
- [42] ALKAN, M., HOPA, C., YILMIZ, Z., GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, p. 176-184, 2005.
- [43] MCCUSKER, L.B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G.; Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*. 58: p. 3-13, 2003.
- [44] MARTINS, L.; CARDOSO, D.; *Aplicação Catalítica de Peneiras Moleculares Básicas Micro e Mesoporosas*. *Química Nova*, 29 (2), 258-364, 2006.