



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

**DANIELA LIRA DE SANTANA**

**UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITOS DE  
BENEFICIAMENTO DE CAULIM DO ESTADO DO PARÁ COMO MATERIAL  
ADSORVEDOR DO METAL  $\text{Cu}^{2+}$  EM SOLUÇÃO**

**BELÉM**

**2010**

**DANIELA LIRA DE SANTANA**

**UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITO DE  
BENEFICIAMENTO DE CAULIM DO ESTADO DO PARÁ COMO MATERIAL  
ADSORVEDOR DO METAL  $\text{Cu}^{2+}$  EM SOLUÇÃO**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.**

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos**

**Orientador: Prof. Dr. Denilson Luz da Silva (FEQ/ITEC/UFPA)**

**BELÉM**

**2010**

**DANIELA LIRA DE SANTANA**

**UTILIZAÇÃO DA ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE REJEITO DE  
BENEFICIAMENTO DE CAULIM DO ESTADO DO PARÁ COMO MATERIAL  
ADSORVEDOR DO METAL  $\text{Cu}^{2+}$  EM SOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos**

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

**CONCEITO:** \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Denilson Luz da Silva**  
(FEQ/ITEC/UFPA - ORIENTADOR)

---

**Prof. Dr<sup>a</sup>. Marlice Cruz Martelli**  
(FEQ/ITEC/UFPA-MEMBRO)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>: Silvia Maria Pereira Flores**  
(IESAM-MEMBRO)

**BELÉM**

**2010**

Dedico esta Dissertação aos meus pais Daniel de Santana e Janira Lira de Santana que são as peças chaves da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida, pelas bênçãos recebidas durante toda a realização deste trabalho e por ter me permitido ter força, coragem e determinação no decorrer do curso de Mestrado em Engenharia Química.

A minha amada família Pai, Mãe, irmãos e sobrinhos que amo e respeito, pela compreensão e generosidade por estar muitas vezes ausente durante o tempo em que dediquei ao curso de Mestrado.

A Universidade Federal do Pará pela oportunidade a mim concedida através do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química permitindo assim o meu aperfeiçoamento profissional.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Denilson Luz da Silva pela orientação e confiança para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves pelo apoio e colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu namorado e amigo Rômulo Lima que me deu apoio e incentivo em todos os momentos nesse período.

As minhas amigas Cristiane Sousa e Josinete que muito me ajudaram no laboratório quando sofriamos com as nossas autoclaves, também a Liane que foi muito mais que uma simples técnica de laboratório foi também uma amiga que me ajudou em meus experimentos.

As minhas amigas que me acompanham desde a graduação Erika Sousa e Rosilene Costa pela grande amizade construída nesses longos anos.

Aos amigos que conquistei no laboratório de simulação Clauderino, Simone, Nelson e Leonan que me deram o suporte computacional no decorrer do trabalho.

A todos que de alguma forma me apoiaram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a utilização do rejeito de caulim proveniente de empresas de beneficiamento de caulim para papel, localizadas no Estado do Pará para a produção de zeólita A como material adsorvente. O caulim foi submetido a uma ativação térmica onde foi transformado em metacaulinita sendo esta utilizada como fonte de Si e Al para o processo de síntese da zeólita A, juntamente com condições determinadas de temperatura, tempo e teor de sódio. O material precursor (rejeitos caulínicos de dois diferentes processos de beneficiamento) e as zeólitas obtidas nas sínteses foram caracterizados pelas análises de Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios-X (Composição Química). Sabe-se que o meio alcalino é o mais indicado para a reação de obtenção de zeólitas. Com base nisso, utilizou-se a solução de NaOH nas reações de síntese. A fase cristalina, característica da zeólita tipo A, foi obtida para os dois materiais utilizados e nas duas temperaturas, que foram de 85°C e de 110°C durante o tempo de 24 horas. Os dados de equilíbrio de adsorção do íon cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em solução aquosa, foram levantados após o contato da solução com a zeólita A adsorvente através de ensaios em batelada. Constatou-se através dos resultados obtidos que houve uma boa capacidade de adsorção para baixas concentrações de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais.

## ABSTRACT

In this work studied the use of kaolin waste from kaolin processing companies for paper, located in Para State in the production of zeolite A as adsorbent material. The kaolin was subjected to a thermal activation which was transformed into metakaolin which is used as a source of Si and Al to the synthesis process of zeolite A, together with certain conditions of temperature, time and sodium content. The precursor material (tailings kaolinitic two different procedures for processing) and zeolites obtained in the synthesis were characterized by analysis of X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (DTA / TGA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray Fluorescence (Chemical Composition). It is known that the alkaline medium is most suitable for the reaction to obtain zeolites. Based on this, we used a solution of NaOH in the synthesis reactions. The crystalline phase, characteristic of zeolite type A, was obtained for both materials used and the two temperatures that were 85° C and 110° C during the time of 24 hours. The equilibrium data for adsorption of copper ion (Cu<sup>2+</sup>) in aqueous solution were collected after the solution contact with the zeolite adsorbent through the test batch. It was found through the results that there was a good adsorption capacity for low concentrations of Cu<sup>2+</sup> and the Langmuir model was the best fit to the experimental results.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas dos argilominerais: a) folha tetraédrica e b) folha octaédrica,.....	20
Figura 2: Estrutura Cristalina da caulinita folhas tipo T-O .....	22
Figura 3: Imagem de MEV do booklet de caulim .....	22
Figura 4: Localização das minas de caulim secundário exploradas pelas empresas mineradoras de caulim que atuam no Estado do Pará e Amapá IRCC, CADAM e PPSA. ....	25
Figura 5: Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida .....	27
Figura 6: Imagens dos filtros: filtro tipo tambor rotativo (a) e filtro tipo prensa (b). ....	28
Figura 7: Imagem do “Spray-dryer” utilizado no Processo de Secagem. ....	28
Figura 8: Vista aérea da Imerys Rio Capim Caulim, Vila do Conde – Barcarena – PA. ....	29
Figura 9: Unidade formadora da zeólita - Tetraedro de Si ou Al .....	31
Figura 10: Unidade de construção secundária .....	32
Figura 11: Formação das estruturas do tipo A (LTA), Sodalita (SOD) e Faujasita (FAU).....	33
Figura 12: Imagens Microscópicas de Zeólitas Sodalita e Zeólita A .....	34
Figura 13: Princípio básico de uma peneira molecular .....	35
Figura 14: Unidade cúbica de 8 tetraedros como encontrada na estrutura da zeólita A .....	37
Figura 15: Arranjo de octaedros truncados na formação da zeólita A. As ligações são feitas pelas unidades D4R. ....	37
Figura 16: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al (1938). ....	50
Figura 17: Classificação das isotermas de adsorção .....	51
Figura 18: Rejeito de caulim RCI.....	56
Figura 19: Rejeito de caulim RCC. ....	57
Figura 20: Autoclave de aço inox utilizada em todos os ensaios de síntese .....	60
Figura 21: Fluxograma do processo de síntese da zeólita A. ....	62
Figura 22: Difratoograma de raios - X do Rejeito Caulinítico da Região do Rio Jari/PA (RCC). .....	67
Figura 23: Difratoograma de raios-X do Rejeito Caulinítico da Região do Rio Capim/PA (RCI) .....	67
Figura 24 Comparação dos Materiais de Precursores. ....	68
Figura 25: Difratoogramas dos metacaulins MCI7002 e MCC7002 dos rejeitos das regiões do Rio Capim - PA e do Rio Jarí - PA respectivamente.....	69

Figura 26: Termograma do Material RCC .....	70
Figura 27: Termograma do Material RCI.....	70
Figura 28: Micrografias Eletrônicas de Varredura do material de partida RCC (a e b).....	72
Figura 29: Micrografias eletrônicas de varredura do material de partida RCI (c e d).....	72
Figura 30: Difratoograma de raios-X do metacaulim e dos materiais sintetizados da região do Rio Capim.....	73
Figura 31: Difratoograma de raios - X do metacaulim e dos materiais sintetizados da região do Rio Jarí.....	74
Figura 32: Difratoogramas de Raios-X dos produtos ZI8524 e ZC8524. ....	74
Figura 33: Difratoogramas de Raios-X dos produtos ZI11024 e ZC11024 .....	75
Figura 34: Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais calcinados a 700°C por 2 horas. ....	76
Figura 35: Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZI (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 110°C. ....	77
Figura 36: Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZC (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 110°C. ....	77
Figura 37: Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZI (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 85°C. ....	78
Figura 38: Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZC (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 85°C. ....	78
Figura 39: Isotermas de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo material adsorvente ZC8524. ....	81
Figura 40: Isotermas de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo material adsorvente ZC11024. ....	81
Figura 41: Isotermas de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo material adsorvente ZI8524. ....	82
Figura 42: Isotermas de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ pelo material adsorvente ZI11024. ....	82
Figura 43: Predição da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para o material ZC8524. ..	84
Figura 44: Predição da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para o material ZC11024. ....	84
Figura 45: Predição da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para o material ZI8524.....	85
Figura 46: Predição da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para o material ZI11024... ..	85
Figura 47: Predição da isoterma de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para os materiais ZC8524 e ZI8524. ....	86
Figura 48: Predição das isotermas de adsorção do $\text{Cu}^{2+}$ em solução para os materiais ZC11024 e ZI11024.....	86
Figura 49: Retenção do metal cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) nas zeólitas A sintetizadas.....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupo das argilas cristalinas.....	20
Tabela 2: Reserva e Produção Mundial.....	24
Tabela 3: Grupos estruturais das zeólitas.....	32
Tabela 4: Classificação das zeólitas.....	36
Tabela 5: Capacidade de Troca de diferentes Zeólitas.....	40
Tabela 6: Capacidade de adsorção de íons metálicos (em mg g <sup>-1</sup> ) por alguns materiais adsorvedores industriais.....	41
Tabela 7 : Relação entre o valor de R <sub>L</sub> e processo de adsorção.....	54
Tabela 8: Nomenclatura para o caulim Cadam.....	61
Tabela 9: Nomenclatura para o caulim Imerys.....	61
Tabela 10: Dados dos padrões de difração de raios-X para caulinita, anatásio e dos rejeitos de caulins com as respectivas fichas do PDF – ICDD.....	66
Tabela 11: Análise Química dos rejeitos de caulim.....	71
Tabela 12: pH após o processo de sínteses hidrotermal.....	75
Tabela 13: Dados de equilíbrio de adsorção do Cu <sup>2+</sup> pelos materiais adsorventes ZC8524 e ZC11024.....	80
Tabela 14: Dados de equilíbrio de adsorção do Cu <sup>2+</sup> pelos materiais adsorventes ZI8524 e ZI11024.....	80
Tabela 15: Parâmetros dos ajustes aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.....	83
Tabela 16: Valores para o parâmetro de equilíbrio.....	87
Tabela 17: Valores para taxa de retenção de íon metálico adsorvido.....	88

## LISTA DE SIMBOLOS

$\theta$	ângulo de difração [Grau]
$C$	constante da equação de BET relacionada a energia de ativação
$C_e$	concentração de equilíbrio [M/L]
$C_o$	concentração inicial [M/L]
$k$	constante da equação de BET
$K_L$	constante da equação de Langmuir [L/M]
$K_F$	constante da equação de Freundlich [L/M]
$m$	massa [M]
$m_f$	massa final [M]
$m_i$	massa inicial [M]
$n$	constante da equação de Freundlich
$P$	pressão de vapor do adsorbato em um dado instante [F/L <sup>2</sup> ]
$P_o$	pressão de vapor do adsorbato puro [F/L <sup>2</sup> ]
$q$	capacidade de adsorção ou adsorção relativa [M/M]
$q_e$	capacidade de adsorção no equilíbrio [M/M]
$q_m$	massa de adsorbato na monocamada [M/M]
$R_L$	fator de separação de Langmuir
$T$	temperatura [T]
$V$	volume [L <sup>3</sup> ]
$\Delta G^\circ$	variação de energia livre [FL/M]
$\Delta H^\circ$	variação de entalpia [FL/M]
$\Delta S^\circ$	variação de entropia [FL/MT]

## SUMÁRIO

<b>CAPITULO I .....</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>CAPITULO II.....</b>	<b>18</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>CAPITULO III .....</b>	<b>19</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
3.1 ARGILAS .....	19
3.2 CAULIM.....	21
3.2.1 Características e propriedades. ....	21
3.2.2 Depósitos de caulim .....	23
3.2.4 Produção comercial do caulim .....	23
3.2.5 Processo de beneficiamento do caulim.....	25
3.2.6 Geração de rejeitos .....	27
3.3 ZEÓLITAS .....	29
3.3.1 Aspecto Histórico .....	30
3.3.2 Estrutura zeolítica .....	30
3.3.3 Tipos de zeólitas .....	35
3.3.4 Zeólita tipo A.....	36
3.3.5 Processo de síntese .....	38
3.3.6 Propriedades gerais das zeólitas .....	39
3.4 METAIS TÓXICOS .....	42
3.4.1 Cobre .....	44
3.5 ADSORÇÃO .....	45
3.5.1 Considerações gerais .....	45
3.5.2 Tipos de adsorção. ....	46
3.5.2.1 Adsorção física .....	47
3.5.2.1 Adsorção química.....	47

3.5.3 Aplicação da adsorção em fase líquida.....	48
3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	49
3.7 MODELOS MATEMÁTICOS .....	52
3.7.1 Modelo da isoterma de Langmuir.....	52
3.7.2. Modelo da isoterma de Freundlich .....	54
3.7.3. Modelo da isoterma de BET .....	55
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>56</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
4.1 MATERIAIS PARA A SÍNTESE.....	56
4.1.1 Caracterização dos materiais precursores.....	57
4.2 MATERIAIS SINTETIZADOS. ....	59
4.3 MÉTODO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA A .....	59
4.3.1 Processo de síntese. ....	60
4.3.2 Lavagem do material sintetizado.....	60
4.3.3 Nomenclatura utilizada.....	61
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	62
4.4.1 Desenvolvimento experimental .....	62
4.4.2 Determinação das isotermas de adsorção. ....	63
4.4.3 Ajustes dos modelos matemáticos.....	64
<b>CAPITULO V .....</b>	<b>65</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
5.1 MATERIAIS PRECURSORES.....	65
5.1.1 Difração de Raios-X .....	65
5.1.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	69
5.1.3 Análise química .....	71
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura .....	72
5.2 MATERIAIS SINTETIZADOS .....	73
5.2.1 Difração de Raios-X .....	73
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	76
5.3 ADSORÇÃO .....	79
5.3.1 Dados de equilíbrio.....	79
5.3.2 Ajustes de modelos matemáticos.....	83

<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>91</b>

## CAPITULO I

### INTRODUÇÃO

A indústria extrativa mineral no Estado do Pará desempenha um papel importante na economia paraense, tanto no segmento dos minerais metálicos, minério de ferro e minério de cobre, como dos não metálicos como o caulim e o calcário (MÁRTIRES e SANTANA, 2008).

No cenário nacional 97% das reservas de caulim encontram-se no norte do país, com potencial para aplicação na indústria papelreira. O Estado do Pará destaca-se com reservas de boa qualidade de alvura, item esse essencial para esta aplicação, que estão localizadas nas regiões do rio Jarí onde atua a empresa Caulim da Amazônia S.A (CADAM) e na região do rio Capim onde atuam as empresas Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e Pará Pigmentos S. A. (PPSA) onde produzem caulim para cobertura de papel. (MÁRTIRES e SENA, 2008).

Segundo Mártires e Sena (2008), a produção brasileira de caulim beneficiado em 2007 foi de 2,53 toneladas, as principais empresas produtoras foram a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC a qual teve a maior produção respondendo a 40%, sendo seguida pela empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM) com 32%, Pará Pigmentos S/A (PPSA) com 24% e outros com 4%.

O processo de beneficiamento de minerais, como vários outros processos industriais, necessita de tratamentos físicos ou físico-químicos com a finalidade de eliminação de impurezas para que o produto final cumpra com especificações técnicas para o qual será utilizado, com isso geram uma quantidade significativa de rejeito, sendo exposto ao meio ambiente de várias maneiras.

No processo de beneficiamento de caulim, após os devidos tratamentos são gerados dois tipos de rejeitos principais: um que se constitui em um material grosso basicamente sob a forma de quartzo, correspondendo a 10% da produção bruta, que retorna à mina e outro rejeito mais fino, formado por uma suspensão aquosa volumosa, constituída essencialmente de caulinita, proveniente em grande parte das centrífugas, o qual corresponde a aproximadamente 26% em relação ao caulim processado, que são armazenadas em lagoas de sedimentação (MAIA et.al., 2008).

Um problema ambiental é gerado nessa situação, pois conforme o tempo passa o volume nessas lagoas de sedimentação aumenta, necessitando assim de construção de novas lagoas ocupando uma maior área específica.

As questões sobre os impactos ambientais que ocorrem devido às atividades humanas geram questões polêmicas no meio científico, muito em razão de lidar com os recursos naturais, bem como lidar com os avanços nas tecnologias na hora de utilizá-los em contato com a natureza. Assim, a definição de novas tecnologias vem sendo discutidas no meio acadêmico, o que impulsiona pesquisadores a desenvolver técnicas mais eficientes, tanto na utilização dos recursos naturais como na reutilização dos mesmos.

Um exemplo dessas questões é a necessidade de se encontrar meios para a retirada de contaminantes na natureza, como a remoção de metais pesados despejados no meio ambiente. Essa necessidade impulsiona diversas pesquisas para encontrar processos que sejam capazes de retirá-los da natureza com um custo menos elevado. O processo de adsorção é bastante utilizado para essa finalidade; vários adsorventes são aplicados para os mais diversos usos. A produção de adsorventes, em especial Zeólitas, vem motivando muitas pesquisas por suas propriedades tecnológicas, como a de troca iônica e a sua capacidade de remoção de metais (SHINZATO, 2007).

Vários estudos mostraram que diversos argilominerais e especialmente as zeólitas, podem atuar como grande capacidade adsorvente em processo com metais pesados como Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, etc., apresentando assim uma opção de baixo custo, quando proveniente de rejeitos, de baixa toxicidade e fácil obtenção da superfície adsorvente (GUERRA et al, 2008).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, com uma estrutura cristalina de geometria precisa, elevada capacidade de troca iônica e estabilidade térmica, grande área superficial distribuída através de poros e canais de tamanhos bem definidos e uniformes, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades de adsorção (LUZ, 1994). A sua estrutura principal é composta por sílica e alumina.

O rejeito gerado pelas indústrias papeleras mostra ser constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita, que tem em sua estrutura essencialmente Si e Al, com especificações de granulometria e alvura inadequada para utilização em cobertura de papel, tornando-se uma excelente fonte de sílica e alumina para o processo de produção de zeólita, o que seria uma forma de minimizar os problemas ambientais decorrentes do armazenamento desse rejeito, além de se encontrar uma fonte de baixo custo para a produção da zeólita (SANTANA et.al., 2008).

Nesse sentido o Grupo de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia Química, em parceria com o Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, ambos da Universidade Federal do Pará, vêm desenvolvendo estudos visando à utilização desse tipo de rejeito como fonte de argilominerais, atuando como matéria prima em trabalhos como em SILVA (1996); FLORES (2000); MARTELLI (2006); SALDANHA (2006), MAIA (2007) e SANTANA *et.al* (2008), e também propiciando de maneira técnica um possível destino para o rejeito gerado pelas empresas da região.

## CAPITULO II

### OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um processo para a utilização dos rejeitos gerados no processo de beneficiamento de caulim para papel, bem como verificar a possibilidade de utilizá-los como fontes precursoras na síntese hidrotermal de zeólita A, reduzindo assim o armazenamento desse rejeito exposto ao meio ambiente.

Verificar a possibilidade da utilização das Zeólitas A sintetizadas, em processo de adsorção do metal cobre (Cu) em solução.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar o comportamento dos dois tipos de rejeitos utilizados neste trabalho, rejeito de caulim Cadam (RCC) e rejeito de caulim Imerys (RCI), no processo de síntese da zeólita A.

- Estudar o efeito da temperatura de reação, nos dois materiais precursores, que são de 85° C e 110°C, em um tempo de 24 horas, em relação à morfologia e à formação da fase cristalina da zeólita A.

- Avaliar a capacidade de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa de sulfato de cobre pela zeólita A para os dois materiais precursores. A partir dos dados de equilíbrio obter as isotermas de adsorção, estabelecendo a influência da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na capacidade de adsorção pela zeólita.

- Utilizar os modelos matemáticos de adsorção, Langmuir e Freundlich, para prever dados de equilíbrio de adsorção para o  $\text{Cu}^{2+}$ .

## CAPITULO III

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

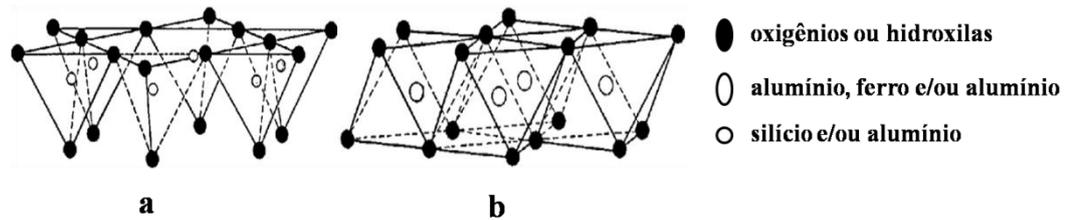
#### 3.1 ARGILAS

Argila é um material natural de textura terrosa e de baixa granulometria que, quando misturada com certa quantidade de água, desenvolve plasticidade. Análises químicas mostram que são constituídas essencialmente por silício, alumínio e água, e freqüentemente por quantidades apreciáveis de ferro e de metais alcalinos e alcalinos terrosos (SANTOS, 1992).

As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. A classificação das argilas, por difração de raios-X, recomendada pelo “Comitê International pour L’Étude dês Argiles”, subdivide os argilominerais cristalinos em duas classes gerais: a) Silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar; b) Silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. A maior parte dos argilominerais encontrados na natureza apresenta estrutura lamelar. Os silicatos de estrutura lamelar são divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos; b) camadas 2:1 ou trifórmicos; essa nomenclatura 1:1 e 2:1 está ligada ao número de camadas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos que entram na constituição da cela unitária de estrutura cristalina do argilomineral.(SANTOS, 1992).

Os grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons de hidroxila ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , ocasionalmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ocasionalmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , nos grupos octaédricos com certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas como mostra a Figura 1.a; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas Figura 1.b, o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma octaédrica forma uma camada 1:1(SANTOS, 1992).



**Figura 1:** Estruturas dos argilominerais: a) folha tetraédrica e b) folha octaédrica, (AGUIAR e NOVAES, 2002).

As argilas cristalinas são agrupadas em sete grupos sistemáticos, conforme mostrado na Tabela (1). As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e esmectita, por serem abundantes, são as mais estudadas (GOMES, 1988).

**Tabela 1:** Grupo das argilas cristalinas

Arranjo das camadas e grupos	Exemplo de espécies
<b>2:1</b>	Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
<b>Talco</b>	Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
<b>2:1</b>	Hectorita:
<b>Esmectita</b>	$E^{+}_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
	Montmorilonita:
	$E^{+}_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,37})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
<b>2:1</b>	Vermiculita:
<b>Vermiculita</b>	$K(Al, Li)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$
	Vermiculita:
	$E^{+}_{0,86}(MgFe^{+2}, Fe^{+3}Al)_3(SiAl)_4O_{10}(OH)_2nH_2O$
<b>2:1</b>	Lepidolita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
<b>Mica</b>	Ilita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
<b>1:1</b>	
<b>Caulinita</b>	Caulinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$

Fonte: AGUIAR e NOVAES (2002).

Com o objetivo de melhorar estruturalmente as argilas naturais como caulinita e montmorilonita, vários estudos vêm sendo realizados, com o ancoramento de espécies que atuam dentro da estrutura como novos sítios reativos, atribuindo a estes materiais, maior poder reativo e possibilitando que tal material seja aplicado para os mais diversos fins, como

por exemplo: em processo de adsorção, catálise em nanocompósitos, na produção de sensores e eletrodos e na utilização como anti bactericida no combate a patogênicos (GUERRA et al, 2008).

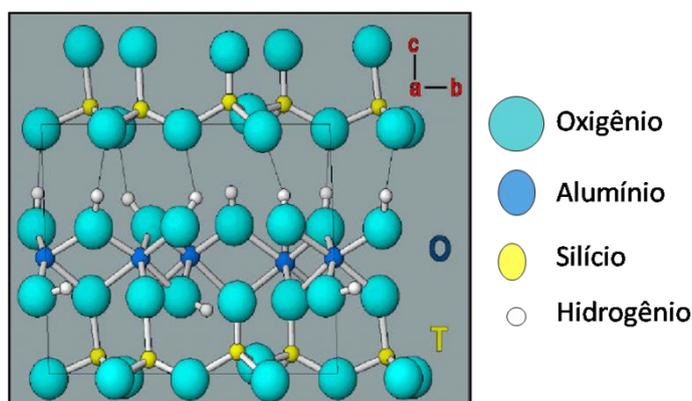
## 3.2 CAULIM

### 3.2.1 Características e propriedades.

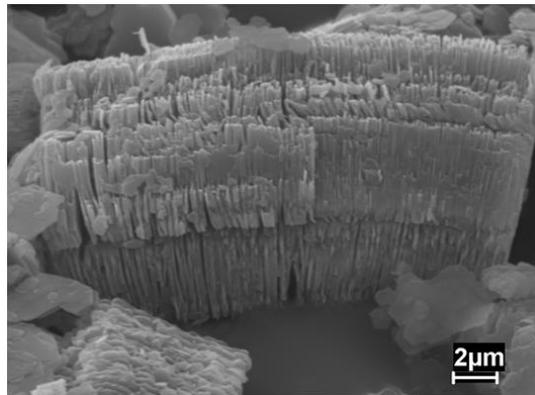
O mineral caulim tem como principal constituinte o argilomineral caulinita, também sendo acompanhado por minerais como quartzo, mica muscovita, óxidos de ferro, titânio e alumínio. Esse mineral de estrutura lamelar atualmente é alvo de pesquisas que objetivam produzir novos materiais, através de intercalações de íons, delaminação, hidratação e acidificação com soluções ácidas em baixa concentração (GUERRA et al, 2008)

A caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas tipo 1:1(T-O). A designação 1:1 está relacionada ao fato da rede atômica desses minerais ser formada por uma camada (folhas) de sílica tetraédrica (T) de óxido de silício ( $\text{SiO}_4$ ) e uma camada (folhas) de alumina octaédrica (O) de hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (MONTE et. al., 2003). Sua fórmula estrutural é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  e a composição química teórica de  $\text{SiO}_2$ -46,54%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -39,50%, e  $\text{H}_2\text{O}$ -13,96% (MURRAY,2007). A Figura 2 mostra a forma estrutural da caulinita.

A maneira como as folhas estão empilhadas varia para os vários tipos de argilominerais, as ligações entre as camadas são fracas resultando em uma fácil clivagem paralela aos planos basais, gerando assim sua forma morfológica lamelar, característica da maioria dos argilominerais (SANTOS, 1992). A Figura 3 mostra a imagem de caulim feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se observa nitidamente a sua estrutura lamelar.



**Figura 2:** Estrutura Cristalina da caulinita folhas tipo T-O (SOUSA, 2000)



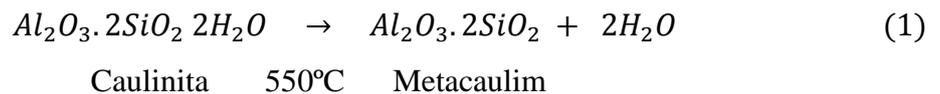
**Figura 3:** Imagem de MEV do booklet de caulim (SANTANA et.al., 2008)

Nas ligações da folha octaédrica os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas, para neutralizar as cargas residuais dos silicatos (SANTOS, 1992).

As falhas presentes na sua estrutura cristalina permitem que sejam realizadas alterações de íons em sua estrutura, ocorrendo assim, a modificação de sua cristalinidade; tais falhas dependem da origem da caulinita (CARNEIRO, 2003).

Segundo Santos (1992), quando a caulinita apresenta elevada ordem estrutural suas micrografias revelam que ela é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, que refletem o carácter pseudo-hexagonal da estrutura da caulinita, devido ao arranjo hexagonal das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio.

O comportamento térmico da caulinita, que é o principal constituinte do caulim, sofre uma série de transformações térmicas que começa com a perda de água de umidade a 100°C e continua com a liberação de hidroxila, reação de desidroxilação, que se inicia em torno de 450°C e se encerra em torno de 600°C transformando-se em metacaulinita (SANTOS, 1992), reação esta mostrada a seguir:



Muitas propriedades do caulim podem ser alteradas e melhoradas por processamentos físico-químicos. Caulins são hidrofílicos e, portanto, dispersados facilmente em água pelo uso de reagentes químicos, como por exemplo, hexametáfosfato de sódio ou poliácridatos. No entanto, surfatantes podem ser adsorvidos na superfície do caulim tornando-o hidrofóbico ou

organofílico, melhorando a dispersão do meio durante o processamento de plásticos, borrachas e tintas. Os principais usos industriais do caulim são: papel, tintas, cerâmica, refratários, louças, peças sanitárias, cimento branco, borracha, plástico, adesivos, cosméticos e pesticidas (MONTE et. al., 2003).

### **3.2.2 Depósitos de caulim**

O caulim gera um grande interesse por suas propriedades químicas e físicas que podem ser utilizadas em diversos ramos industriais, seus depósitos ocorrem em diversos pontos geográficos. A formação do caulim resulta de alterações nas rochas de origem, sua classificação se dá quanto à origem de seu depósito que pode ser primário ou secundário, logo, se classifica em caulim primário e caulim secundário. O caulim primário é resultado da alteração de rochas cristalinas, essa alteração pode ser hidrotermal, que é a circulação de fluidos quentes provenientes do interior da crosta, ou pode ser pelo intemperismo, que é quando as condições físico-químicas favorecem a decomposição dos feldspatos e de outros aluminossilicatos em granitos e rochas metamórficas (LUZ e DAMASCENO, 1994).

O caulim secundário é formado pela deposição de materiais transportados e depositados por correntes de água doce. Essa origem faz com que resulte em um caulim de composição variada, apresentando menores teores de quartzo e mica tornando-o assim importante para a exploração mineral (LUZ e DAMASCENO, 1994).

### **3.2.4 Produção comercial do caulim**

#### **3.2.4.1. Produção Mundial**

São várias as reservas de caulim encontradas pelo mundo. As reservas de caulim primário se encontram no Reino Unido, no sudoeste da Inglaterra e as de caulim secundário se encontram nos Estados Unidos e Brasil e se destacam pelo seu tamanho e pela sua qualidade. O uso deste tipo de caulim é direcionado principalmente para as indústrias papeleiras sendo utilizado no processo de enchimento e de cobertura do papel.

Os Estados Unidos, junto com, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 62% do caulim produzido. A tabela 2 mostra a produção e as reservas mundiais (MÁRTIRES e SENA, 2008)

**Tabela 2:** Reserva e Produção Mundial

DISCRIMINAÇÃO	RESERVAS <sup>(1)</sup> (10 <sup>6</sup> t)		PRODUÇÃO (10 <sup>3</sup> t)			
	Países	2007	(%)	2006 <sup>r</sup>	2007 <sup>p</sup>	(%)
<b>Brasil</b>		7.300		2.455	2.527	6,8
<b>Estados Unidos</b> <sup>(2)</sup>			n.d	7.740	7.330	19,6
<b>Reino Unido</b> <sup>(2)</sup>			n.d	2.500	2.100	5,6
<b>República Tcheca</b> <sup>(3)</sup>			n.d	3.770	3.700	9,9
<b>Alemanha</b> <sup>(2)</sup>			n.d	3.770	3.800	10,2
<b>Coréia do Sul</b> <sup>(3)</sup>			n.d	2.400	2.400	6,4
<b>*CEI</b> <sup>(3)</sup>	Abundantes		n.d	6.020	6.000	16,1
<b>México</b>			n.d	875	900	2,4
<b>Turquia</b>			n.d	580	450	1,2
<b>Grécia</b> <sup>(3)</sup>			n.d	60	50	0,1
<b>Itália</b>			n.d	470	470	1,3
<b>Outros Países</b>			n.d	6.730	7.630	20,4
<b>TOTAL</b>			n.d	37.370	37.357	100

Fonte: adaptado de DNPM; Mineral Commodity Summaries 2008. Notas: (r) Revisado (apenas para o Brasil, estimado para os outros países); \* Comunidade dos Estados Independentes; (p) Dados preliminares; n.d não disponível; (1) Reservas (medidas + indicadas); (2) Vendas; (3) Produção bruta.

### 3.2.4.2 Produção Nacional

Através dos dados obtidos do DNPM (2008), no Brasil aproximadamente 97% das reservas encontram-se na região norte do País, nos estados do Pará (Imerys e PPSA), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda). Segundo dados repassados pelas empresas, a produção interna de caulim beneficiado em 2007 foi de 2,53 milhões de toneladas, tendo um aumento de 4% em relação ao ano anterior.

As principais empresas produtoras foram a Imerys Rio Capim Caulim – IRCC a qual teve a maior produção respondendo por 40%, sendo seguida pela empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM) com 32%, Pará Pigmentos S/A (PPSA) com 24% e outros com 4%.

O Pará foi responsável por 1.6 milhões de toneladas sendo comercializados 1.5 milhões de toneladas. Outros estados utilizam caulim principalmente no setor de cerâmicas brancas, como os estados de São Paulo, Paraná, Bahia e Minas gerais (MÁRTIRES e SENA, 2008). Na Figura 4 são apresentadas as localizações das regiões produtoras de caulins.



**Figura 4:** Localização das minas de caulim secundário exploradas pelas empresas mineradoras de caulim que atuam no Estado do Pará e Amapá IRCC, CADAM e PPSA.

### 3.2.5 Processo de beneficiamento do caulim

O caulim normalmente ocorre associado a várias impurezas, não atendendo, dessa forma, às especificações de mercado. Essas impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, influenciam diretamente na cor e alvura do caulim comprometendo sua qualidade (LUZ e DAMASCENO, 1993), com isso torna-se necessário o processo de beneficiamento eficiente para adequá-lo ao uso industrial. Existem basicamente dois processos de beneficiamento de caulim; via seca e via úmida. O primeiro é mais simples, porém, dificilmente é utilizado, por apresentar um produto de inferior qualidade ao produto obtido por via úmida (MONTE et. al., 2003).

### 3.2.5.1 Beneficiamento por via seca.

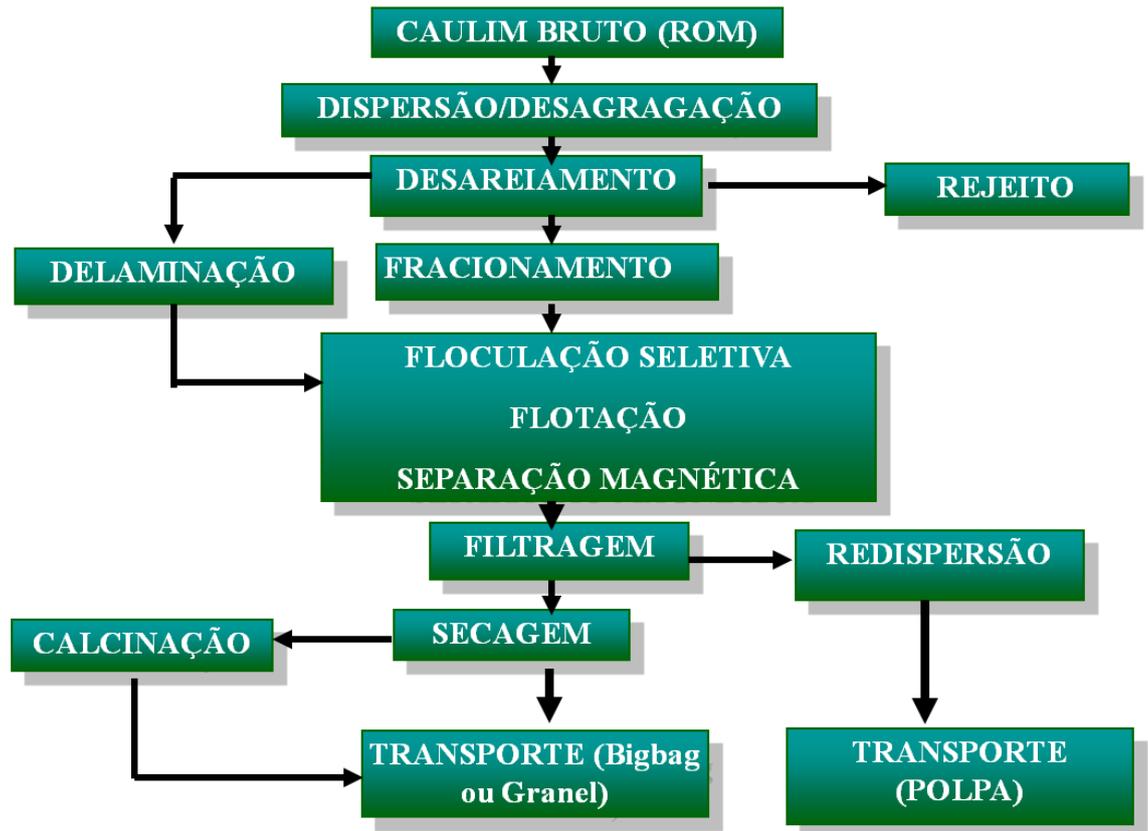
Esse processo é utilizado em caulins com baixo teor de quartzo e de certa forma possuem alvura e distribuição granulométrica adequada. Esse processo consta de britagem, secagem, pulverização e classificação pneumática. Como a maioria dos caulins não possui essas características, predomina o beneficiamento por via úmida (LUZ e CHAVES, 2000).

### 3.2.5.2 Beneficiamento por via úmida.

As impurezas encontradas no caulim, tais como óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de titânio, matéria orgânica, mica, feldspato e quartzo além de influenciarem na cor e alvura também interferem na abrasão do caulim. A remoção dessas impurezas é realizada por beneficiamento a úmido que envolve as seguintes operações: dispersão/desagregação, desareamento, separação granulométrica (fracionamento), delaminação, separação magnética, flotação, floculação seletiva, alvejamento químico (lixiviação), filtração, redispersão, secagem e calcinação (LUZ e CHAVES, 2000).

Na etapa de desareamento ocorre à remoção do material mais grosso, constituído por mica, quartzo, feldspato etc. No fracionamento, ocorre uma diminuição das partículas grossas; Na delaminação ocorre à separação das partículas que estão empilhadas ou tecnicamente chamadas de stacks, a separação magnética visa à remoção das impurezas prejudiciais a sua alvura, tais como óxidos de ferro e titânio (rutilo e anatásio); a flotação também é uma etapa de retirada de impurezas bem como a flotação, floculação seletiva e lixiviação. Na etapa de filtração é retirado o sulfato ferroso da argila e também ocorre a diminuição da umidade, na secagem, essa umidade é diminuída ainda mais para facilitar o manuseio e a etapa de calcinação é utilizada na produção de caulins especiais (LUZ e CHAVES, 2000).

No fluxograma apresentado na Figura 5, podem-se identificar cada operação utilizada no beneficiamento do caulim.



**Figura 5:** Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida (LUZ e CHAVES, 2000).

### 3.2.6 Geração de rejeitos

Na produção de caulim são gerados rejeitos correspondentes a cada operação do beneficiamento. Como a produção de caulim é bastante elevada, essas indústrias geram uma grande quantidade de rejeito, que contém inúmeras partículas de caulinita (MAIA, 2008).

O rejeito gerado na etapa de desareamento tem na sua constituição basicamente quartzo, sendo que este rejeito fica na própria mina (BARATA e DALMOLIN, 2002). O segundo rejeito que é gerado das etapas: da centrifugação, onde ocorre a remoção das partículas maiores que  $2\mu\text{m}$ ; da separação magnética, onde as partículas finas são submetidas a um processo de remoção das impurezas como óxidos de ferro e titânio, que dão uma coloração rósea; do processo de branqueamento químico onde ao adicionadas soluções de sulfato de alumínio isento de ferro com a finalidade de facilitar o processo de filtração; de filtração nesta etapa são formadas as toras sólidas de caulim um elevado teor de umidade são

utilizados filtros tipo prensa ou tipo tambor rotativo, como pode ser visto na Figura 6 (LUZ e CHAVES, 2000).

Uma parte do que é gerado no processo de filtragem vai para a etapa seguinte, que é o processo de secagem, que ocorre em secador tipo “spray-dryer” como se observa na Figura 7 e o que não está dentro dos padrões do processo, volta para a linha de produção novamente para que as suas características sejam melhoradas ou são destinadas para as lagoas de sedimentação das empresas conforme mostra a Figura 8.



a



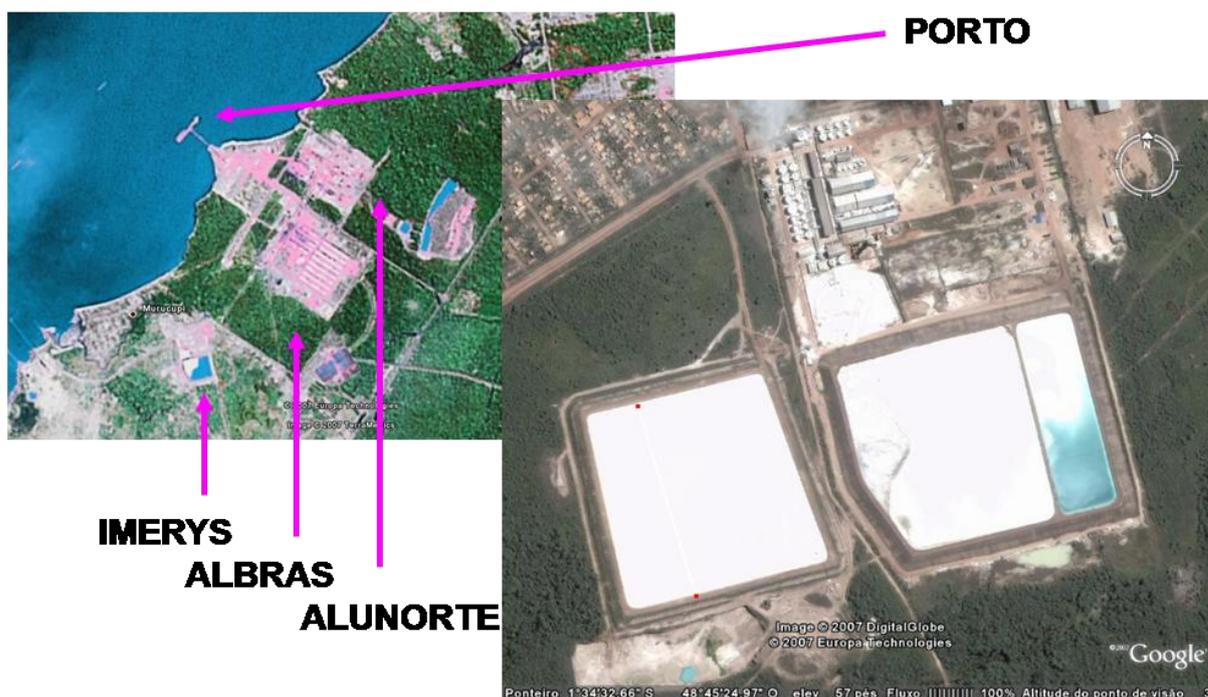
b

**Figura 6:** Imagens dos filtros: filtro tipo tambor rotativo (a) e filtro tipo prensa (b).



SPRAY-DRYER

**Figura 7:** Imagem do “Spray-dryer” utilizado no Processo de Secagem.



**Figura 8:** Vista aérea da Imerys Rio Capim Caulim, Vila do Conde – Barcarena – PA.

Fonte: Imagem do Google Earth, acessado em 21/01/2008

Para a indústria papeleira, esse rejeito não possui as características químicas, físicas e mineralogias apropriadas para o processo industrial da empresa, porém esse rejeito constitui-se essencialmente do argilomineral caulinita de fórmula química ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), tornando-se uma excelente fonte de sílica e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ) que proporciona a relação necessária de Al:Si de 1:1, para a obtenção da estrutura cristalina zeolítica (SANTANA et.al., 2008).

### 3.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são bastante utilizadas nas tecnologias de processos de adsorção, nos processos catalíticos e em aplicações de troca iônica nos mais diversos processos químicos industriais. A evolução desses materiais, seja na qualidade ou no surgimento de novas propriedades, influencia nos tipos de produtos e nos tipos de processos a serem adotados.

### 3.3.1 Aspecto Histórico

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756, com a descoberta da stilbita pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Cronsted. O termo zeólita significa pedra que ferve é de origem grega ZÉO (ferve) e LÍTHOS (pedra), esse termo foi atribuído devido à constatação que quando eram aquecidas elas pareciam ferver. (LUZ, 1994).

Em 1845 foi descoberta a retenção de sais de amônia em alguns tipos de solos, essa propriedade foi constatada por Breck, que atribuiu aos silicatos hidratados de alumínio do solo, sponsabilidade pela troca iônica. A capacidade de adsorção das zeólitas foi identificada pela primeira vez por Wegel e Steinholf, em 1925, ao constatarem que a zeólita cahbazita absorvia seletivamente as moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, fenômeno esse que geraria em 1932 a denominação de peneira molecular por McBain. (LUZ, 1994).

A realização da primeira síntese de zeólita ocorreu em 1862, realizada por St Clair Deville, que obteve a levinita a partir de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio, em tubo de vidro a 170°C. No entanto, só houve a caracterização por difração de Raios-X em 1951, quando Barrer sintetizou pela primeira vez a analcina (LUZ, 1994).

### 3.3.2 Estrutura zeolítica

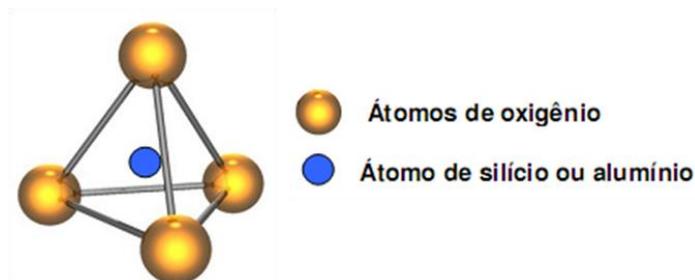
Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, com arranjo estrutural que apresenta cavidade e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (BRECK, 1974).

Uma definição mais atual, defendida pelo Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Comissão on New Minerals and Mineral Names (COOMBS et al., 1997), fala que zeólita extrapola o universo dos tectossilicatos e a considera, como toda substância cristalina, com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados (MONTE e RESENDE, 2005).

Os elementos estruturais que compõem a estrutura zeolítica são os tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio comuns originando assim uma estrutura microporosa (BRECK, 1974).

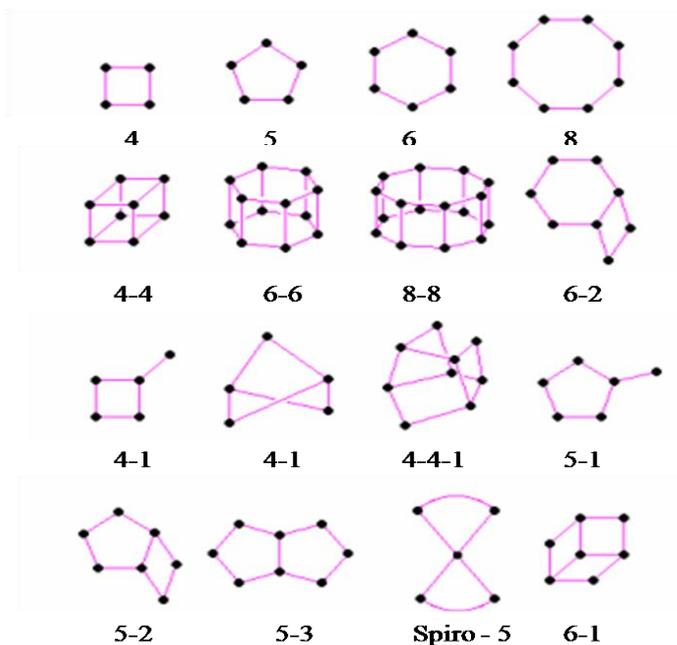
A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada área específica em relação à sua superfície externa, permitindo a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo, sendo importante ressaltar que essa transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica. (AGUIAR e NOVAES, 2002).

A estrutura básica das zeólitas apresenta os átomos de Si ou Al no centro do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio, conforme mostra a Figura 9, ilustrando a unidade formadora das zeólitas com os átomos de Si ou Al encontrando-se no centro do tetraedro formado.



**Figura 9:** Unidade formadora da zeólita - Tetraedro de Si ou Al (IZIDORO, 2008)

Segundo Luz (1994) esses tetraedros formam a unidade primária da construção da zeólita que, unidos pelo compartilhamento de oxigênio, formam as unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit - SBU) contendo até 16T – átomos (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) ocorrendo a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros, como mostra a Figura 10.



**Figura 10:** Unidade de construção secundária (LUZ, 1994)

Breck (1974) classificou as zeólitas em sete grupos, levando-se em conta esse tipo de estrutura, mostrada na Tabela 3.

**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

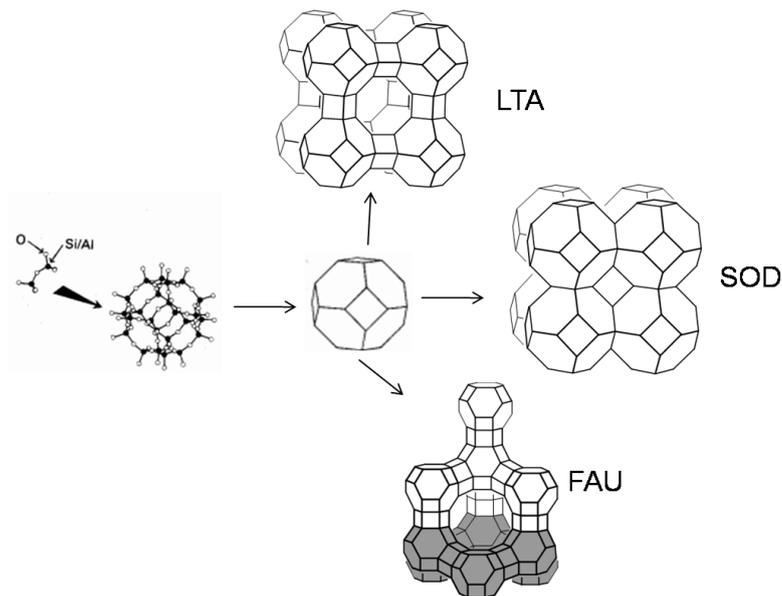
Fonte: Luz, 1994

As estruturas feitas de Si e O seriam neutras, pois cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros, no entanto, as zeólitas apresentam substituição parcial do

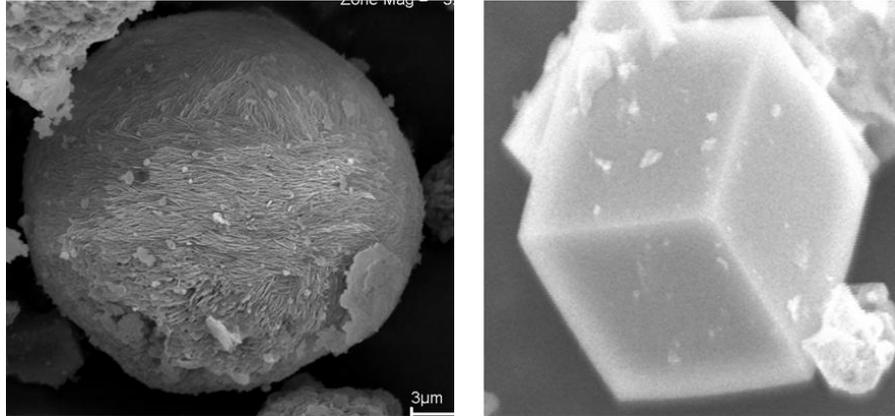
$\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . O átomo de alumínio está acomodando quatro elétrons dos quatro átomos de oxigênio, com isso apresenta uma carga negativa, a carga negativa na estrutura é balanceada por cargas positivas de cátions nos canais. As maneiras como os tetraedros se unem gera a variedade de zeólitas, associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e ao tipo de íon presente nos poros (IZIDORO, 2008).

As etapas de formação de uma estrutura zeolítica, onde os arranjos tetraédricos unem-se pelos átomos de oxigênio formando as unidades secundárias, que em seguida, formam estruturas contendo canais e cavidades de dimensões moleculares caracterizando assim as zeólitas, estão ilustradas na Figura 11 e na Figura 12 onde se tem algumas imagens geradas por Microscopia Eletrônica de Varredura de zeólitas.

Cada zeólita é caracterizada por uma rígida estrutura cristalina aniônica, a qual gera um campo elétrico particular. Vários cátions interagem diferentemente com várias estruturas zeolíticas e seus campos elétricos associados. Esta consideração explica porque zeólitas mostram diferentes afinidades por cátions (ZAMBON, 2003).



**Figura 11:** Formação das estruturas do tipo A (LTA), Sodalita (SOD) e Faujasita (FAU) (CEJKA, et al., 2007).



**Figura 12:** Imagens Microscópicas de Zeólitas Sodalita e Zeólita A (SANTANA et al. , 2008)

A fórmula empírica da zeólita pode ser representada da seguinte maneira (BRECK,1974).



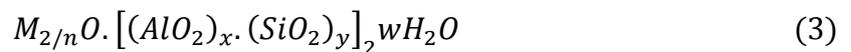
Onde:

$M \rightarrow$  É um cátion

$n \rightarrow$  É a valência do cátion

$x$  e  $y \rightarrow$  Representam o número de moléculas de óxido de silício e de água respectivamente.

Segundo Breck (1974) a melhor fórmula estrutural para zeólita que expressa à cristalografia de célula unitária é:

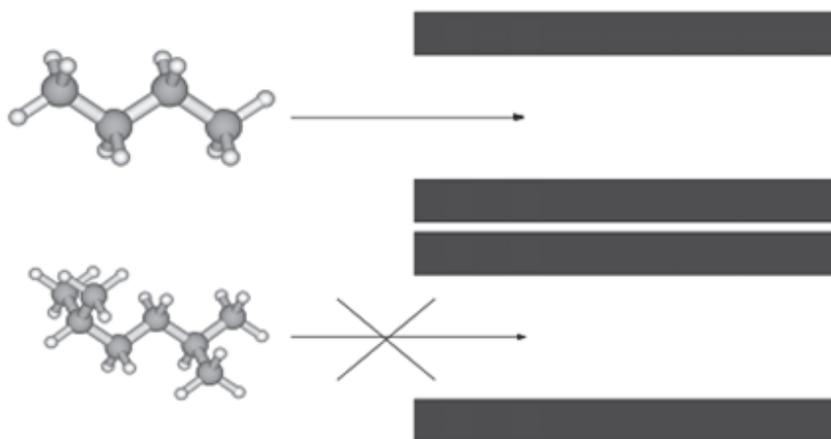


Onde:

$w \rightarrow$  É o número de moléculas de água.

$n \rightarrow$  É a valência do cátion

A natureza microporosa das zeólitas permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho, do que a abertura dos poros, como pode ser observada na Figura 13.



**Figura 13:** Princípio básico de uma peneira molecular (BRAGA e MORGON, 2007)

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas usando um código de três letras, baseando-se somente em sua estrutura, não levando em conta sua composição química e classificando os microporos das zeólitas conforme o tamanho: poros pequenos ( $<4\text{Å}$ ), médios ( $4\text{-}6\text{ Å}$ ), grandes ( $6\text{ a }8\text{ Å}$ ) ou supergrandes ( $>8\text{ Å}$ ). Peneiras moleculares com poros maiores que  $20\text{ Å}$ , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA & SCHUCHARDT, 2001). Esta classificação é mostrada na Tabela 4

### 3.3.3 Tipos de zeólitas

As zeólitas podem ser encontradas na natureza ou sintetizadas em laboratórios. As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (LUZ, 1994).

As zeólitas sintéticas são obtidas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura ( $25\text{ a }300\text{ °C}$ ) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (gel de síntese, aluminossilicatos ou metacaulim) e as condições operacionais é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1994).

**Tabela 4:** Classificação das zeólitas

Tamanho do microporo	Diâmetro do Poro em (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade	Maior molécula adsorvida
<b>Pequeno</b>	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
<b>Médio</b>	5,3 X 5,6	TS-1, ZSM	MFI	3	Cicloexano
	3,9 X 6,3	AIPO	AEL	1	Cicloexano
	5,5 X 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
	7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamina
<b>Grande</b>	~6 X ~7	Zeólita B	BEA	3	-
	7,9 X 8,7	AIP-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	Trisopropilbenzeno
	13,2 X 4,0	Cloverita	CLO	3	-
<b>Mesoporosa</b>	15 X 100	MCM-41		1	-

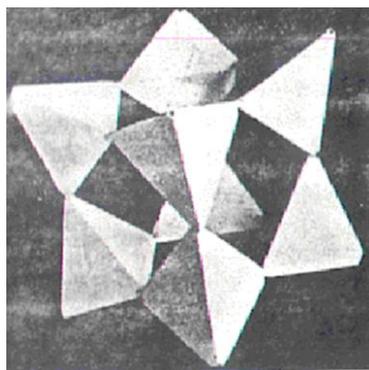
Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

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

### 3.3.4 Zeólita tipo A.

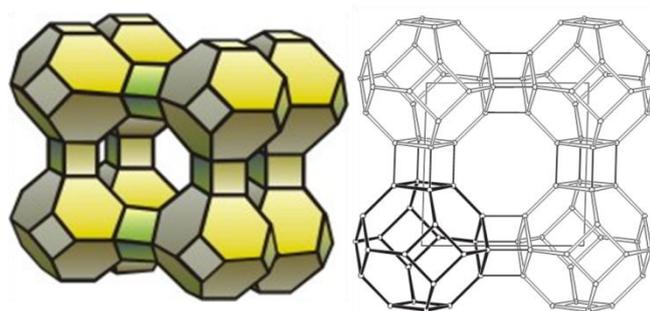
A zeólita tipo A foi obtida e caracterizada por D. W. Breck em 1956, vários trabalhos recentes se basearam nessa pesquisa, como MAIA (2007) e SANTANA et al., (2008). Sua estrutura de aluminossilicato pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros, um deles é um arranjo simples de oito tetraedros definido como D4R (anel duplo de 4 tetraedros) por Meier (1968), o outro é um octaedro truncado de 24 tetraedros ou cavidade  $\beta$  (RIBEIRO. et. al., 1984)

A rede da zeólita A é gerada colocando-se as unidades cúbicas D4R ( $Al_4Si_4O_{16}$ ) nos centros das arestas que tem dimensão  $12.3 \text{ \AA}$ . Este arranjo produz unidades de octaedros truncado centrado nos vértices do cubo, como mostra a Figura 14(BRECK, 1974).



**Figura 14:** Unidade cúbica de 8 tetraedros como encontrada na estrutura da zeólita A (BRECK, 1974).

Cada vértice é ocupado por um octaedro truncado envolvendo uma cavidade (cavidade  $\beta$ ) com um diâmetro livre de 6,6 Å. O centro da célula unitária é uma grande cavidade (cavidade  $\alpha$ ) que tem diâmetro livre de 11,4 Å. A Figura 15 mostra a estrutura da zeólita A.



**Figura 15:** Arranjo de octaedros truncados na formação da zeólita A. As ligações são feitas pelas unidades D4R (KONINGSVELD, 2007).

Normalmente a zeólita A é sintetizada na forma NaA ou seja, o cátion presente é  $\text{Na}^+$ . Outras formas catiônicas são produzidas por troca de íons em solução aquosa (BRECK, 1974), as formas mais comuns são K-A, Na-A e Ca-A, denominadas comercialmente de zeólitas 3A, 4A e 5A respectivamente.

A zeólita A com o cátion de sódio, simbolizada como NaA tem como fórmula química  $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$  (AGUADO, et al 2008), pois segundo Breck (1974) a célula unitária da zeólita A contém 24 tetraédros, sendo  $12\text{AlO}_4$  e  $12\text{SiO}_4$  e, quando totalmente hidratada, há 27 moléculas de água.

Segundo Maia (2007), ocorre à formação de zeólita A no Processo Bayer, como resíduo, junto com a lama vermelha, depois da digestão da bauxita com uma solução

concentrada de hidróxido de sódio. É a primeira fase zeolítica formada, vindo depois a sodalita e logo em seguida a cancrinita.

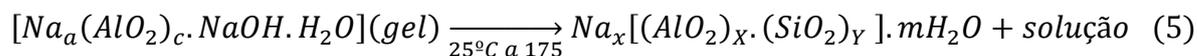
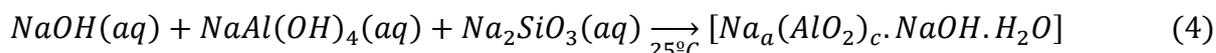
As estruturas dos materiais cristalinos, como a zeólita A, são determinadas pelo método de difração de raios-X. Os cristais possuem planos internos correspondendo a uma reflexão no difratograma, sendo assim identificados pelos seus índices de Miller, a posição da reflexão é determinada pelas dimensões de cada célula unitária e a sua intensidade depende do arranjo atômico do material.

### 3.3.5 Processo de síntese

Segundo Luz (1994), existem dois processos básicos para a obtenção da zeólita: um que pode ser pela formação e cristalização a partir de um gel de aluminosilicato e o outro a partir de caulim calcinado.

A cristalização a partir um gel de aluminosilicato (mistura reacional) é realizada em um sistema hidrotérmico fechado a uma temperatura que varia em torno de 175°C, em alguns casos é elevada para 300°C. A pressão é geralmente a pressão autógena aproximadamente equivalente à pressão de vapor saturado de água na temperatura correspondente. O tempo requerido para cristalização varia de poucas horas a vários dias (BRECK, 1974).

A preparação do gel e a cristalização estão representadas esquematicamente abaixo, utilizando o Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O como exemplo (BRECK, 1974).

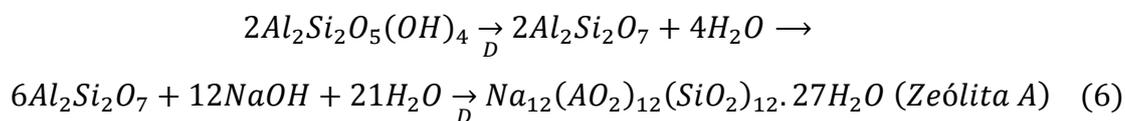


Zeólita

Luz (1994) acrescenta que os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são: temperatura, tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura reacional e tipo de cátion presente.

No segundo processo onde se utiliza o caulim calcinado para obtenção da zeólita, ocorre primeiramente a desidratação do caulim através da calcinação em torno de 500 a

600°C. A formação das zeólitas ocorre sem aglutinante, onde o pré-formado é convertido pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C. As reações que formam a Zeólita A são as seguintes (LUZ, 1994):



### 3.3.6 Propriedades gerais das zeólitas

#### 3.3.6.1 Capacidade de troca Iônica em zeólitas

A capacidade de troca catiônica é a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver ou trocar, essa importante propriedade é resultado do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina, devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas áreas das partículas e à interação de íons  $H_3O^+$  com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais (AGUIAR e NOVAES, 2002).

A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação entre os elementos Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca.

A zeólita possui uma grande capacidade de troca catiônica e isso se deve ao desequilíbrio de cargas em sua estrutura, que atrai o cátion mais próximo de maneira a manter a neutralidade da estrutura formada (MENDONÇA, 2005).

Devido a essa capacidade de troca iônica, as zeólitas têm sido amplamente utilizadas no tratamento de efluentes industriais e domésticos, água de abastecimento, água subterrânea, drenagem ácida de minerações e solos contaminados, cabe também ressaltar seu uso na indústria da construção civil (SHINZATO, 2007).

O resultado final da capacidade de troca em zeólitas, depende da composição química, a elevada capacidade de troca é observada em zeólitas de baixa razão sílica/alumina

(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (BRECK, 1974). A Tabela 5 abaixo exibe a capacidade de troca em diferentes zeólitas.

**Tabela 5:** Capacidade de Troca de diferentes Zeólitas.

Zeólita	Miliequivalente/g Anídrico			Miliequivalente/g Hidratado	
	Si/Al	Pó	Granulo com quase 20% de aglutinante	Pó	Granulo com quase 20% de aglutinante
<i>Chabazita</i>	2	5		3,9	
<i>Mordenita2</i>	5	2,6		2,3	
<i>Erionite</i>	3	3,8		3,1	
<i>Clinoptilolite</i>	4,5	2,6		2,2	
<i>Zeólita A</i>	1	7,0	5,6	5,5	4,4
<i>Zeólita X</i>	1,25	6,4	5,1	4,7	3,8
<i>Zeólita Y</i>	2,0	5,0	4,0	3,7	3,0
<i>Zeólita T</i>	3,5	3,4		2,8	

Fonte: Breck, 1974

### 3.3.6.2 Capacidade de adsorção em zeólitas

A capacidade de adsorção depende do diâmetro e do volume de seus poros, sua estrutura microporosa é originada dos seus tetraedros de silício e alumínio. A elevada eficiência está relacionada com a grande superfície interna que se deve à sua estrutura cristalina ser espaçosa (MENDOÇA, 2005).

A uniformidade no tamanho de seus poros em função do seu alto grau de cristalinidade faz com que as zeólitas se tornem mais seletivas quando comparadas com outros materiais adsorventes disponíveis, como alumina, carvão ativo e sílica gel, que possuem estruturas instáveis e poros com diâmetros variáveis de pequenos (20-30Å) a grandes (500-1500 Å) (MENDOÇA, 2005).

A vantagem de se usar as zeólitas, peneiras moleculares como também são conhecidas, é que podem ser produzidas com dimensões definidas para determinadas aplicações, por exemplo, na indústria petrolífera onde elas suportam condições excessivas de conspurcação

podendo produzir dimensões que admitem os hidrocarbonetos reagentes, mas excluirá os polímeros que causam impurezas (RICHARDSON e COULSON, 1985).

A capacidade de adsorção varia de acordo com os adsorventes. Os materiais que freqüentemente são utilizados como adsorventes em instalações industriais são carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e algumas argilas. A Tabela 6 a seguir, mostra a capacidade de adsorção de íons metálicos em alguns materiais adsorvedores industrialmente (ORTIZ, 2000).

**Tabela 6:** Capacidade de adsorção de íons metálicos (em mg g<sup>-1</sup>) por alguns materiais adsorvedores industriais.

<b>Materiais Adsorvedores</b>	<b>Capacidade de Adsorção q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Carvão ativado</b>	500-950
<b>Sílica gel</b>	300
<b>Alumina ativada</b>	235
<b>Argilas</b>	130-250
<b>Zeólitas</b>	300-500

Fonte: Ortiz, 2000.

A adsorção de metais por superfícies minerais é um processo reconhecidamente importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos (GUERRA E AIROLDI et al, 2008).

### 3.3.6.3 Utilização de zeólitas em catálise.

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.

Segundo Rabo (1974), na catálise seletiva, a reação de seletividade 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.

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 (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

### 3.4 METAIS TÓXICOS

A literatura cita que alguns dos metais são considerados essenciais, esses quando em quantidades adequadas, podem ser considerados macro ou micronutrientes, como exemplo tem-se: o ferro (Fe), o manganês (Mn) e outros (ORTIZ, 2000).

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

As atividades industriais, aplicação de fertilizantes e deposição inadequada de resíduos levam um importante acréscimo de metais pesados e outros contaminantes em solos, por carregamento superficial ou percolação, estes metais podem contaminar águas superficiais ou subterrâneas (GUERRA *et al*, 2008).

Em geral, metais tóxicos estão presentes em quantidades diminutas no meio aquático por ação de fenômenos naturais, mas podem ser despejados em quantidades significativas por atividades industriais, agrícolas e de mineração (BRAGA *et. al.*, 2005).

Os metais pesados são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente como solutos ou particulados e podem alcançar elevadas concentrações, especialmente próximas ao lançamento (NEVES, 2001).

Os metais tóxicos podem ocorrer no meio aquático sob diversas formas, na forma iônica ou na forma de complexos solúveis ou inorgânicos, formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas, ficando retida no sedimento ou incorporada à

biota. Essas formas de ocorrência dependem do pH, da força iônica, da temperatura, presença de ligantes disponíveis, velocidade de correnteza e atividade biológica (IZIDORO, 2008).

A toxicidade de uma dada concentração de um metal pesado presente em um curso de água natural depende, do pH e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que as interações como complexação e adsorção, podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2002).

Quando em concentrações elevadas nos corpos d'água, os metais tóxicos, podem ser ingeridos e bioacumulados por organismos aquáticos, podendo ser inseridos na cadeia alimentar e chegar ao homem, trazendo efeitos adversos à sua saúde, causando prejuízos aos sistemas aquáticos naturais ou aos sistemas de tratamento biológicos de esgoto (IZIDORO, 2008).

A legislação brasileira estipula parâmetros, para os metais, de classificação de águas naturais e de emissões de esgoto. Os padrões de concentração de metais considerados tóxicos para classificação de águas naturais, assim como para o lançamento de efluentes, são determinados pela legislação ambiental vigente no país de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução nº 357 (BRASIL, 2005), o Ministério da Saúde, através da portaria nº 518 de 2004 (BRASIL, 2004), também estabelece valores máximos permitidos de metais para água de consumo humano e seu padrão de potabilidade.

As formas em que os metais se encontram em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional (PERGHER *et. al.*, 2005).

Dentre vários métodos de tratamento de contaminantes como precipitação e troca iônica, a adsorção é um dos mais empregados para a remoção de metais pesados (GUERRA *et. al.*, 2008).

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo, aluminossilicatos, os quais apresentam baixos custos e alta disponibilidade (PERGHER *et. al.*, 2005).

A aplicação de zeólitas para a remoção de metais será de baixo custo, se a zeólita for natural ou sintetizada a partir de resíduos ou matéria-prima natural, e, além disso, ela pode ser regenerada, o metal pode ser recuperado, a estrutura zeolítica confere seletividade por tamanho, forma e carga e ainda pode possuir uma estabilidade térmica e resistência à radiação (PERGHER *et. al.*, 2005).

### 3.4 1 Cobre

O cobre se apresenta na forma de íons  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e é encontrado na natureza principalmente como óxidos e carbonatos e no estado metálico (NEVES, 2001).

O principal mineral-minério do cobre é a calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , mas outros minérios também são utilizados para a extração de cobre, como os sulfetos  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$ , e o carbonato básico  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (malaquita). Este metal possui elevada condutividade e apresenta inércia química, por isso é utilizado na indústria elétrica e em dutos de água. Existem vários tipos de ligas de cobre, incluindo o latão (Cu/Zn com até 40% de Zn), outras como (55 a 65% de Cu, 10 a 18% de Ni e 17 a 27% de Zn), e o bronze de fosfarado (Cu com 1,25 a 10% de Sn e 0,35% de P) (ORTIZ, 2000).

O teor mínimo de cobre do minério de valor comercial é variável, dependendo de muitos fatores. É explorado em depósitos contendo até 1%. O minério é submetido a processos de concentração e fusão ou lixiviação (NEVES, 2001).

O cobre é um metal importante também na agricultura, pois é utilizado no combate aos fungos em plantações como de batata e uva. Esse combate é feito através de compostos de cobre, como o produto chamado de “Bordeaux” que é composto por hidróxido de cobre, obtido a partir de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Outro é o inseticida “verde Paris” que é feito de óxido arsenioso, acetato de cobre e ácido acético (ORTIZ, 2000).

As principais fontes de contaminação por cobre são as águas residuárias, os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre e a descarga de linhas de vapor e de esgoto. As leis de controle ambiental estão cada vez mais rigorosas, com isso têm determinado valores limites para o lançamento de efluentes, sendo esses limites determinados pelo CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) através de resoluções e portarias.

## 3.5 ADSORÇÃO

### 3.5.1 Considerações gerais

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

O processo de adsorção consiste na retenção de um material adsorvido, que é chamado adsorbato, que pode estar na forma líquida ou gasosa, em uma superfície microporosa denominada de adsorvente (IZIDORO, 2008).

Termodinamicamente explica-se a adsorção pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que dessa forma passa a apresentar insaturação (CASTELLAN, 1978).

Tais forças podem ser físicas ou químicas; físicas, conhecidas por forças de Van der Waals, por serem as mesmas forças que dão origem à constante da equação de Van der Waals, e químicas quando são envolvidas ligações eletrostáticas ou partilha de elétrons (COULSON e RICHARDSON, 1979).

Quando a superfície limpa do sólido for exposta a uma mistura de gases, a concentração deles, ou de um deles, sobre a superfície do sólido, será muito maior do que no centro da massa gasosa. Esta concentração preferencial de moléculas sobre a superfície é chamada de adsorção (CIOLA, 1981).

Embora os primeiros relatos da utilização de um processo de adsorção se refiram a sistemas líquido-sólido (Freundlich, 1926), a teoria foi quase toda desenvolvida a partir de sistemas gás-sólido. Isto é perfeitamente explicável, visto que os sistemas gasosos são mais facilmente analisáveis (Coulson e Richardson, 1979).

Vários fatores interferem no processo de adsorção, como a estrutura molecular e a natureza do adsorvente, diâmetro do adsorbato, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura (IZIDORO, 2008).

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. O diâmetro interfere na facilidade em que o material tem em difundir-se para o interior do sólido adsorvedor, com diâmetros menores a adsorção será realizada em uma maior escala.

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isso, diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.

Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH, favorecem a adsorção de bases orgânicas.

A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que em geral, é um processo exotérmico onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido, baixas temperaturas são favoráveis à adsorção, embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outro fatores (MEZZARI, 2002).

De um modo geral, os seguintes parâmetros devem ser considerados: tipos de adsorventes, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982).

A adsorção pode ocorrer com formação de uma única camada molecular: adsorção unimolecular ou monomolecular; ou com a formação de duas ou mais camadas: adsorção multimolecular (PENA, 2000).

A velocidade de difusão nos poros de um adsorvente é muito mais lenta que em sua superfície, por conseguinte, em um processo de adsorção, num primeiro estágio ocorrerá a adsorção na superfície, e somente em um segundo estágio é que ela migrará para os poros (PENA, 2000).

Existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção por adsorventes microporosos, são eles: a) transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente; b) movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios mais superficiais; c) migração de moléculas do adsorbato para os poros mais internos do adsorvente; e d) interação de moléculas do adsorbato com sítios disponíveis no interior do adsorvente, nos poros e/ou capilares (PENA, 2000).

### **3.5.2 Tipos de adsorção.**

Dependendo da forma das moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, levando-se em conta também as forças que atuam na superfície podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física e a adsorção química (CIOLA, 1981).

### 3.5.2.1 Adsorção física

A adsorção física ou fisissorção é causada por interações moleculares que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos; ela é obtida pela atração superficial que envolve o fenômeno da condensação ou o de atração por forças de Van der Waals. Nesse processo, as forças entre o sólido e a primeira camada adsorvida ou entre a primeira e a segunda camada adsorvidas não são muito diferentes (COULSON e RICHARDSON, 1979).

Esse tipo de adsorção é reversível, quando denomina de dessorção, que é uma etapa importante, pois permite a recuperação dos adsorventes, propiciando assim sua reutilização no processo. Neste processo ocorre um decréscimo na energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), em conjunto com a liberação de energia, caracterizando um processo exotérmico, (ZAMBON, 2003). A equação mostra o processo exotérmico, visto que a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) do sistema também diminui (PENA 2000).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (8)$$

Neste tipo de adsorção há deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (formação de multicamadas) e as energias liberadas apresentam um calor de adsorção na faixa de 2 a 6 KJ mol<sup>-1</sup>, atingindo rapidamente o equilíbrio.

Por não apresentar nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas, a adsorção física tem caráter não específico e pode ocorrer para diferentes adsorbatos (ORTIZ, 2000).

### 3.5.2.1 Adsorção química

Na adsorção química ou quimissorção, as espécies envolvidas sofrem alterações químicas, pois ocorre a efetiva troca de elétron entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de uma monocamada sobre a superfície sólida. Na quimissorção não pode se originar mais de uma camada de moléculas de adsorbato, porém nada impede a formação de camadas adicionais de moléculas fisicamente adsorvidas (COULSON e RICHARDSON, 1979).

As ligações geradas pela quimissorção são normalmente mais fortes do que as que resultam das forças físicas de atração. Esse processo é praticamente irreversível, devido à alteração da natureza do adsorbato.

Os materiais adsorventes, por sua vez, são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (ORTIZ, 2000).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial, o que implica uma estrutura altamente porosa.

### 3.5.3 Aplicação da adsorção em fase líquida

Nos processos envolvendo sistemas líquido-sólido, dois modos de aplicação do adsorvente podem ser utilizados. O primeiro é a percolação, na qual o adsorvente granular é mantido na forma de um leito fixo poroso, através do qual a fase líquida que está sendo tratada, passa de forma ascendente ou descendente (PENA, 2000).

O segundo método é a filtração de contato que consiste em dispersar o adsorvente finamente dividido na solução a tratar, promovendo simultaneamente uma agitação intensa da suspensão. Passado o tempo de contato, realiza-se uma filtração para separar a fase líquida do adsorvente (GOMIDE, 1988).

As principais aplicações da adsorção em fase líquida são: clarificação, desodorização e retirada de graxas de frações do petróleo; clarificação, desodorização e retirada de gosto de água para fornecimento urbano; clarificação de óleos vegetais e animais; clarificação de bebidas e fármacos; recuperação de vitaminas e outros produtos em misturas fermentadas; purificação de efluentes no controle da poluição da água; remoção de sais e resíduos minerais. A adsorção em fase líquida tem, também, aplicação na recuperação de produtos de reação de difícil separação por destilação ou cristalização (PENA, 2000).

A adsorção em uma solução diluída é a extensão de adsorção de um soluto em solução binária diluída podendo se determinar tratando um volume  $V$  da solução em relação à massa  $m$  de adsorvente. A concentração da solução é reduzida de  $C_0$  para  $C_e$ . Desprezando variações de volume, a adsorção aparente ou relativa do soluto ( $q_e$ ) poderá ser determinada pela equação 9 (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (9)$$

### 3.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Para se estimar a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente, é necessário ter informações do equilíbrio de adsorção.

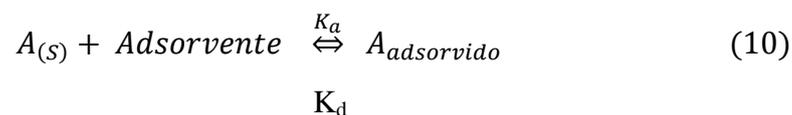
Segundo Coulson e Richardson (1979) o equilíbrio pode ser representado graficamente, mantendo a concentração no fluido constante (isóbaras de adsorção), a concentração na superfície do sólido constante (isólogas de adsorção), ou a temperatura constante (isoterma de adsorção), esta última é a forma mais empregada.

Quando um adsorvente entra em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio de adsorção acontece depois de um determinado tempo. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da fase fluida a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção (MEZZARI, 2002).

Segundo Ortiz (2000) o processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando, por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida, não é observada variação na concentração da espécie presente em solução.

A isoterma de adsorção é a principal forma de estudar a capacidade de remoção de metais por diferentes sólidos adsorventes (ZAMBON, 2003).

Em geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea em concentrações suficientemente baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, onde a inclinação limite na região de baixa concentração é chamada de constante da lei de Henry (K) ou constante de equilíbrio termodinâmico, mostrado na Equação 10 abaixo.



$$K = \frac{K_a}{K_d}$$

Onde:

$A_{(S)}$  = adsorbato na solução

$A_{\text{Adsorvido}}$  = adsorbato no interior do sólido adsorvente

$K_a$  = constante de velocidade de adsorção

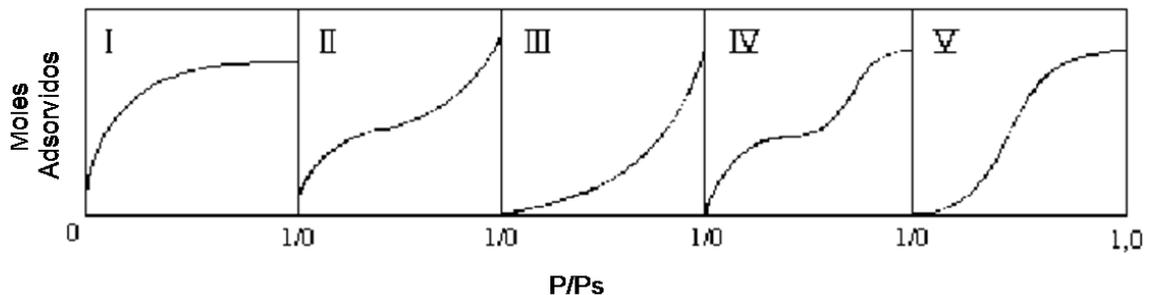
$K_d$  = constante de velocidade de dessorção

O modelo desenvolvido por Henry, considera sistemas ideais de adsorção sólidos - gás.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Os dados obtidos pelas isotermas podem ser utilizados para projetar e definir condições de operação de equipamentos industriais que se baseiam no princípio da adsorção.

As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura e são representadas através de gráficos.

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos que foram classificadas segundo BRUNAUER et al (1938), freqüentemente chamada de classificação de BET (MEZZARI, 2002) conforme ilustra a Figura 16 a seguir.



**Figura 16:** Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al (1938)(MEZZARI, 2002).

Onde:

$P/P_s = P/P_0$  = pressão relativa

Moles Adsorvidos = [gmol/  $g_{\text{adsorvente}}$ ]

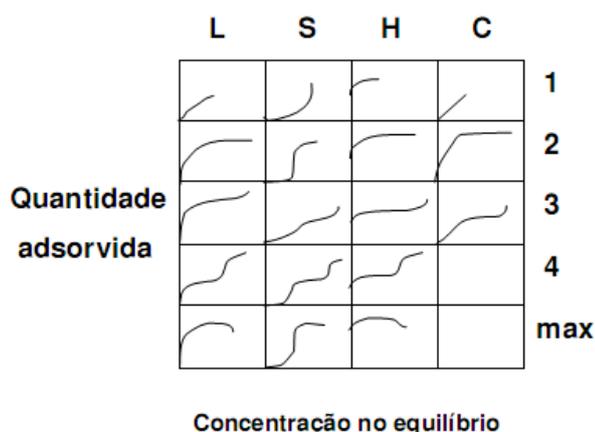
As isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa de quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido

As isotermas típicas para sólidos microporosos, nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são representadas normalmente pelo gráfico do tipo I, para estes tipos de adsorventes existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. As isotermas do tipo II e III são normalmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros, nestes sistemas existe um contínuo aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para uma condensação capilar (RUTHVEN, 1984).

A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro (mesoporos de 2 a 50 nm e macroporos > 50 nm). Na isoterma do tipo V é observado um grande efeito de atração intermolecular (RUTHVEN, 1984).

A classificação qualitativa das isotermas dos sistemas líquido/sólido, segundo Giles et al (1960), de acordo com as formas que adquirem é mostrado na Figura 17.



**Figura 17:** Classificação das isotermas de adsorção (GILES et al, 1960).

Deste modo, as isotermas foram divididas em quatro classes principais que usam o termo S (Spherical – esférica), L (Langmuir), H (High affinity – alta afinidade) e C (Constant partition – partição constante). As classes são divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 ou Max, de acordo com a presença de patamares, aclives, pontos de inflexão, pontos de máximo ou mínimo (IZIDORO, 2008).

As isotermas podem ser linearizadas e aplicadas a modelos matemáticos para fornecer informações sobre o processo de adsorção, como exemplo as isotermas de Henry, Langmuir, Freundlich, BET e Radke-Prausnitz (PERUZZO, 2003).

As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (FAUST e ALY, 1987) e são os modelos mais utilizados para descrever os mecanismos por zeólitas (IZIDORO, 2008)

### 3.7 MODELOS MATEMÁTICOS

A classificação das isotermas é útil pela sua forma, porém para efeito de cálculo se torna melhor que dados obtidos sejam expressos na forma de uma equação, a qual seja capaz de descrever não só a forma da Isoterma, mas também os mecanismos envolvidos no processo de adsorção como também ser possível conhecer algo sobre a estrutura do adsorvente (COULSON e RICHARDSON, 1979). Dessa maneira, os modelos de Langmuir, BET e Freundlich são as isotermas mais utilizadas na modelagem de adsorção, por isso serão mostrados com mais detalhes neste trabalho.

#### 3.7.1 Modelo da isoterma de Langmuir.

O modelo de Langmuir, considera que a adsorção ocorre em superfície homogênea, com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular e que as moléculas não sofrem interação com o meio entre si.

A primeira dedução do modelo teve base cinética, com as seguintes suposições: quando moléculas são adsorvidas, aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; cada sítio tem a mesma atividade para adsorção e pode acomodar apenas uma molécula; não ocorre interação entre moléculas adsorvidas, por isso, só é possível a formação de uma camada molecular. Todas as moléculas são adsorvidas por um mesmo mecanismo (PENA, 2000).

As diferenças de concentração das espécies que estão sendo adsorvidas e a concentração de íons metálicos presentes em solução no sistema, na condição de equilíbrio, permitem a obtenção da isoterma de Langmuir. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando, por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida, não é observada variação na concentração das espécies presentes em solução (ORTIZ, 2000).

A monocamada pode apresentar cargas residuais que podem dar origem à ligação de caráter fraco, semelhantes a interações entre dipolos como as de van der Waals, dando origem a multicamadas adsorvidas. Este comportamento é observado em sistemas perto do ponto de saturação, sistemas a baixa temperatura e pressão. De um modo geral, a adsorção de líquidos e de gases ocorrerá em monocamada em sistemas de adsorção, a temperatura e pressão ambiente (PETRONI, 1999).

O modelo de adsorção de Langmuir foi desenvolvido, assumindo que o adsorvedor possui um número limitado de posições disponíveis na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados.

As curvas isotermas são obtidas considerando a completa formação da monocamada e a massa de metal removida da solução pela massa de adsorvedor utilizada ( $q_e$ , mg do adsorbato/g do adsorvente) em comparação com a concentração de equilíbrio ( $C_e$ , mg de adsorbato /L da solução) do metal em solução após, a completa formação da monocamada (ORTIZ, 2000).

A equação de Langmuir para sistemas líquido-sólido é freqüentemente expressa em termos da massa adsorvida (Giles, 1960), observada na equação 11.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Onde  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), é a constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima da monocamada e  $K_L$  ( $\text{Lmg}^{-1}$ ), a energia de adsorção, parâmetro de afinidade ou constante de Langmuir,  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio.

Um fator que indica se a isoterma é favorável ou desfavorável é  $R_L$ , que é chamado de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação mostrado na tabela 7; corresponde a uma constante adimensional (BRUNO, 2008), que pode ser definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

Onde:  $C_0$  é a concentração inicial do adsorbato (mg/L) e  $K_L$  a constante de Langmuir.

**Tabela 7** : Relação entre o valor de  $R_L$  e processo de adsorção.

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

Fonte: PETRONI, 1999.

### 3.7.2. Modelo da isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich equacionou a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução, em um modelo de características empíricas. Esse modelo considera que o processo de adsorção apresenta distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida, propondo as seguintes equações (BRUNO, 2008):

A expressão de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

A forma Linear da equação de Freundlich é:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

Onde:  $K_F$  [(mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>] é a constante relacionada com a capacidade de adsorção,  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg (adsorbato)/ g (adsorvente),  $n$  reflete a intensidade de adsorção (constante que indica a tendência do soluto em migrar para o sólido) e  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio, expressa em mg(adsorbato)/ L (solução).

A isoterma de Freundlich é obtida com a construção do gráfico ( $q_e$  x  $C_e$ ), o logaritmo pode ser utilizado como artifício de linearização ( $\log q_e$  x  $\log C_e$ ), onde o coeficiente angular obtido corresponde a  $1/n$  e o coeficiente linear a  $\log$  de  $K_F$ .

O valor de  $K_F$  obtido indica a capacidade do material adsorvedor em estudo; o valor de  $n$  deve ser  $>1$  e no intervalo 2 e 10, indica que o processo de adsorção é favorável (HELBY, 1952).

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (FRITI & SCHLÜNDER, 1981).

### 3.7.3. Modelo da isoterma de BET

Este modelo de isoterma é bastante usado na caracterização de área superficial de carvões (RUTHVEN, 1984).

Brunauer, Emmet e Teller (1936) desenvolveram um modelo de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão; nesse estudo, as seguintes considerações foram feitas: a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado para cada camada e, além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação.

A isoterma de BET para sistema líquido-sólido é expressa pela seguinte equação (MAIA, 2007):

$$q = \frac{q_m k C_e}{(1 - C_e)[1 + (K - 1)C_e]} \quad (15)$$

Onde:  $q$  é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente),  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução);  $q_m$  massa de adsorbato no adsorvente, na monocamada (mg adsorbato/g adsorvente);  $k$  constante relacionada à energia de ativação.

## CAPITULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa serão abordados tópicos referentes ao material utilizado na produção e a caracterização da zeólita A, bem como os métodos de análise e equipamentos utilizados. Também será descrito o processo de adsorção utilizado para o íon cobre.

#### 4.1 MATERIAIS PARA A SÍNTESE.

Como precursores para o processo de síntese da zeólita A, utilizou-se neste trabalho os rejeitos de caulins de duas empresas de beneficiamento de caulim para papel do Estado do Pará: Imerys Rio Capim Caulim denominado de (RCI) e Caulim da Amazônia denominado de (RCC), como mostram as Figuras 18 e 19 respectivamente. Na figura 18 a, têm-se o rejeito antes do processo de moagem, feito em moinho de bolas, e na figura 18 b, o rejeito após o processo de moagem.



**Figura 18:** Rejeito de caulim RCI.



**Figura 19:** Rejeito de caulim RCC.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Análise Química de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará; as análises foram feitas no Laboratório de Difração de raios-X e no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura na Faculdade de Geociências, também da Universidade Federal do Pará.

#### **4.1.1 Caracterização dos materiais precursores**

A caracterização do material de partida foi feita por difração de raios-X (DRX), Análise Química, Análise Térmica e Gravimétrica (ATD e TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

##### **4.1.1.1 Difração de raios X**

As análises para identificação mineralógica foram realizados pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raios-x modelo X`PERT PRO MPD, da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), com tubo de raios-x cerâmico de anodo de cobre Cu ( $K\alpha_1$  1,540598 Å), modelo PW3373/00, com foco fino, 2200W, 40Kv e 40mA. O detector utilizado foi o do tipo RTMS X`Celerator.

As aquisições dos dados foram feitas com o software X`Pert Data Collector, versão 2.1a, e com o tratamento dos dados com o software X`Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical que se encontra no Laboratório de Raios-X da Faculdade de Geociências da UFPA.

#### 4.1.1.2 **Análise química.**

As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios-X em disco de vidro para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro seqüencial *Axios Minerals*, tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh de 2,4 kW, PANalytical.

A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+*, também da PANalytical.

Na preparação do disco de vidro foi utilizado 1g da amostra, para 8g do fundente Tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ).

#### 4.1.1.3. **Análise térmica diferencial e termogravimétrica.**

Esta técnica baseia-se na evolução térmica de um determinado material durante a carbonização, acompanhada por meio de curvas termogravimétricas e suas derivadas (TG/DTG). As curvas de decomposição térmica dos materiais foram realizadas no equipamento modelo PL thermal Sciences com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da Stanton Redcroft Ltda, com forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de platina, cadinho de alumina para peso das amostras em torno de 15 mg, trabalhando na faixa de temperatura ambiente até 1000°C, com o crescimento gradual em 10°C/mim.

#### 4.1.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

As análises morfológicas da estrutura cristalina dos materiais foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Varredura – LABMEV da Faculdade de Geociências da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV modelo LEO-1430. As condições de análise para as imagens de elétrons secundários foram: corrente de feixe de elétrons = 90  $\mu$ A, voltagem constante = 10kv, distância de trabalho = 15-12 mm. As amostras foram preparadas com uma fina camada de ouro usando um metalizador Emitech K550.

#### 4.2 MATERIAIS SINTETIZADOS.

A caracterização dos materiais sintetizados foi feita por difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), técnicas descritas no tópico anterior.

#### 4.3 MÉTODO DE SÍNTESE DA ZEÓLITA A

O método de síntese da zeólita adotado neste trabalho constitui-se em um processo hidrotermal, que é a submissão de uma mistura de reagentes em meio aquoso, em condições de temperatura e pressão determinadas.

Para a produção da zeólita A foi necessário promover um pré-tratamento do precursor, RCI e RCC, foi feita uma ativação física, onde inicialmente submeteu-se os materiais à secagem em estufa a 110°C seguido por calcinação realizada em mufla à temperatura de 700°C por um período de duas horas no patamar de queima, para promover a desidroxilação da caulinita, com a liberação de água sob a forma de vapor, obtendo-se assim o metacaulim.

O metacaulim formado após a calcinação foi o material utilizado no processo de síntese de obtenção da zeólita A, como única fonte de sílica e alumina, pois ele possui uma relação de Si/Al de 1:1, a proporção necessária para a obtenção da zeólita A.

A fonte do metal alcalino necessário para a reação de obtenção da zeólita A, foi uma solução de sódio, que foi obtida com 100g de NaOH, completando-se com água destilada em um balão volumétrico de 500 mL, obtendo-se uma solução a 5 M. A quantidade necessária, utilizada em todos os ensaios foi de 18,2 mL.

#### 4.3.1 Processo de síntese.

As sínteses foram realizadas em autoclave de aço inox de forma cilíndrica, com diâmetro de 4,3cm e 7,5cm de profundidade, constituindo-se de uma tampa tipo rosca e junta com teflon para vedação sob pressão. A autoclave utilizada no processo de síntese é mostrada na Figura 20.



**Figura 20:** Autoclave de aço inox utilizada em todos os ensaios de síntese

As relações molares Si /Al e concentração de sódio, empregadas em todos os ensaios realizados para a formação da zeólita A, foram determinadas de acordo com o estabelecido por (MAIA, 2007) que foi a de  $1,26 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : n\text{H}_2\text{O}$ .

Os ensaios para os dois tipos de rejeitos, RCI e RCI, foram programados para que fossem obtidos 10g de zeólita A, para isso utilizou-se 8g de metacaulim e 18,2 mL de solução de NaOH a 5 M e 50 mL de água destilada.

A obtenção da zeólita A foi desenvolvida sob aquecimento em estufa, às temperaturas de 85°C e 110°C, mantendo-se o tempo de aquecimento constante de 24 horas, sendo esses ensaios programados com a finalidade de se verificar a influência da temperatura de aquecimento na formação da fase cristalina, para os dois materiais em estudo e na aplicação das zeólitas obtidas, em ensaios de adsorção do metal cobre em solução.

#### 4.3.2 Lavagem do material sintetizado.

Após o tempo de aquecimento programado, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada imediatamente em um banho de água fria até se atingir a temperatura ambiente.

A lavagem do material obtido nas sínteses ocorreu durante a filtração em papel de filtração lenta, foi lavado com água destilada até o pH estar próximo da neutralidade, em torno de 7 a 8, utilizando-se aproximadamente 2500 mL de água destilada em todos os ensaios. Após a lavagem, a zeólita foi colocada em estufa a 110°C por 24 horas para perder umidade; após a retirada da estufa, o material foi armazenado para posterior análise.

Tais materiais foram caracterizados por difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura, como o material precursor.

#### 4.3.3 Nomenclatura utilizada

A nomenclatura utilizada para os materiais precursores foi de: RCC e RCI para designar o rejeito de caulim da Cadam, região do rio Jarí, e o rejeito da Imerys, região do rio capim, respectivamente.

A nomenclatura utilizada para cada ensaio de síntese está apresentada nas Tabelas 8 e 9. O metacaulim foi denominado de MCC, que corresponde metacaulim Cadam e MCI, que corresponde metacaulim Imerys; seguidos dos dígitos 700 que caracteriza a temperatura e do dígito 2, que corresponde ao tempo. Os materiais sintetizados foram denominados ZI, para zeólita A Imerys e ZC, para zeólita A Cadam; seguido dos dígitos 85 e 110 que caracterizam as temperaturas de 85°C e 110°, mais o dígito 24 que corresponde o tempo de reação em horas.

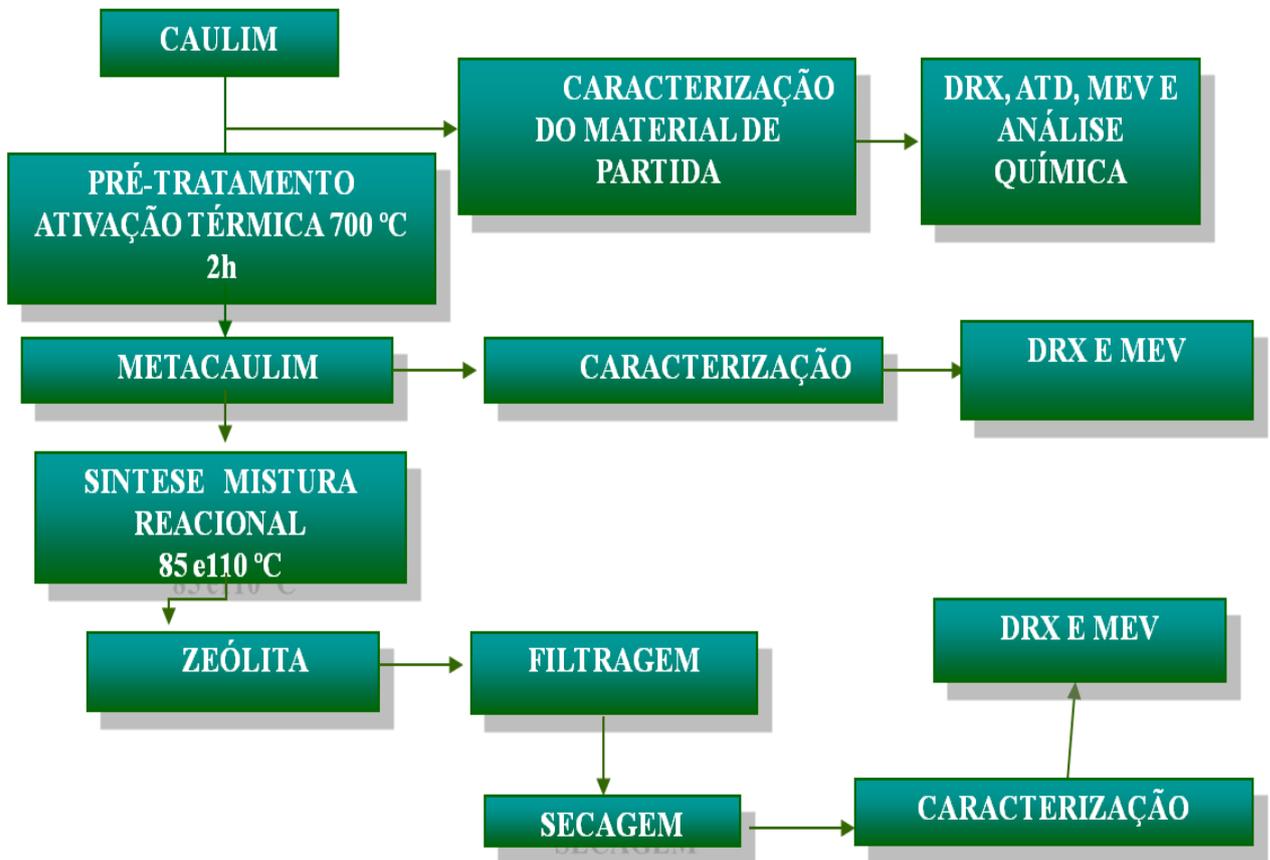
**Tabela 8:** Nomenclatura para o caulim Cadam.

<b>Código</b>	<b>Nome</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h).</b>
MCC7002	META CADAM	700	2
ZC8524	ZEÓLITA CADAM	85	24
ZC11024	ZEÓLITA CADAM	110	24

**Tabela 9:** Nomenclatura para o caulim Imerys.

<b>Código</b>	<b>Nome</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h).</b>
MCI7002	META IMERYS	700	2
ZI8524	ZEÓLITA IMERYS	85	24
ZI11024	METACAU LIM	110	24

O fluxograma que representa as etapas do processo da obtenção da Zeólita A, com as respectivas análises feitas em cada etapa do processo, é apresentado na Figura 21.



**Figura 21:** Fluxograma do processo de síntese da zeólita A.

#### 4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

##### 4.4.1 Desenvolvimento experimental

Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata, utilizando o sistema de batelada. Neles, todas as soluções foram preparadas com água destilada, sendo o pH verificado antes e após contato. O contato do adsorbato-adsorvente ocorreu em beakers de 150 mL, vedados com papel filme. O sistema de contato era mantido sob agitação controlada por meio de uma mesa agitadora modelo Certomat RM, em uma velocidade de 160 rpm e temperatura ambiente de 30°C durante todo o processo.

As concentrações de Cu foram determinadas em um espectrofotômetro de emissão de plasma, Varian, modelo Vista Pro, técnica da emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

#### 4.4.2 Determinação das isothermas de adsorção.

Para descrever o equilíbrio de sorção entre o metal e a zeólita, é necessário determinar-se as isothermas de adsorção; para isso, os dados de equilíbrio foram obtidos a partir do contato em bateladas, em que 1 g da zeólita A (adsorvente) foi adicionado a 100 ml da solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), em concentrações variando de: 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L e 300 mg/L, em um tempo de 2 horas, à temperatura ambiente de 30°C.

Passado o tempo de contato, separou-se a solução do adsorvente através de filtração em papel de filtro quantitativo lento e, logo após, foi levado para a análise.

A partir dos dados de equilíbrio, foram construídas isothermas de adsorção para o íon cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), nas diferentes concentrações.

A capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (massa do adsorbato/massa do adsorvente) foi determinada usando-se a Equação (15).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (15)$$

Onde:  $C_0$  (mg/L) é a concentração inicial da solução,  $C_e$  (mg/L) é a concentração final da solução obtida no equilíbrio,  $V$ (L) é o volume da solução contendo o cátion, e  $m$  (g) é a massa do adsorvente (zeólita A).

A taxa de retenção de íons metálicos adsorvidos (%) foi calculada através do decréscimo da concentração de íons no meio (PEGHER *et. al.*, 2005):

$$\%Taxa \ de \ Reten\c{c}\tilde{a}\tilde{o} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

A partir dos dados de equilíbrio, foram construídas isothermas de adsorção para o íon cobre  $\text{Cu}^{2+}$ , nas diferentes concentrações.

#### 4.4.3 Ajustes dos modelos matemáticos.

Testaram-se os modelos matemáticos de Langmuir (Equação 16) e Freundlich (Equação 17), os mais utilizados para sistemas líquido-sólido, na predição dos dados de equilíbrio para cada um dos sistemas contendo o íon cobre.

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (16)$$

Onde:  $q$  é a massa do adsorbato no adsorvente;  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio;  $q_m$  massa do adsorbato no adsorvente, na monocamada;  $K_L$  constante de equilíbrio.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (17)$$

Onde:  $q$  é a massa do adsorbato no adsorvente;  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio;  $K_F$  e  $n$  constantes.

Os ajustes foram feitos por regressão não-linear com o auxílio do programa estatística 7.0.

## CAPITULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa serão abordados os resultados obtidos dos métodos experimentais utilizados, descritos na etapa anterior, referentes à caracterização dos materiais de partida, do material obtido após a síntese e os resultados obtidos no processo de adsorção.

#### 5.1 MATERIAIS PRECURSORES

##### 5.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas dos rejeitos de caulins provenientes das centrífugas, utilizados como materiais de partida, no processo de síntese, da Região do Rio Jari (RCC) e da Região do Rio Capim (RCI) foram comparados com fichas do Banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), da caulinita PDF 29-1488 e o PDF 78-2486 do anatásio, ambas sendo utilizadas como referência de comparação; essas fichas são apresentadas na tabela 10 juntamente com as fichas dos rejeitos analisados.

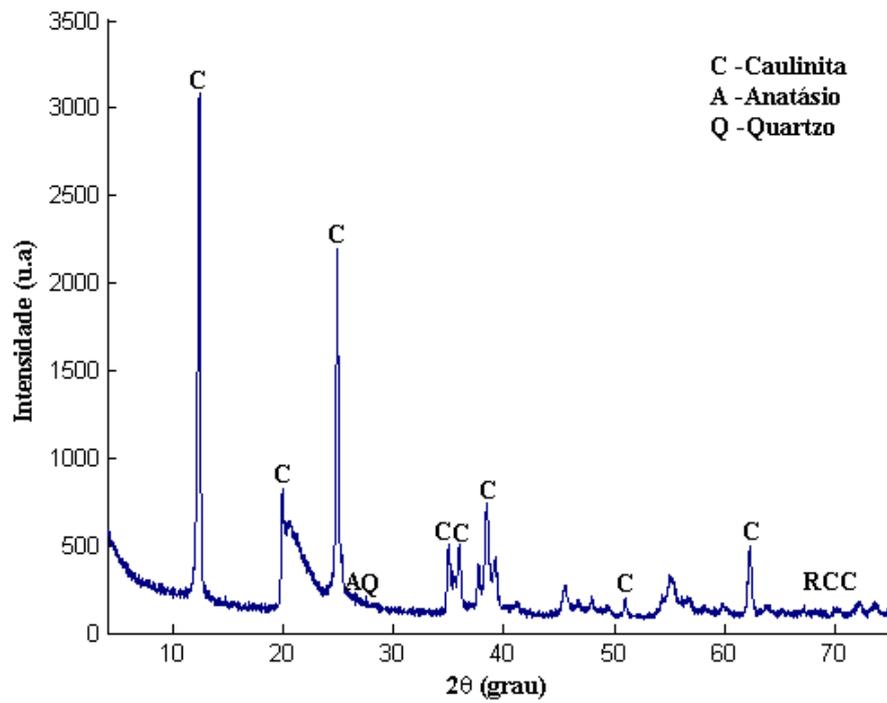
As Figuras 22 e 23 apresentam difratogramas dos rejeitos caulíníficos. Verifica-se que os mesmos são compostos essencialmente pelo argilomineral caulinita, como pode ser comprovado pelos seus principais picos 7,17 e 3,57 Å, sendo também identificada a presença de anatásio e quartzo, em baixa intensidade. A diferença entre os materiais precursores está evidenciada na figura 24, onde se observa com detalhe a ordem ou desordem estrutural das amostras.

Os resultados obtidos para os dois materiais estão de acordo com os obtidos por Flores (2000), Martelli (2006), Maia (2007), Saldanha (2006) e Neves (2007), que também utilizaram o rejeito de caulim RCC e Moraes (2010), que utilizou o rejeito de caulim RCI.

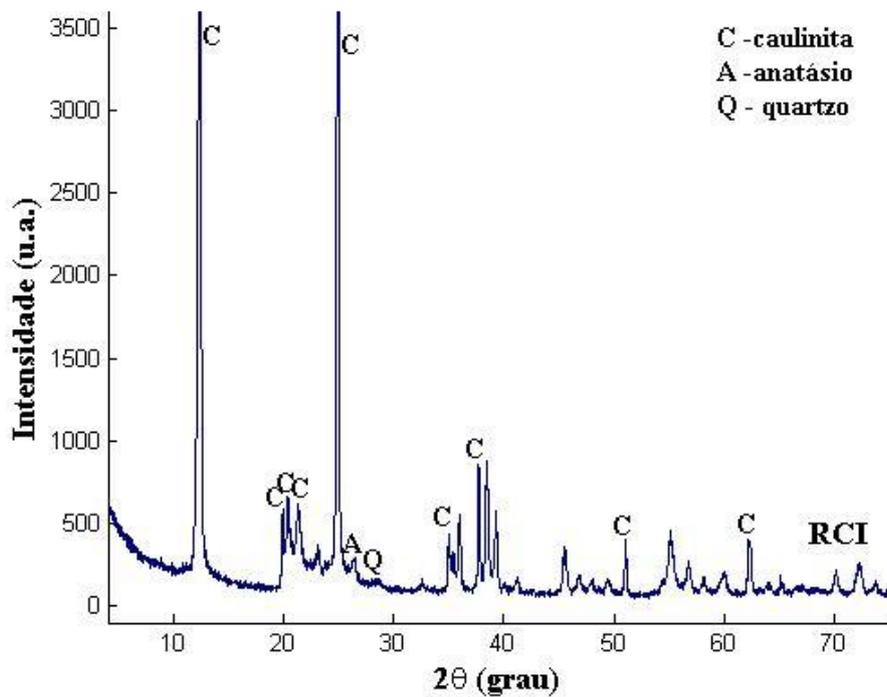
**Tabela 10:** Dados dos padrões de difração de raios-X para caulinita, anatásio e dos rejeitos de caulins com as respectivas fichas do PDF – ICDD.

Caulinita		Anatásio		RCC		RCI	
d[Å]	I[%]	d[Å]	I[%]	d[Å]	I[%]	d[Å]	I[%]
7,17	100	3,52	100	7,15257	100	7,13781	100,00
4,478	35	2,431	10	4,47656	16,86	4,46503	3,11
4,366	60	2,378	20	4,30379	13,74	4,35966	3,46
4,186	45	2,332	10	3,5718	85,19	4,17985	2,90
4,139	35	1,892	35	3,51947	10,4	3,84753	1,07
3,847	40	1,699	20	2,94003	0,88	3,57510	60,87
3,579	80	1,666	20	2,56545	11,78	3,37633	0,77
3,376	35	1,493	4	2,53429	6,77	3,12012	0,21
3,107	20	1,48	14	2,49915	11,79	2,75614	0,18
2,566	35	1,364	6	2,38579	10,55	2,56516	2,32
2,535	35	1,337	6	2,34178	19,78	2,53206	1,59
2,519	10	1,279	2	2,29207	9,25	2,49326	2,83
2,495	45	1,264	10	2,1923	1,59	2,38487	5,26
2,385	25	1,25	4	1,98687	5,4	2,34508	4,80
2,347	40	1,189	2	1,94221	1,9	2,29633	3,36
2,338	40	1,172	2	1,89431	2,29	2,25379	0,21
2,293	35	1,166	6	1,8412	1,52	2,19050	0,46
2,218	10	1,16	4	1,79116	3,59	1,99270	1,65
2,197	20	1,06	2	1,68756	3,23	1,93809	0,66
2,186	20	1,051	4	1,66541	7,7	1,89591	0,38

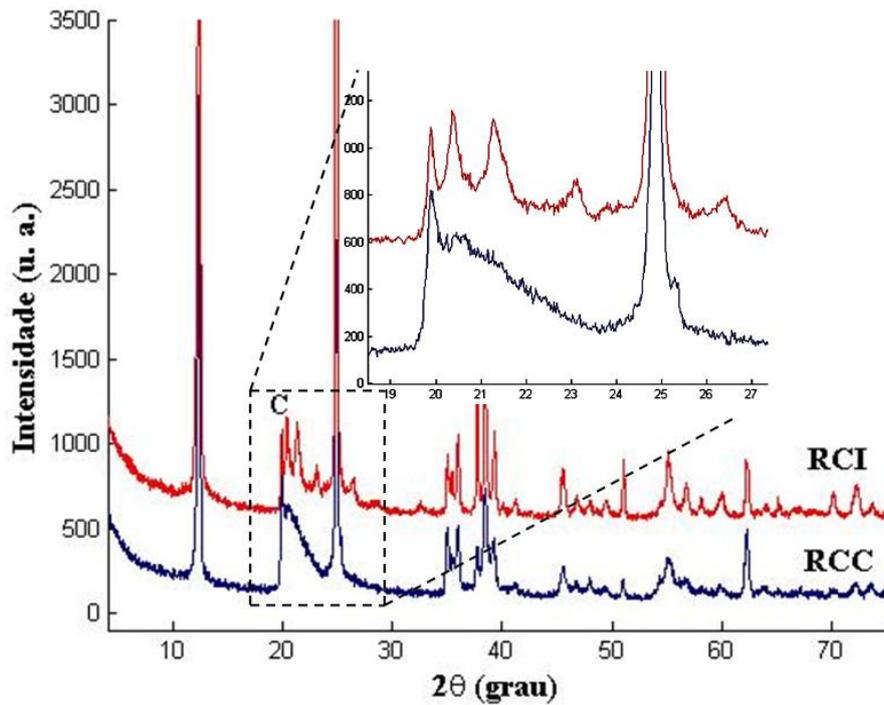
Os dados da difração de raios-X, mostram que a sílica quantificada pela análise química corresponde à sílica presente na estrutura da caulinita, confirmando que os materiais são compostos, essencialmente, pelos elementos sílica e alumina, alvos de interesse ao utilizá-los como materiais precursores no processo de síntese da zeólita A.



**Figura 22:** Difratoograma de raios - X do Rejeito Caulinítico da Região do Rio Jari/PA (RCC).

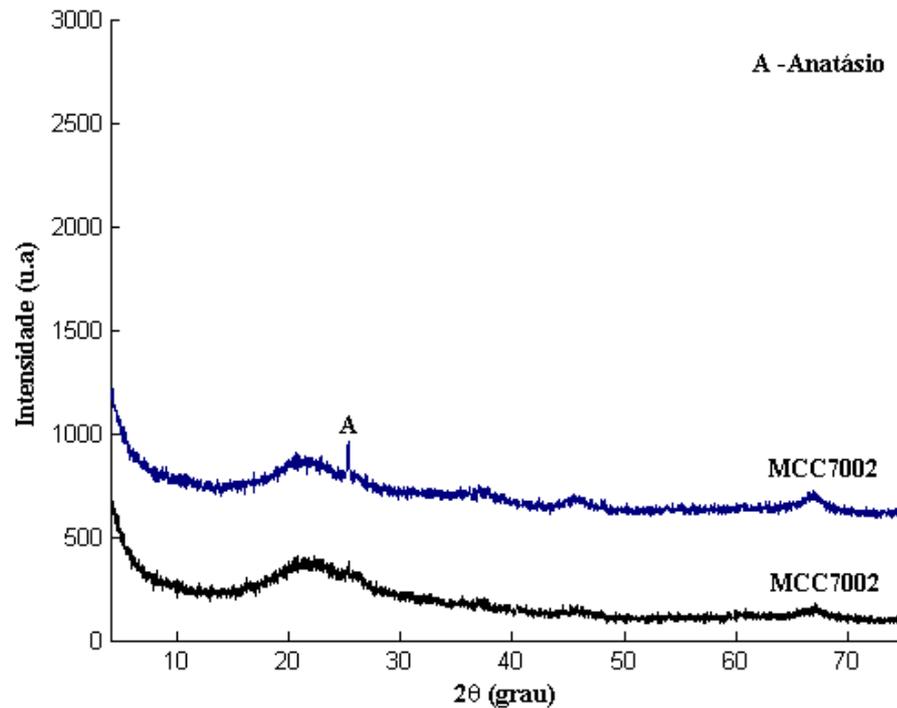


**Figura 23:** Difratoograma de raios-X do Rejeito Caulinítico da Região do Rio Capim/PA (RCI)



**Figura 24** Comparação dos Materiais de Precursores.

Os metacaulins obtidos a partir da calcinação dos rejeitos caulíníficos a 700 °C por 2h são apresentados em conjunto no difratograma representado na figura 25, onde se observa que, nessas condições ocorreu a quebra total da estrutura cristalina da caulinita, devido à sua desidroxilação, estando de acordo com o relatado por Santos (1992). Também se observa o pico de anatásio, já que a quebra desse material, se faz em necessárias, temperaturas elevadas do que 700°C.



**Figura 25:** Difractogramas dos metacaulins MCI7002 e MCC7002 dos rejeitos das regiões do Rio Capim - PA e do Rio Jarí - PA respectivamente.

### 5.1.1 Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Nas Figuras 26 e 27 estão apresentadas as curvas das análises termogravimétricas e termodiferencias dos rejeitos de caulim RCC e RCI. Na análise termodiferencial para os dois materiais se observa que, em torno de 540°C de temperatura, ocorre uma banda endotérmica, que se inicia na temperatura de 450°C e se completa em torno de 600°C, que corresponde, segundo Santos (1992), à desidroxilação da caulinita. O processo de transformação de caulinita em metacaulinita na temperatura de 700°C por 2h realizada no presente trabalho, foi baseada no resultado obtido por Maia (2007). Nestas figuras, também pode ser observado que, na temperatura em torno de 990°C, ocorre a formação de um pico que, segundo Santos (1992) corresponde à formação de espínélio Al:Si ou mulita, conforme descrito por Santos (1992) e confirmados por Martelli (2006).

Nas mesmas figuras têm-se as curvas termogravimétricas, se observa uma perda de massa em torno de 13,92%, resultado esse que está próximo da perda de massa teórica da caulinita (13,96%).

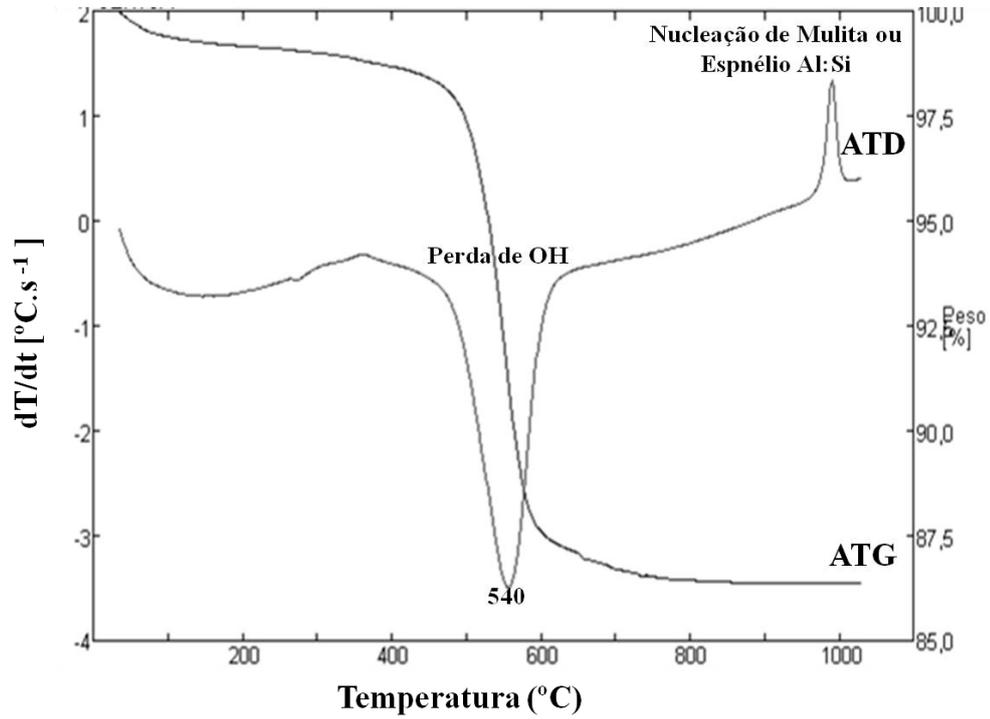


Figura 26: Termograma do Material RCC

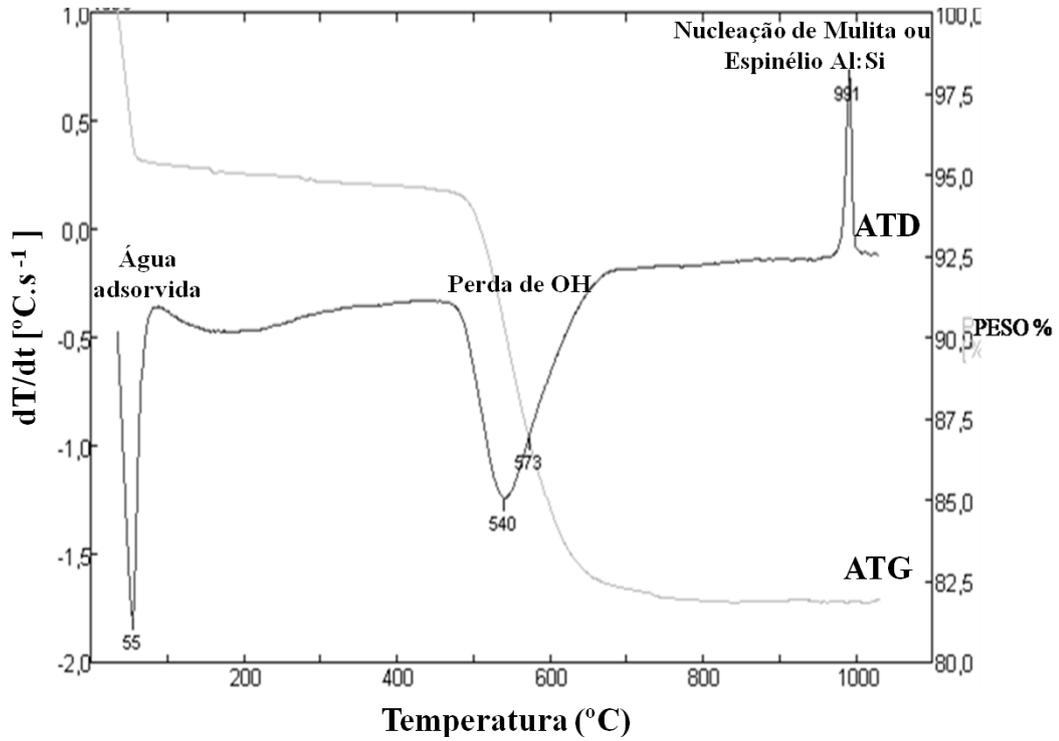


Figura 27: Termograma do Material RCI

### 5.1.3 Análise química

Na Tabela 11 são mostradas as análises químicas dos materiais precursores. A partir das análises pode-se constatar que, os valores para o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são os componentes principais dos rejeitos, correspondendo a 82,13% para o material RCC e 84,709% para o material RCI. Os outros componentes apresentam uma pequena porcentagem para ambos os materiais: os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,871%) e  $\text{TiO}_2$  (1,005%) para RCC e os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,530%) e  $\text{TiO}_2$  (0,273%) para o material RCI, o que indica que o material RCI pode ser considerado mais puro do que o material RCC..

Os materiais possuem perda ao fogo ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de 14,81% para RCC e 13,98% para RCI mostrando que o material RCI aproxima-se mais do valor teórico da caulinita que é de 13,96% (MURRAY, 2007).

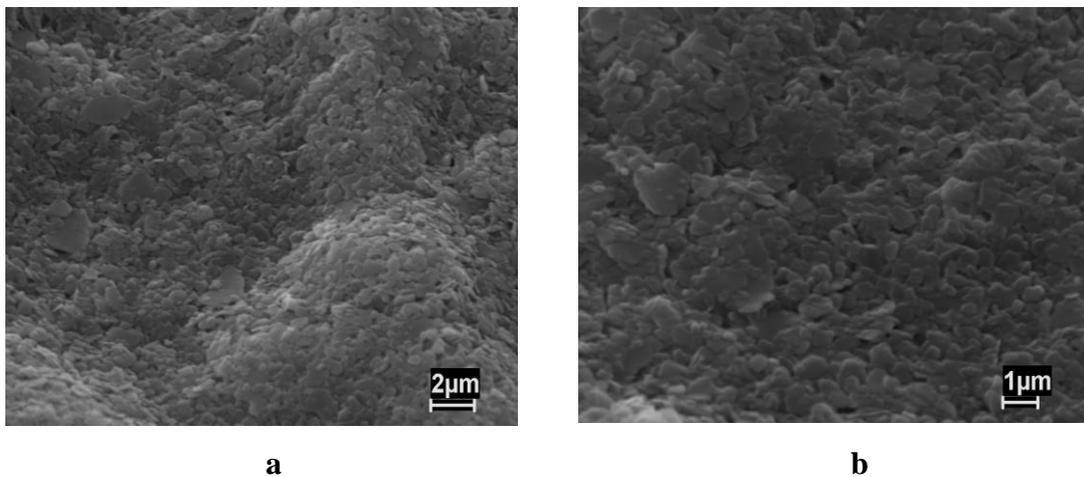
**Tabela 11:** Análise Química dos rejeitos de caulim

Óxidos(%)	RCC	RCI-700	Valor Teórico
$\text{SiO}_2$	45,585	46,714	46.54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	36.545	37,995	39.50
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,871	0,530	-
$\text{TiO}_2$	1,005	0,273	-
$\text{CaO}$	0.00	0,024	-
$\text{BaO}$	0.00	0,155	-
$\text{Na}_2\text{O}$	0,354	0,227	-
$\text{K}_2\text{O}$	0.00	0,069	-
$\text{ZrO}_2$		0,013	
$\text{P}_2\text{O}_5$		0,020	
PF*	14,31	13,98	13.96
<b>Total</b>	<b>99.67</b>	<b>100</b>	<b>100.00</b>

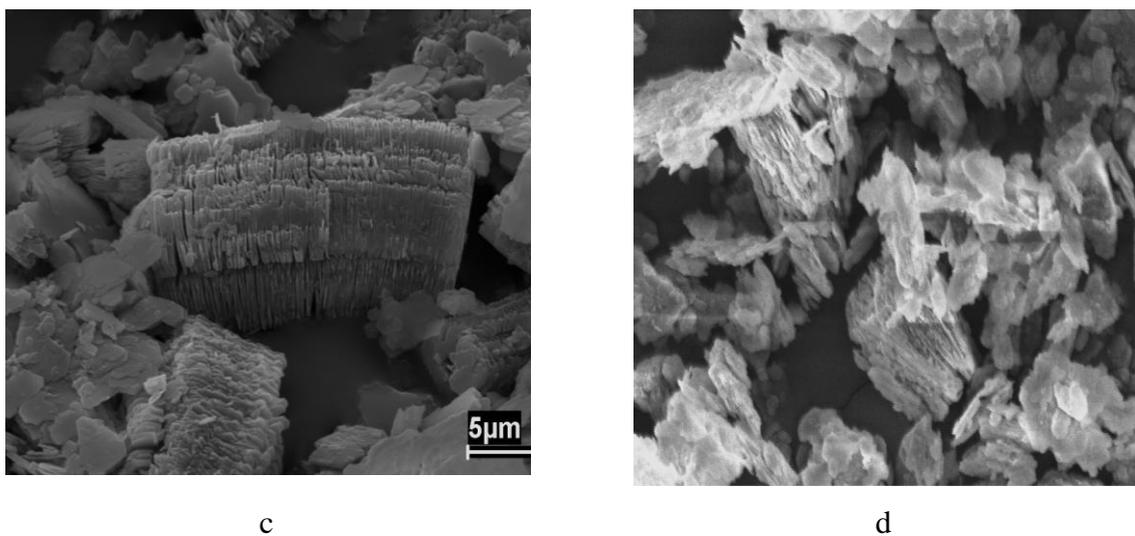
\*Perda ao Fogo

### 5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens geradas pela MEV mostram os materiais de partida RCC (Figuras 28 a e b) e RCI (Figuras 29 c e d). Na Figura 28 observam-se cristais em forma de lamelas, apresentando diâmetros em torno de 1  $\mu\text{m}$  e na Figura 29, observa-se a presença de cristais pseudo-hexagonais, na forma de *bookles*, ambos cristais característicos da estrutura da caulinita.



**Figura 28:** Micrografias Eletrônicas de Varredura do material de partida RCC (a e b)



**Figura 29:** Micrografias eletrônicas de varredura do material de partida RCI (c e d)

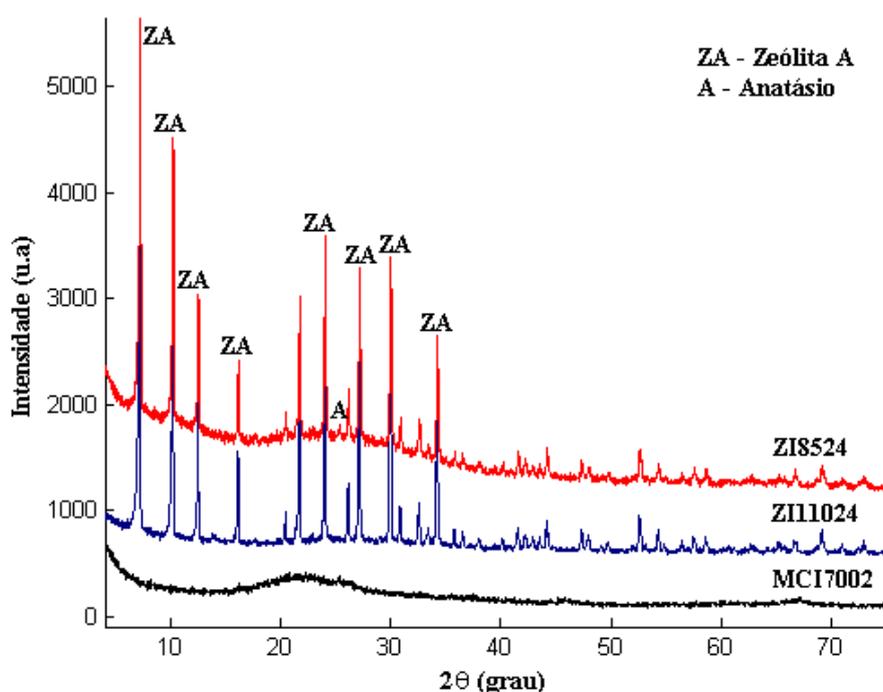
## 5.2 MATERIAIS SINTETIZADOS

### 5.2.1 Difração de Raios-X

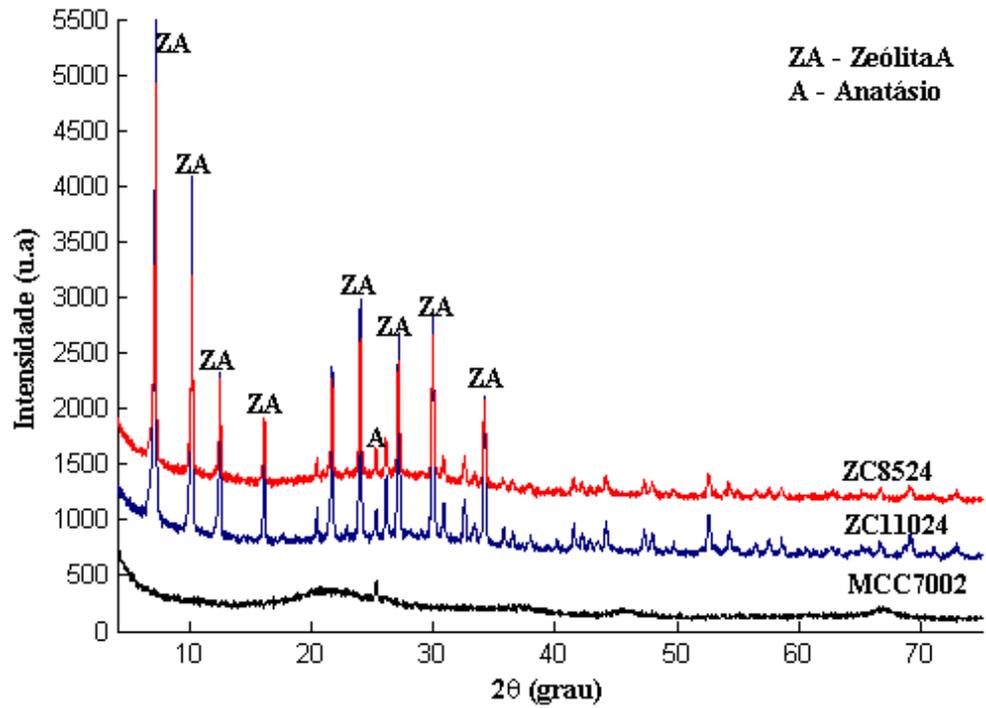
Os difratogramas dos materiais sintetizados foram comparados com fichas do Banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*), da zeólita A PDF 01-073-2340.

Nos difratogramas das Figuras 30 e 31, são apresentados os resultados da difração de raios-X dos metacaulins obtidos e os resultados gerados no processo de síntese dos dois materiais nas condições de temperaturas de 85°C e 110°C de reação em um tempo de 2h. Neles verificou-se que houve a formação da fase cristalina característica da zeólita A. Para a temperatura de 110 °C o resultado confirmou o obtido por Maia (2007) e para uma temperatura menor (85°C), que é um dos objetos de estudo deste trabalho, o resultado obtido também foi a formação da mesma fase zeolítica.

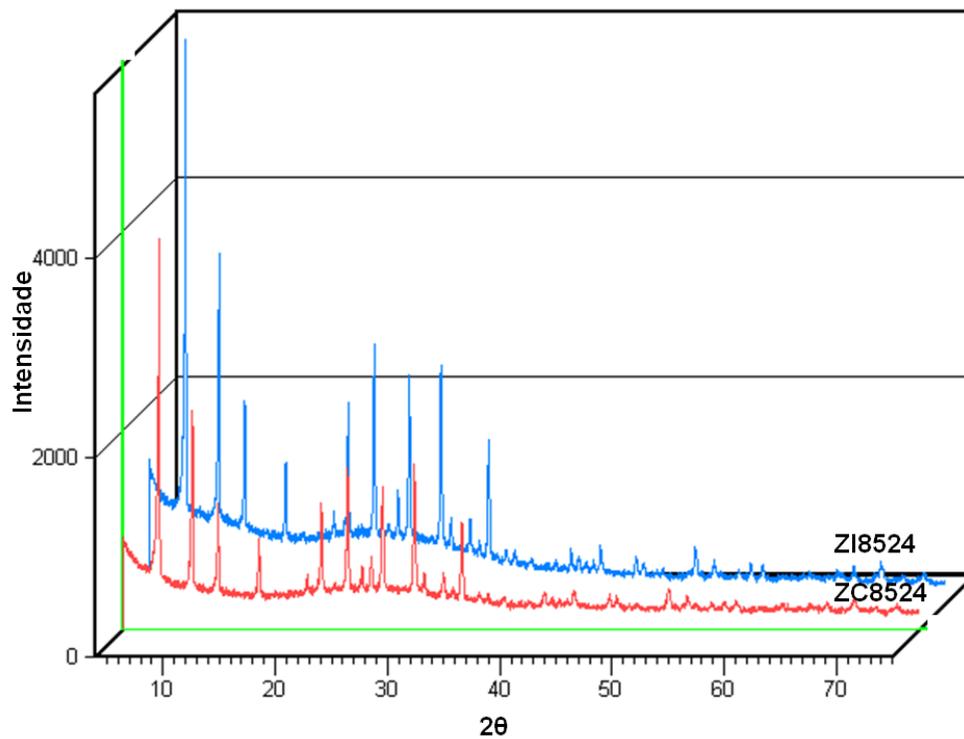
Nas Figuras 32 e 33 estão os difratogramas de comparação entre as zeólitas obtidas, quando as comparando em relação às temperaturas temos que, para 85°C o material ZI apresentou picos com maior intensidade do que o material ZC, e para a temperatura de 110°C o material ZC teve seus picos mais intensos do que o material ZI.



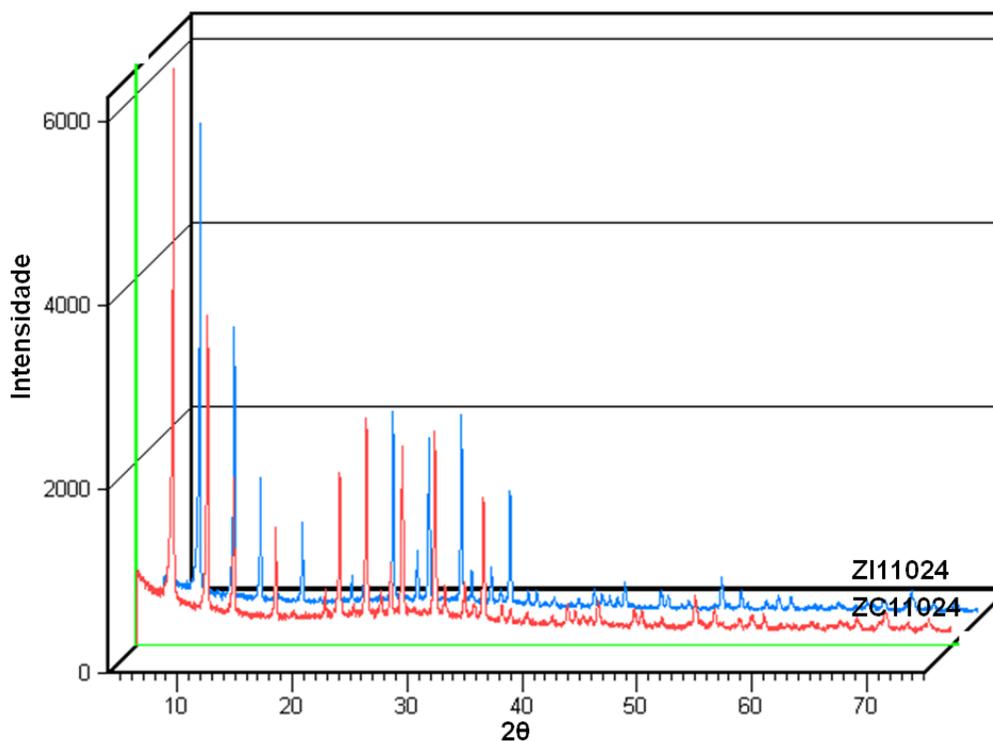
**Figura 30:** Difratograma de raios-X do metacaulim e dos materiais sintetizados da região do Rio Capim.



**Figura 31:** Difratoograma de raios - X do metacaulim e dos materiais sintetizados da região do Rio Jari.



**Figura 32:** Difratoogramas de Raios-X dos produtos ZI8524 e ZC8524.



**Figura 33:** Difratoformas de Raios-X dos produtos ZI11024 e ZC11024

A formação de zeólitas segundo o que está descrito na literatura (BRECK, 1974) ocorre em um meio mais propício de média a alta alcalinidade, confirmando os resultados gerados neste trabalho, que obteve zeólita A em pH de 8,5 a 10, como pode ser observado na Tabela 12 abaixo

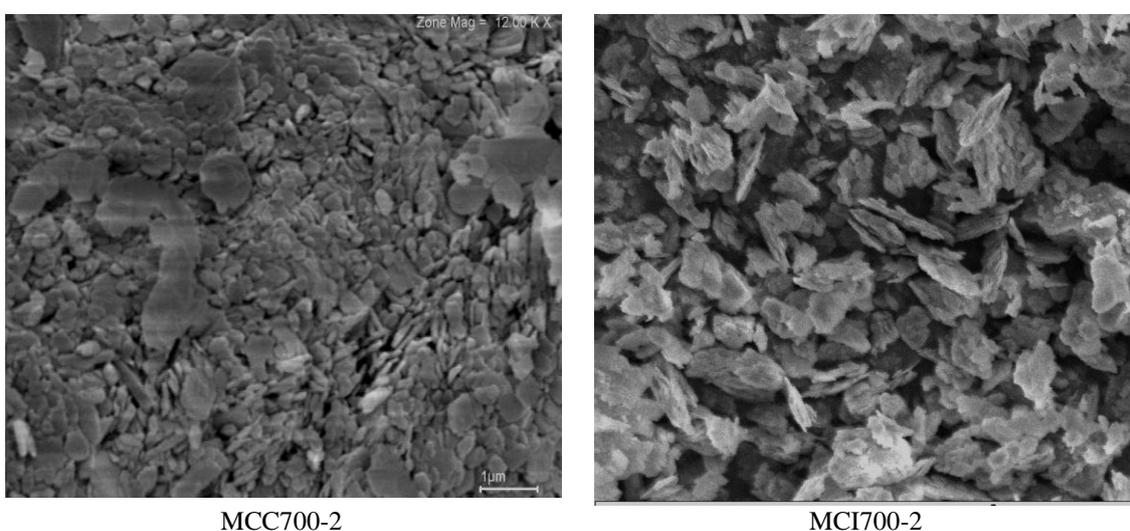
**Tabela 12:** pH após o processo de sínteses hidrotermal.

<b>Código</b>	<b>Fase zeolítica</b>	<b>pH</b>
<b>ZC8524</b>	ZEÓLITA A	8,85
<b>ZC11024</b>	ZEÓLITA A	9,22
<b>ZI8524</b>	ZEÓLITA A	8,22
<b>ZI11024</b>	ZEÓLITA A	9,81

A alcalinidade nos processos de sínteses é um fator muito importante para a formação da cristalinidade de zeólitas, devido a esse fator, vários estudos têm sido realizados com soluções aquosas utilizando NaOH, que é uma base forte, tornando o meio mais básico.

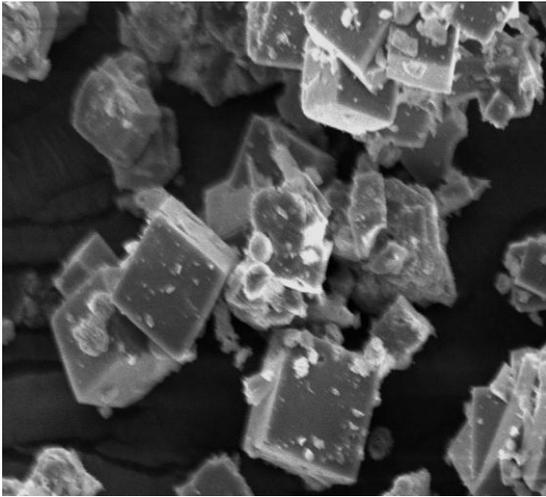
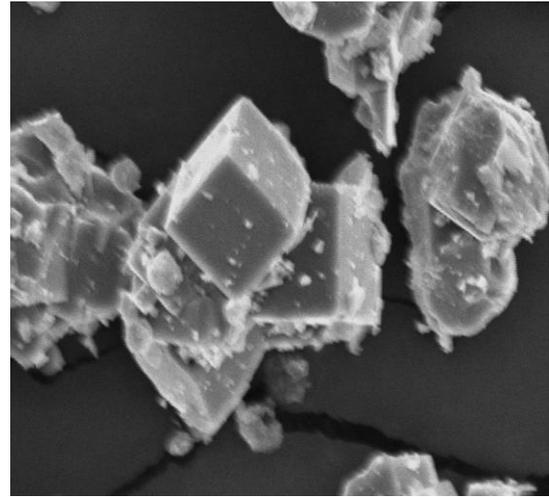
### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias eletrônicas de varredura geradas dos materiais calcinados a 700°C por 2 horas, metacaulinita, (MCC7002 e MCI7002) mostram que a forma pseudo-hexagonal e lamelar permanece. Observa-se, porém que essas formas estão como aglomerados de partículas, como podem ser notados na Figura 34 para ambos os materiais, isso está de acordo com a literatura Santos (1992) e também posteriormente observado por Martelli (2006).

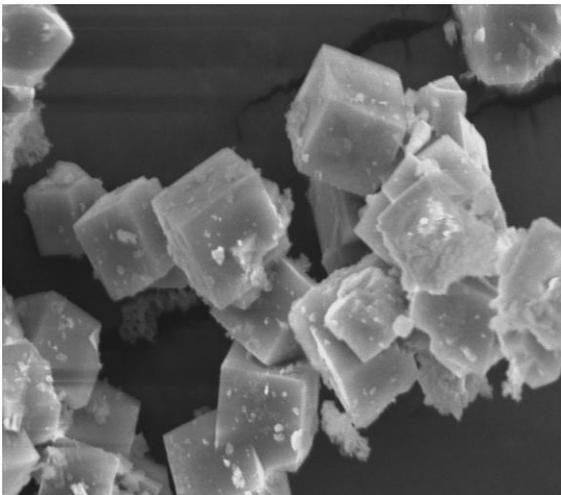
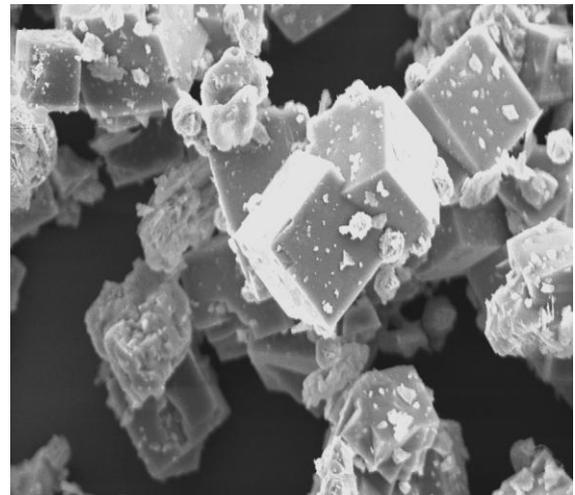


**Figura 34:** Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais calcinados a 700°C por 2 horas.

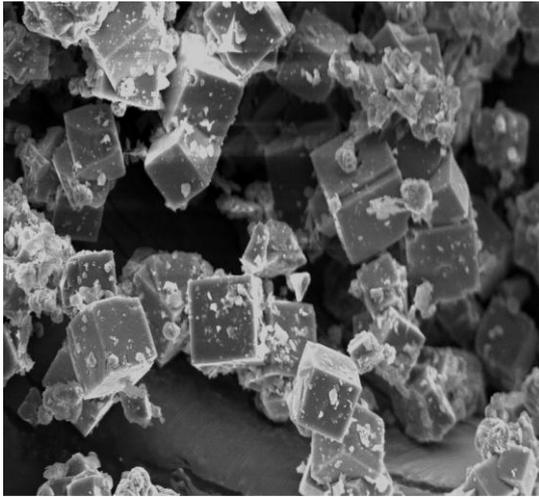
Nas micrografias dos materiais sintetizados ZI11024 na Figura 35 (a e b) e ZC11024 na Figura 36 (a e b), ficam evidenciados que houve a formação cristais cúbicos, típicos de morfologia de zeólita A, para os dois materiais, tanto para a temperatura de 110°C quanto para a de 85°C, como mostradas na Figura 37 (a e b) para o material ZI8524 e na figura 38 (a e b) para o material ZC8524, confirmando o resultado obtido pelo DRX que também apresentou a mesma fase cristalina.

**a-ZI11024****b-ZI11024**

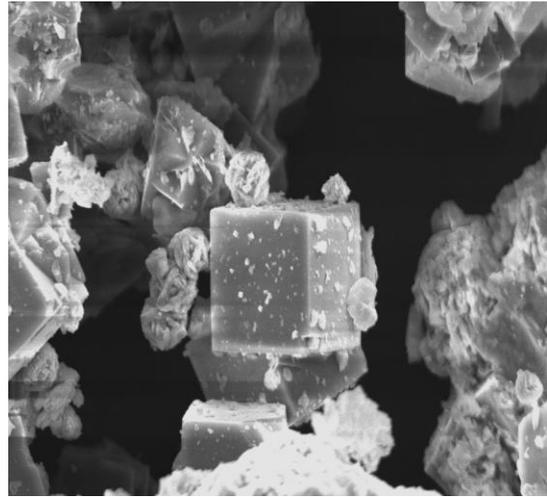
**Figura 35:** Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZI (**a** e **b**) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 110°C.

**a- ZC11024****b-ZC11024**

**Figura 36:** Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZC (**a** e **b**) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 110°C.

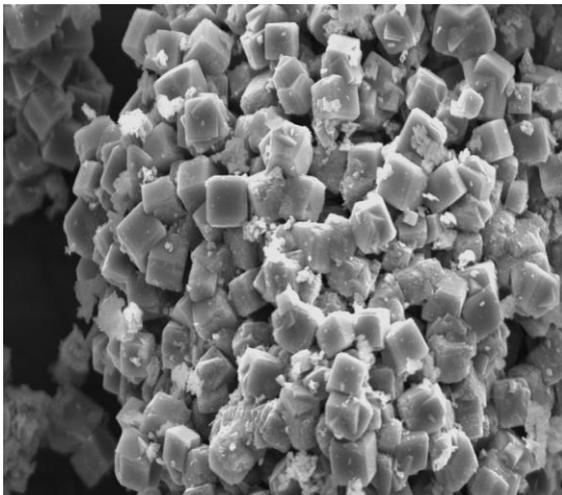


a- ZI8524

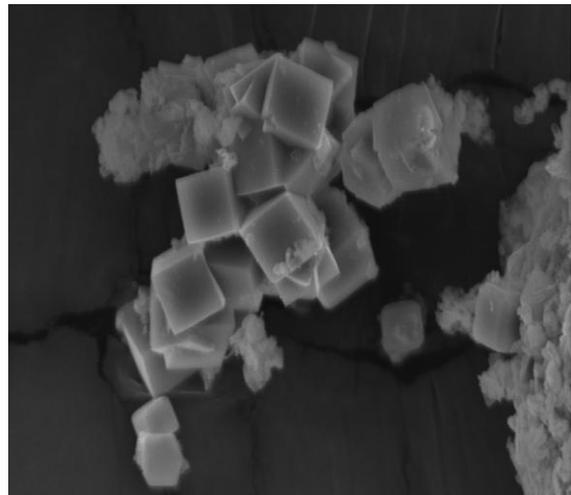


b- ZI8524

**Figura 37:** Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZI (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 85°C.



a- ZC8524



b- ZC8524

**Figura 38:** Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados ZC (a e b) para o tempo de 24 horas de reação a uma temperatura de 85°C.

## 5.3 - ADSORÇÃO

### 5.3.1 Dados de equilíbrio

Os dados de equilíbrio para adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , em solução de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) nas concentrações variando de: 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L e 300 mg/L pela zeólita A, são apresentados nas Tabelas 13 e 14 e suas respectivas representações gráficas, estão nas Figuras 39, 40, 41 e 42.

Nas Tabelas 13 e 14 são apresentados, também, os valores de pH das soluções contendo o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , antes e após o processo de adsorção. Como pode ser observado o pH das soluções aumentou após o ensaio de adsorção, em relação ao seu pH inicial e a diferença entre o pH antes e após a adsorção diminuiu à medida que aumenta a concentração da solução.

Através das figuras geradas com dos dados de equilíbrio, foi possível constatar que as isotermas seguem um mesmo comportamento geral para a adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução, apresentando um crescimento inicial em baixas concentrações da solução, seguido por uma amortização a partir de determinada concentração, este comportamento foi observado para os dois tipos de precursores zeolíticos e nas duas condições de temperaturas em estudo.

Isotermas que seguem o comportamento descrito acima são classificadas como isotermas do tipo I, para este tipo de adsorvente, ocorre uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos.

De acordo com a teoria, as isotermas do tipo I, também conhecidas por isotermas de Langmuir, são caracterizadas por sua capacidade de adsorção limitada, correspondendo à formação de uma única camada superficial (monocamada). É a forma mais comumente encontrada quando um sólido em solução é submetido a um processo de adsorção, por um adsorvente sólido (Kipling, 1965).

Através dos dados das Tabelas 13 e 14 é possível extrair também outra informação importante sobre os sistemas estudados, a qual pode ser confirmada visualmente nas Figuras 39, 40, 41 e 42. Observa-se que ocorreu uma variação significativa na capacidade de adsorção entre as zeólitas adsorventes; para a zeólita A proveniente do precursor do rio Jarí, ZC8524 e ZC11024, o valor máximo da capacidade de adsorção foi menor do que para a zeólita A proveniente do precursor do rio Capim, ZI8524 e ZI11024. Outra constatação é que os valores das capacidades de adsorção obtidos para as zeólitas do rio Capim foram para valores de concentrações mais baixos do que para o material do rio Jarí.

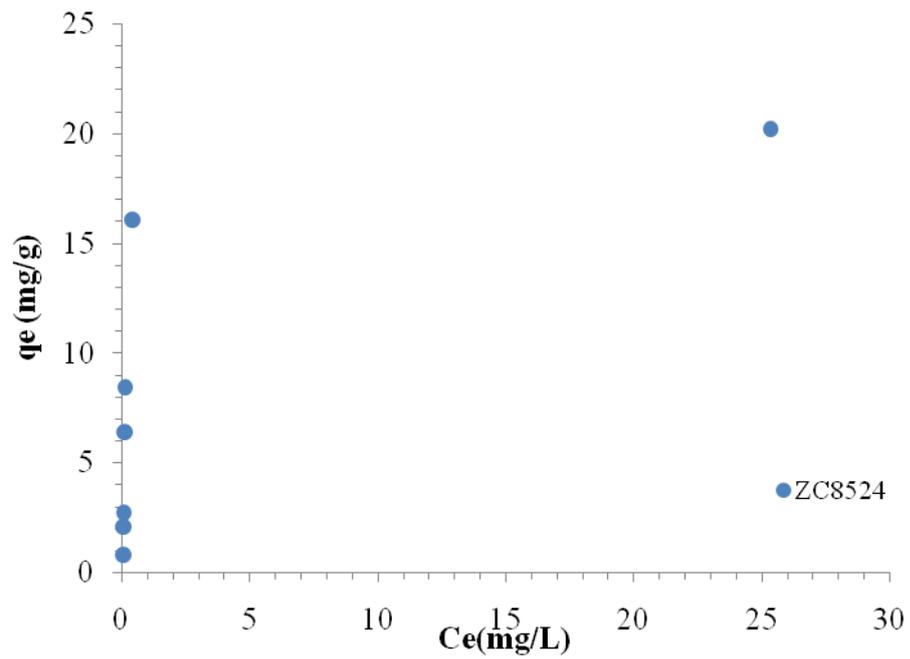
Os resultados obtidos indicam o potencial significativo para as zeólitas A, obtidas no trabalho, como um adsorvente de íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Portanto é possível a utilização dessas zeólitas como adsorvente do metal cobre em solução.

**Tabela 13:** Dados de equilíbrio de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelos materiais adsorventes ZC8524 e ZC11024.

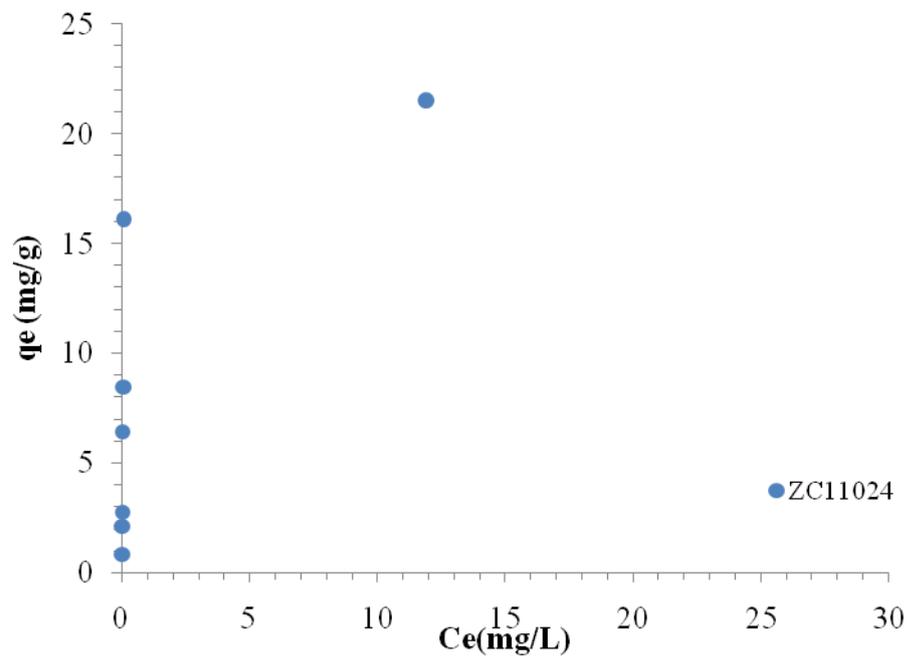
ZC8524					ZC11024			
$C_o$ [mg/L]	$C_e$ [mg/L]	$q_e$ [mg/g]	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	$C_e$ [mg/L]	$q_e$ [mg/g]	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$
10	0,0295	0,8301	6,4	8,4	0,0079	0,8322	6,4	9
25	0,0478	2,1035	6,4	8,2	0,0146	2,1068	6,4	8,3
50	0,0584	2,7436	6,4	8	0,0214	2,7473	6,4	8,1
75	0,0990	6,4131	6,2	7,7	0,0236	6,4206	6,2	8
100	0,1167	8,4467	6,2	7,6	0,0433	8,4541	6,2	8
200	0,3998	16,0840	6,0	7,1	0,0838	16,1156	6,0	7,6
300	25,3470	20,2133	6,0	6,9	11,9030	21,5577	6,0	7,3

**Tabela 14:** Dados de equilíbrio de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelos materiais adsorventes ZI8524 e ZI11024.

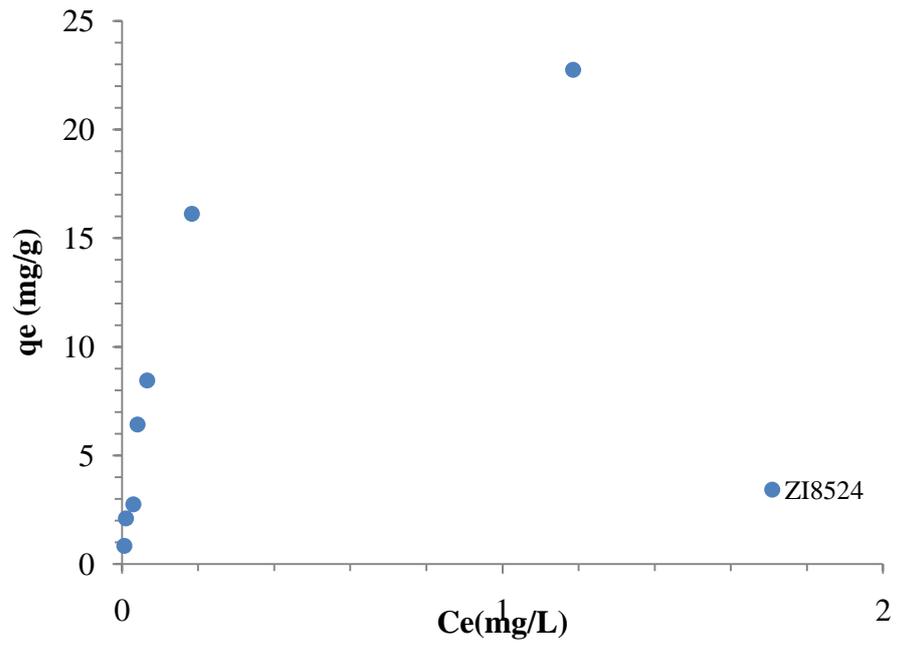
ZI8524					ZI11024			
$C_o$ [mg/L]	$C_e$ [mg/L]	$q_e$ [mg/g]	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	$C_e$ [mg/L]	$q_e$ [mg/g]	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$
10	0,0057	0,8325	6,4	8,7	0,0362	0,8294	6,4	8,6
25	0,0108	2,1072	6,4	8,2	0,0449	2,1038	6,4	8,2
50	0,0300	2,7464	6,4	8,1	0,0453	2,7449	6,4	8,1
75	0,0408	6,4189	6,2	7,8	0,0578	6,4172	6,2	8,0
100	0,0658	8,4518	6,2	7,7	0,1159	8,4468	6,2	7,7
200	0,1833	16,1057	6,0	7,2	0,1252	16,1115	6,0	7,5
300	1,1851	22,6295	6,0	7,0	1,1378	22,6342	6,0	7,3



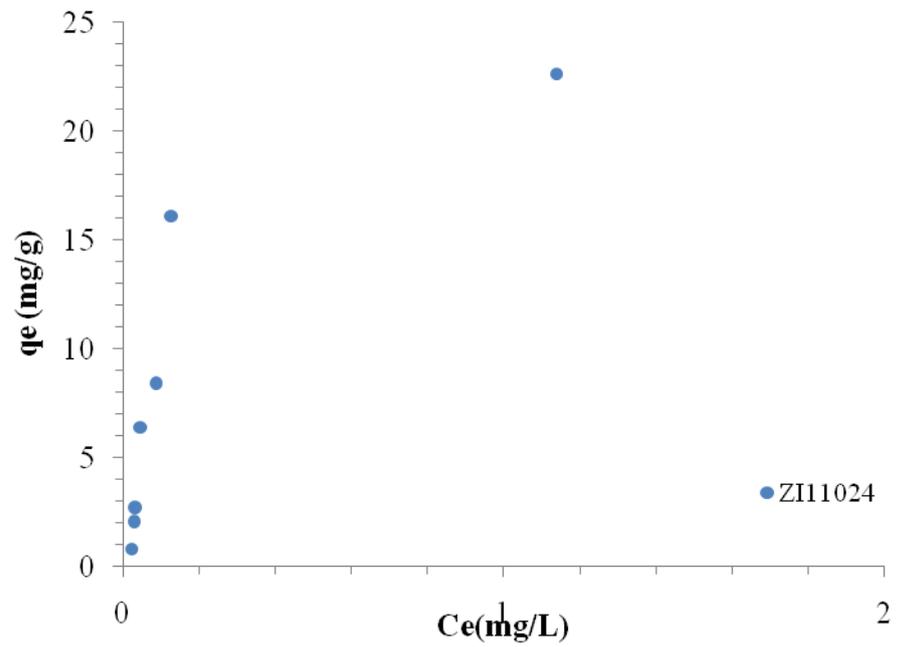
**Figura 39:** Isotermas de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo material adsorvente ZC8524.



**Figura 40:** Isotermas de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo material adsorvente ZC11024.



**Figura 41:** Isotermas de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo material adsorvente ZI8524.



**Figura 42:** Isotermas de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  pelo material adsorvente ZI11024.

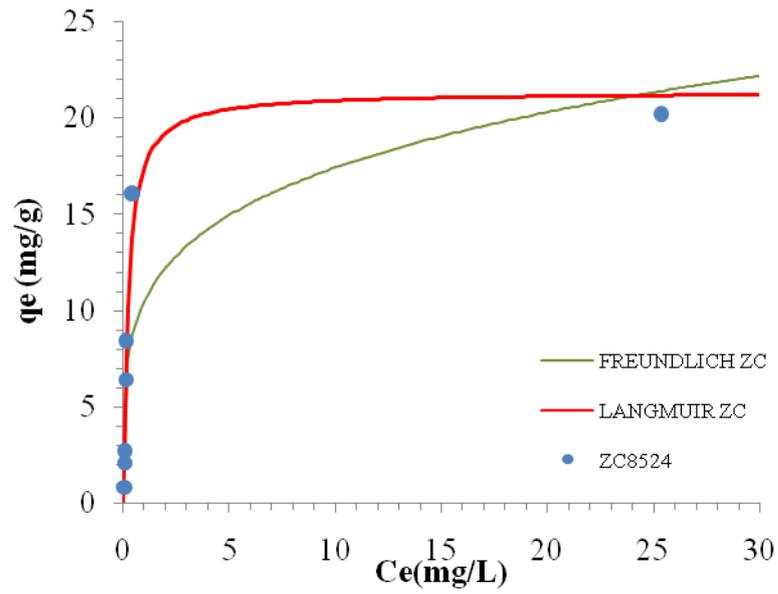
### 5.3.2 Ajustes de modelos matemáticos

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais aos dois modelos matemáticos testados (equação de Langmuir e equação de Freundlich), são apresentados na Tabela 15. As representações gráficas onde os pontos experimentais, nos quatro diferentes casos estudados, são apresentados, juntamente com as curvas geradas pelos modelos, utilizando os parâmetros ajustados, estão nas Figuras 43, 44, 45 e 46. Nas Figuras 47 e 48 há uma comparação entre as zeólitas obtidas.

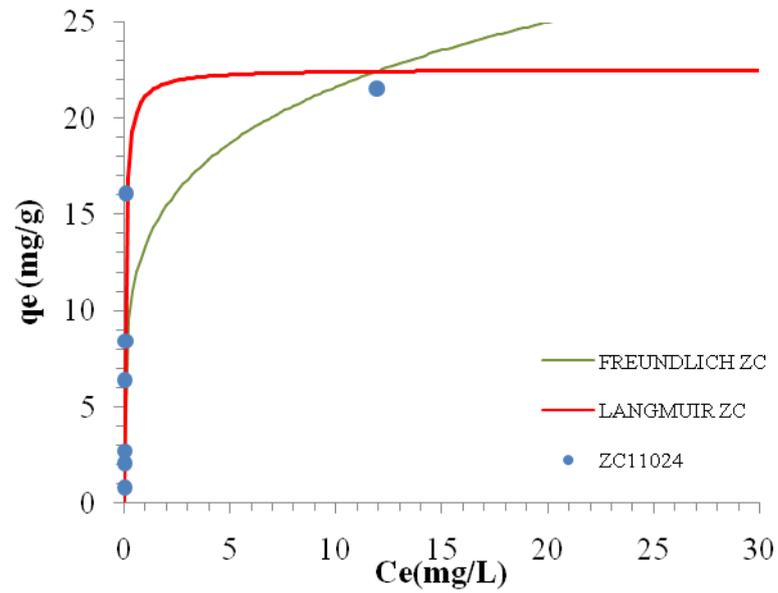
**Tabela 15:** Parâmetros dos ajustes aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

Zeólita	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/g)	R	$K_F$ (mg/g)	n (g/l)	R
<b>ZC8524</b>	21,33	4,55	0,97	10,48	4,54	0,84
<b>ZC11024</b>	22,55	14,83	0,96	13,36	4,78	0,83
<b>ZI8524</b>	25,76	7,53	0,99	22,50	2,52	0,94
<b>ZI11024</b>	27,65	4,68	0,92	22,21	2,14	0,87

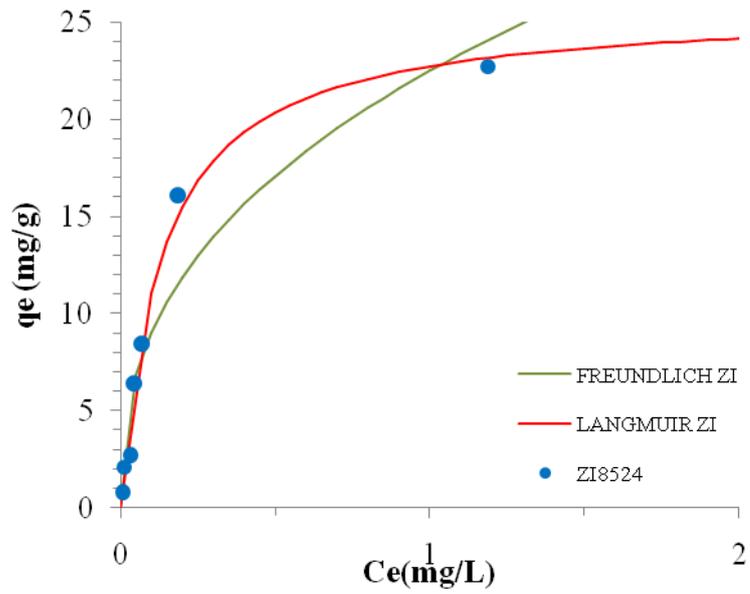
Na Tabela 15 são apresentados, também, os coeficientes de correlação para cada ajuste realizado. A partir destes é possível constatar um bom ajuste para o modelo da equação de Langmuir para os quatro materiais testados.



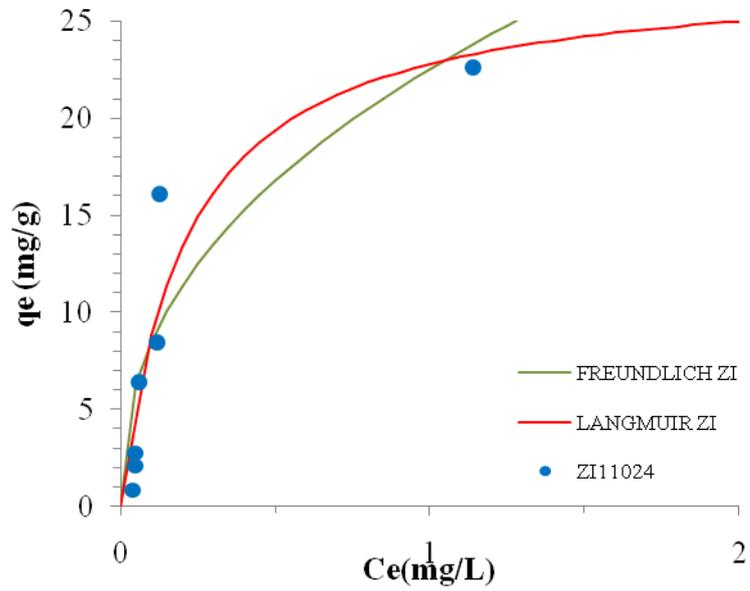
**Figura 43:** Predição da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para o material ZC8524.



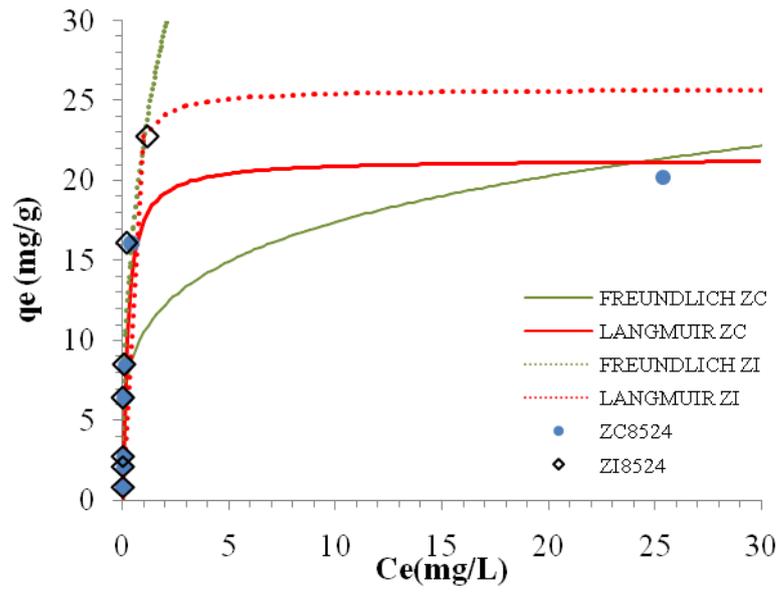
**Figura 44:** Predição da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para o material ZC11024.



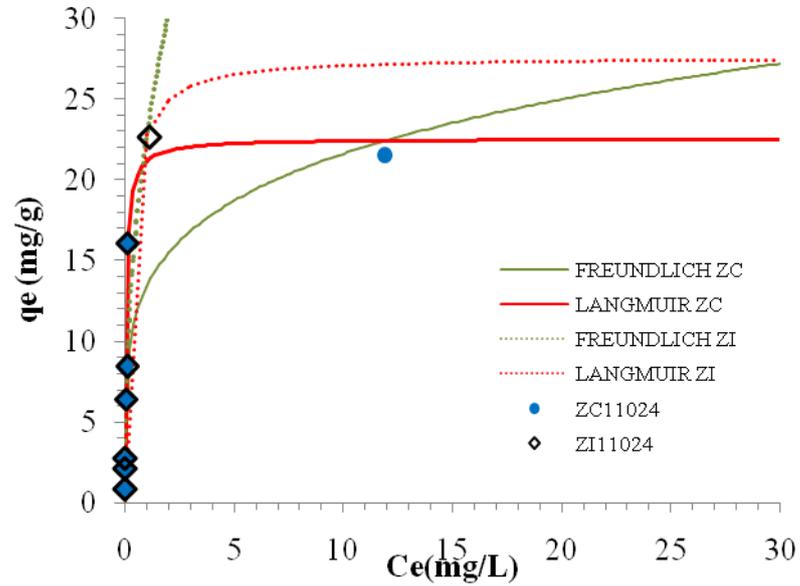
**Figura 45:** Predição da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para o material ZI8524.



**Figura 46:** Predição da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para o material ZI11024.



**Figura 47:** Predição da isoterma de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para os materiais ZC8524 e ZI8524.



**Figura 48:** Predição das isotermas de adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução para os materiais ZC11024 e ZI11024.

Analisando as constantes de ambos os modelos testados, podem ser feitas algumas considerações.

O parâmetro  $q_m$  da equação de Langmuir, que representa a quantidade de cátion adsorvida na monocamada, por grama do adsorvente, aumentou com o aumento da temperatura de síntese da zeólita, em ambos os casos, tanto para zeólitas do rio Jarí como as do rio Capim.

Analisando a constante  $K_L$  da equação de Langmuir constata-se que os valores obtidos estão de acordo com a teoria. De acordo com McCabe *et al.* (1985) isotermas favoráveis devem apresentar valores de  $K_L \gg 1$ . Todos os valores de  $K_L$  determinados foram maiores que 1.

O valor da constante  $K_F$  da equação de Freundlich na adsorção do íon  $Cu^{2+}$  aumentou com o aumento da temperatura de síntese da zeólita A do rio Jarí e diminuiu para a zeólita A do rio Capim.

Os valores da constante  $n$  da equação de Freundlich, a qual fornece informações referentes à capacidade de adsorção do sistema adsorbato–adsorvente, indicam o favorecimento da adsorção, conforme Asfour *et al.* (1985) que valores de  $n$  variando entre 2 e 10, geralmente, são indicativos do favorecimento do processo de adsorção.

O fator  $R_L$  (fator de separação) que indica se a isoterma de Langmuir é favorável ou não, mostrou-se para os valores em estudo favorável para todas as amostras, como mostra a Tabela 16. De acordo com Bruno (2008) o fator de separação é favorável quando  $R_L$  está entre 0 e 1.

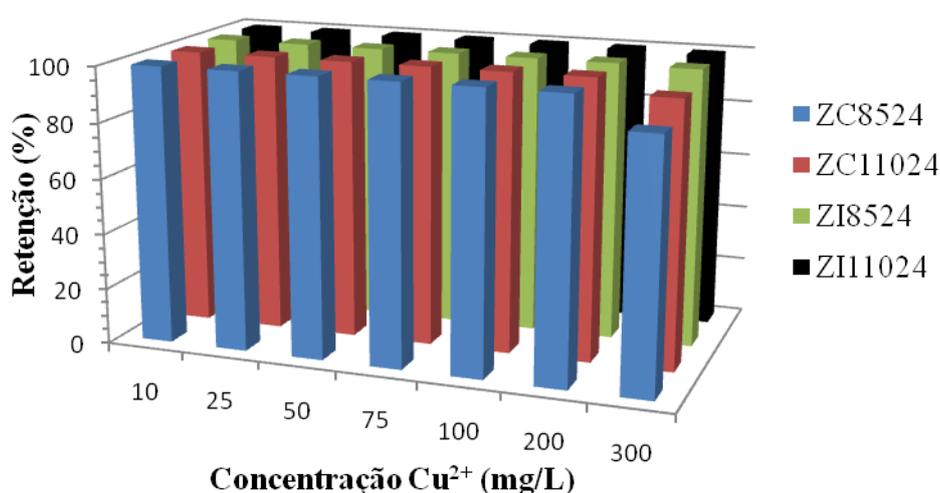
**Tabela 16:** Valores para o parâmetro de equilíbrio

ZC8524	ZC11024	ZI8524	ZI11024
$R_L$	$R_L$	$R_L$	$R_L$
0,0257	0,00803	0,01568	0,02501
0,01032	0,00319	0,00626	0,01003
0,00793	0,00245	0,0048	0,00771
0,00341	0,00105	0,00206	0,00332
0,00259	0,0008	0,00157	0,00252
0,00136	0,00042	0,00082	0,00132
0,00097	0,0003	0,00058	0,00094

Os valores para a taxa de retenção do íon cobre estão indicados na tabela 17 e na Figura 49, onde se observa que as zeólitas obtidas para os materiais ZI8524 e ZI11024 retêm mais de 99% do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , para as condições estudadas, indicando uma retenção maior do que as zeólitas ZC8524 e ZC11024. Comparando os materiais entre as temperaturas, a zeólita ZI8524 mostrou maior retenção de cobre do que a zeólita ZC8524, e entre as zeólitas ZI11024 e ZI8524 praticamente não houve diferença, elas retiveram um pouco mais que 99%.

**Tabela 17:** Valores para taxa de retenção de íon metálico adsorvido.

	ZC2485	ZC24110	ZI2485	ZI24110
<b>C[mg/L]</b>	<b>R%</b>	<b>R%[]</b>	<b>R%</b>	<b>R%</b>
10	99,65	99,91	99,93	99,57
25	99,77	99,93	99,95	99,79
50	99,79	99,92	99,89	99,84
75	99,85	99,96	99,94	99,91
100	99,86	99,95	99,92	99,86
200	99,75	99,95	99,89	99,92
300	88,86	94,77	99,48	99,50



**Figura 49:** Retenção do metal cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) nas zeólitas A sintetizadas.

## 6 -CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Os rejeitos de caulim utilizados como materiais precursores mostraram ser compostos essencialmente pelo mineral caulinita, a qual é constituída pelos elementos Si e Al, mostrando serem fontes em potencial para o processo de síntese de zeólitas.

- Através da metodologia empregada na síntese foi possível a obtenção da Zeólita A, com a utilização dos rejeitos como fonte de Si e Al, conforme dados da análise de difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), e com a utilização de NaOH como solução fornecedora do metal necessário, mostrando serem tecnicamente viáveis nas condições aplicadas.

- Para as temperaturas de sínteses estudadas, que são de 85° C e 110°C, em um tempo de 24 horas, foi possível formação da fase cristalina da zeólita A, para os dois materiais precursores.

- Comparando-se os dois materiais no processo de síntese da zeólita A, tanto o material ZI8524 quanto o material ZC8524 que foi obtido a 85°C, ocorreu à cristalização da zeólita A, havendo apenas variações nas intensidades de seus picos para essa temperatura, fato esse que se repetiu para os materiais a 110°C.

- No que se refere ao processo de adsorção, conclui-se pelos resultados obtidos que é possível utilizar as zeólitas sintetizadas neste trabalho para a remoção do metal cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), nas condições estudadas, para os dois materiais.

- Comparando-se os dois materiais, as zeólitas sintetizadas do precursor do rio Capim mostraram maior capacidade de adsorção ( $q_{\text{emax}} = 22,62$  e  $22,63$  mg/g), para as temperaturas de 85°C e 110°C respectivamente, do que as zeólitas obtidas de caulins oriundos do rio Jarí ( $q_{\text{emax}} = 20,21$  e  $21,55$  mg/g), para as temperaturas de 85°C e 110°C respectivamente, na maior concentração empregada que foi de 300 mg/L. Os melhores valores foram obtidos para a temperatura de 110°C. Esse fato ocorreu para os dois materiais em estudo.

- Os dados de equilíbrio, isoterma de adsorção, tiveram melhor ajuste para o modelo de isoterma de Langmuir para as quatro zeólitas aplicadas nas condições avaliadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUADO, S; GASCÓN, J.; JANSEN, J.C.; KAPTEIJN, F. **Continuous Sythesis of NaA Zeolite Membranes**, Microporous and Mesoporous Metrials, 2008.

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

ASFOUR, H.M.; FADALI, O.A.; NASSAR, M.M.; EL-GEUNDI, M.S. **Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood**. Journal of Chemical Technology and biotechnology, v.35A, p.21-27, 1985.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª edição, Bookman, Porto Alegre, 2002.

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

BRAGA, A. A. C; MORGON, N. H. **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos**. Química Nova, V. 30, p 178-188, 2007

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J. G. L, BARROS, M. T. L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Prentice Hall, São Paulo, 2005.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, Resolução nº 357, Brasília, DF, 2005 – <http://WWW.mma.gov.br>, acessado em: 08/03/2010.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 518, Brasília, DF, 2004 – <http://WWW.cidades.gov.br>, acessado em: 08/03/2010.

BRECK, D. W. **Zeolitic Molecular Sieves: struture, chemistry and use**. Wiley, Nova York, EUA, 1974.

BRITO, L. C. R., **Cinética de Branqueamento de Caulim e o Estudo da Influência dos Parâmetros: pH, Temperatura, Agitação e Tempo no Processo de Branqueamento**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** J. Amer. Chem. Soc, 60, 309-319, 1938.

BRUNO, V. R. M. **Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: afeito da matéria dissolvida.** Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000.

BRUNO, M. **Utilização de Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão na Remoção de Corante em Água.** 2008. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CARNEIRO, B. S., **O Caulim Duro da Região do Rio Capim, Pará: Mineralogia, Geoquímica e Avaliação das Propriedades Cerâmicas.** 2003. Dissertação (Mestrado em Geoquímica), Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém (2003).

CASTELLAN, G. W. **Adsorção sobre sólidos: Fenômenos de superfície.** Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos, 3ª Ed, 1978.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise.** São Paulo, Moderna, p376, São Paulo, 1981.

COSTA, A. E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa.** 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

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

COOMBS, D.S.; ALBERT, A.; ARMBURUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J.D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J.A.; MINATO, H.; NICKEL, E.H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D.R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R.A.; TILLMANN, E. e VEZZALINI, G. **Recommended nomenclature for zeolite minerals:** report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Can. Mineral, 35, 1571 – 1606, 1997.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. **Adsorption Process for Water Treatment,** Butterworths, Boston, London, p. 16 – 18. 1987

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

FRANÇA, S. C. A; UG ARTE, J. F. O; SILVA, A. A. S. **Minerais Aplicados à Tecnologia Ambiental: Minerais Verdes**, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2008

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**. Methuen, 1926.

FRITL, W. e SCHLUNDER, E. U. **Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria**, Chemical Engineering Science, V. 36,p. 721-730, 1981.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Pennsylvania:JC, 1982.

GILES, C. H., MACEWAN, T.H., NAKUA, S.N., SMITH, D. **Studies in adsorption**, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc. London, p. 3973-3993, 1960.

GOMES, C.F. **Argilas: O que são para que servem**. Fundação Calouste Goubenkian, Lisboa, 1988.

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

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C; LEMOS, V. L; ANGÉLICA, R. S; VIANA, R. R. **Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo**, Química Nova, Vol. 31, Nº 2, p253-359, 2008.

GUERRA, D. L.; SOUSA, J. A; AIROLDI, C; VIANA, R. R. **Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn (II) em meio aquoso – cinética do processo de adsorção**, Cerâmica, 54, p273-279, 2008.

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

HELBY, W.A. **Adsorption isotherm studies**, Chemical Engineer., v. 59, 1952.

IZIDORO, J. C; **Estudo sobre Remoção de Íons Metálicos em Água usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinza de Carvão**. 2008. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo 2008.

KIPLING, J.J. **Adsorption from solutions of non-electrolytes**, New York: Academic Press, 1965. p.90-133.

KONINGSVELD, H. V. **Compendium of Zeolite Framework Types: Building Schemes and Type characteristics**. Elsevier, 1ª edição, Oxoford, 2007.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para o uso em catálise**. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos industriais**, Série Tecnologia Mineral n. 68, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 1994.

LUZ, A. B; CHAVES, A. P. **Tecnologia do Caulim: Ênfase na Indústria de Papel**, Série Rochas e Minerais Industriais nº01, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2000.

LUZ, A. B; DAMASCENO, E. C. **Caulim: Um Mineral Industrial Importante**, Série Tecnologia Mineral nº65, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 1994.

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

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. **Estabilidade Térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito da Amazônia**, Cerâmica, **54**, P 345-350, 2008.

MAIA, A. A. B; SALDANHA, E.; ANGELICA, R. S., SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. **Utilização de rejeito de caulim na síntese de zeólita A**. Cerâmica. **53**, p 319-324, 2007.

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

MÁRTIRES, R. A. C; SANTANA, A. L. **Informe Mineral Pará 2008/2007**, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2008.

MÁRTIRES, R. A. C; SENA, G. L. S. **Sumário Mineral**, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2008.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, New York: McGraw-Hill, 4.ed., p.686-707, 1985..

MCCABE, W. L, SMITH, J. C, HARRIOT, P. **Units operations of chemical engineering**, McGraw Hill, 5ª ed., p. 810-821, 1993.

MEIER, W.M. **Molecular Sieves**, Society of Chemical Industry, London, 1968.

MENDONÇA, L. A. **Estudo de viabilidade técnica de recuperação de Metais a partir de Zeólitas comerciais desativadas**. 2005. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

MEZZARI, A. I. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MONTE, M. B. M; RESENDE, N. G. A. M, **Zeólitas Naturais**, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2005.

MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R P; TRIGUEIRO, F. E; **Técnicas alternativas para modificação do caulim**, Série Rochas e Minerais Industriais, 8, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2003.

MURRAY, H.H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, processing and application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-sepiolite, and Common Clays**, 1. Ed. Elsevier, Amsterdam, .pág.9, 2007.

NEVES, A. S. S. **Estudo da adsorção do cobre (II), utilizando aluminas adsorventes obtidas a partir da gibbsita proveniente do processo Bayer**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu, Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup>, em solução**. 2000. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PENA, R.S. **Contribuição ao Estudo da adsorção de cátions por Alumina Ativada**. 2000. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PERGUER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, CHALINE; MACHADO, N. R. C. **Remoção de  $\text{Cu}^{+2}$  de Soluções Aquosas em Zeólita NaX. Efeito da Granulometria**. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 1997. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PETRONI, S.L.G. **Estudos de Adsorção de Zinco e Cádmio em trufa. Potencialidades de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de fluentes**. 1999. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 1999.

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

RIBEIRO, F. R.; RODRIGUES, A. E.; ROLLMANN, L. D.; NACCACHE, C. **Zeolites: Science and Technology**, Nato Asi Series, Series E: Applied Sciences – nº80, Boston, 1984.

RICHARDSON, J. F.; COULSON, J. M. **Tecnologia Química**, Volume III, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1985.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, USA 1984.

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

SANTANA, D. L.; MORAES, E. M. O.; MARTELLI, M. C.; NEVES, R. F. **Estudo de Transformação de Zeólita A em Sodalita através de uma síntese Utilizando um Metacaulim como Precursor**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 17, 2008, Recife. Anais. Pernambuco: COBEQ, 2008

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, vol. 01, 1992.

SHINZATO, M. C; **Remoção de Metais Pesados em solução por zeólitas Naturais**. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 27-28 (1/2), 65-78, 2007.

SILVA, D. L.; **Utilização de Materiais Geológicos como Agentes Depuradores de Águas Residuárias**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém, 1996.

SILVA, F. R. A; AMARAL, S. P, **Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos**, ENCONTRO NACIONAL E ENTIDADES GERAIS, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

SOUZA, D. J. L., **Caracterização Geológica, Mineralógica, Química e Física do Caulim da mina da RCC – Rio Capim Caulim (PA)**. 2000. Dissertação (Mestrado em Geoquímica), Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.

ZAMBON, G. A. **Remoção de chumbo ( $Pb^{2+}$ ) utilizando zeólita natural clinoptiolita**. 2003. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.