



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

TESE DE DOUTORADO Nº 105

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE
ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA A PARTIR DE CAULIM DE
ENCHIMENTO, CAULIM DURO E *TUBE PRESS*: APLICAÇÃO
COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada por:

CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR

Orientador: Prof. Roberto de Freitas Neves (UFPA)

**BELÉM
2015**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
(Biblioteca do Instituto de Geociências/UFPA)

Rocha Junior, Carlos Augusto Ferreira da, 1985-

Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e *tube press*: aplicação como adsorvente / Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior. – 2015.

xiv, 127 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Roberto de Freitas Neves

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2015.

1. Zeolitos. 2. Caulim. 3. Síntese inorgânica. 4. Ferro. 5. Adsorção. 6. Amônia. I. Título.

CDD 22. ed. 549.68



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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE
ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA A PARTIR DE CAULIM DE
ENCHIMENTO, CAULIM DURO E *TUBE PRESS*:
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

CARLOS AUGUSTO FERREIRA DA ROCHA JUNIOR

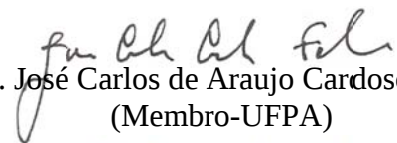
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

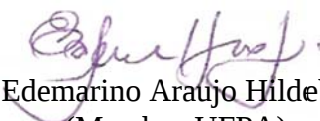
Data de Aprovação: 31 / 03 / 2015

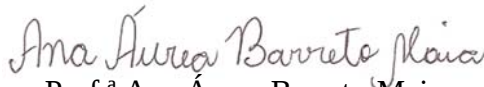
Banca Examinadora:


Prof. Roberto de Freitas Neves
(Orientador- UFPA)


Prof.^a Vanda Pórpino Lemos
(Membro-UFPA)


Prof. José Carlos de Araujo Cardoso Filho
(Membro-UFPA)


Prof. Edemarino Araujo Hildebrando
(Membro-UFPA)


Prof.^a Ana Áurea Barreto Maia
(Membro-UFPA)

Dedico este trabalho a minha esposa Joice Rocha e a meus pais Sr. Reginaldo Rodrigues e Sr^a. Josenaide Rocha pelo amor que estes tem me dado durante todos estes anos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as coisas grandiosas que tem feito na minha, tanto no âmbito pessoal como profissional.

Aos meus pais pelo apoio durante todos esses anos, onde nunca mediram esforços para me dar condições de um desenvolvimento intelectual e humano.

A minha esposa Joice Rocha pelo imenso companheirismo e pela ajuda nos momentos de dificuldade durante o desenvolvimento dos meus trabalhos acadêmicos.

Ao meu Orientador Roberto de Freitas Neves pela singular orientação, companheirismo, confiança e dedicação que foram dedicadas a mim durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Thomas Scheller e Rômulo Simões Angélica pela grandiosa ajuda na discussão de alguns pontos deste trabalho e pela imensa disponibilidade que sempre demonstraram.

Aos alunos/técnicos do Laboratório de Difração de Raios-X: Kelly e André do Instituto de Geociências da UFPA pelas análises de DRX.

Ao Prof. Dr. Cláudio Lamarão do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPA, pelas análises de MEV.

Ao Prof. José Augusto e aos técnicos Leila Hanna e Natalino Siqueira pela ajuda e ensinamento concernente as análises do íon amônio.

A aluna de doutorado Liliane pela ajuda na aquisição dos reagentes para a análise do íon amônio.

Aos meus amigos do PPEQ e PRODERNA Emerson Cardoso Rodrigues, Cristiane Gomes e Cydemar pela ajuda durante a parte experimental deste trabalho.

A meu amigo Prof. Dr. Edemarino pela troca de informações concernentes ao meu trabalho de tese.

Aos professores José Carlos de Araujo Cardoso Filho, Vanda Porpino Lemos, Edemarino Araujo Hildebrando e Ana Áurea Barreto Maia pela participação na banca de defesa de tese.

E a todas as pessoas que ajudaram de forma direta e indiretamente o desenvolvimento desta tese.

Ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão da bolsa.

“Pois o Senhor é quem dá a sabedoria, e da sua boca vem o conhecimento e o entendimento.”

Provérbios 2:6

RESUMO

Com o desenvolvimento tecnológico, vários resíduos, bem como produtos industriais vem sendo transformados em materiais com maior valor agregado. Dentro deste contexto, o resíduo do caulim proveniente do beneficiamento para a cobertura de papel, vem ao longo dos anos sendo empregado como fonte de silício e alumínio na síntese de diferentes tipos de zeólitas (materiais altamente valorizados no mercado mundial) uma vez que se configuram como matérias-primas de baixo custo para este processo. Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de zeólita do tipo faujasita (X e Y) a partir de um resíduo caulínítico, sendo este o caulim duro ou *Flint* (resíduo da lavra) um semi-produto o caulim *tube press* e um produto final o caulim de enchimento. Para o processo de zeolitização de cada caulim utilizou-se em um reator químico o produto de calcinação de cada material (metacaulim), metassilicato de sódio, hidróxido de sódio sólido e água destilada, submetido a 110 °C, tempo de reação de 13 h e relações Si/Al de 2, 4 e 6. Os produtos de cada síntese e os caulins de partida foram caracterizados por análises químicas, físicas e mineralógicas os quais foram: difração de raios-x, fluorescência de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas. A partir destas análises observou-se que todos os caulins apresentaram a formação de zeólita do tipo faujasita, porém com diferenças nas suas intensidades de pico e associações com outras fases zeolíticas. O caulim duro demonstrou um menor potencial de zeolitização na relação de Si/Al igual a 2, quando comparado com os outros dois materiais de partida, supostamente relacionado ao ferro presente em sua composição. Assim foi feito um processo de remoção deste constituinte, através do método de Mehra e Jackson para verificar uma possível maximização no processo de síntese. Novos resultados indicaram uma completa modificações quanto ao domínio e grau de ordem estrutural da fase faujasita, agora passando para a fase majoritária e havendo um aumento no grau de ordem estrutural. Como nesta condição reacional há um menor consumo e custo de matéria-prima e energia para calcinação, utilizou-se este meio como ponto de partida para um planejamento experimental a fim de avaliar melhores condições reacionais. Neste planejamento variou-se alguns parâmetros de síntese como: temperatura, tempo de reação, relação Si/Al e H₂O/Na₂O. Os resultados do planejamento estatístico mostraram a formação de faujasita nos 32 pontos de estudo, assim como uma região ótima com 8 pontos do planejamento, na qual esta fase é dominante. Nesta região o ponto 13 (Si/Al igual a 2, 7 h, 120 °C e H₂O/Na₂O igual a 80) mostrou-se como a melhor condição reacional em relação ao grau de ordem estrutural. A zeólita sintetizada neste ponto, demonstrou uma alta capacidade de adsorção de amônio e percentuais próximos a 85 % de eficiência até 60 ppm. O modelo de Langmuir mostrou-se mais adequado que o de Freundlich e Sips no ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção de NH₄⁺ é um processo espontâneo e exotérmico, na qual a elevação de temperatura de 25 a 60 °C promove uma pequena redução na capacidade adsortiva.

Palavras-chave: Zeólita Y, Caulim, Síntese, Ferro, Adsorção, Amônio.

ABSTRACT

The main purpose of this work is zeolite synthesis of faujasite type (X and Y) from kaolin from the beneficiation process for paper coating, hard kaolin or Flint (mining of waste), tube press kaolin and filler kaolin. For each process zeolitização kaolin used in a chemical reactor a product of calcination of each material (metakaolin), sodium metasilicate, solid sodium hydroxide and distilled water, subjected at 110 ° C, reaction time 13 h Si / Al ratio of 2, 4 and 6. The products of each zeolite synthesis as well as the starting kaolin were characterized by chemical, physical and mineralogical analyzes such as X-ray diffraction, X-ray fluorescence, electron microscopy scan and thermal analysis. From these tests, it was observed that all the kaolin showed the formation of faujasite zeolite, but with differences in the peak intensities and their associations with other zeolite phases. Hard kaolin showed a lower potential zeolitization into the Si / Al ratio equal to 2 compared with the other two supposedly related to the iron present in its composition, thus made was a removal process of this constituent, by Mehra and Jackson method to verify a possible maximization in the synthesis process. New results indicated a complete modifications to the area and degree of structural order of faujasita phase, now moving into a major phase and there is an increase in the degree of structural order. As this reaction condition for consumption and a lower cost of raw materials and energy for calcination This medium was used as a starting point for an experimental design to evaluate the best reaction conditions. This design was varied some parameters of the synthesis as temperature, reaction time, Si / Al ratio and H₂O / Na₂O. The results of the statistical design showed the formation of faujasite in 32 points of study, as well as a great region with 8 points of planning, in this region point 13 proved the best reaction conditions. The zeolite synthesized at this point, showed an increase of ammonium adsorption capacity and percentage near 85 % efficiency up to 60 ppm. The Langmuir model was more suitable than the Freundlich and Sips in agreement with experimental data. The thermodynamic parameters showed that adsorption of NH₄⁺ is a spontaneous and exothermic process, in which the temperature rise from 25 to 60 ° C promotes a small decrease in the adsorption capacity.

Key words: Zeolite Y, Kaolin, Synthesis, Iron, adsorption, ammonium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1: Representação da estrutura cristalina da caulinita.	6
Figura 3. 2: Representação da célula unitária da caulinita.	6
Figura 3. 3: Perfil da região do Rio Capim	12
Figura 3. 4: Variação no perfil geológico do depósito da Região do Capim.	13
Figura 3. 5: Mapa da localização da IRCC e PPSA.	14
Figura 3. 6: Beneficiamento a úmido do caulim para utilização na indústria do papel.....	15
Figura 3. 7: Início do condicionamento de uma das áreas de exploração de caulim na Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) para posterior reflorestamento.....	16
Figura 3. 8: lagoa de sedimentação da CADAM S.A.....	17
Figura 3. 9: Lagoa de sedimentação da IRCC.	17
Figura 3. 10: Reflorestamento de algumas das lagoas de sedimentação da IRCC.....	18
Figura 3. 11: Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro.	21
Figura 3. 12: Representação esquemática da formação de USC a partir de uma UBC: a) unidade primária, b) unidade secundária S6R, c) unidade secundária S4R.....	21
Figura 3. 13: Unidades secundárias das zeólitas.	21
Figura 3. 14: Algumas unidades e cages (gaiolas)/cavidades presentes nas estruturas de varias zeólitas.	22
Figura 3.15: Formação de diferentes zeólitas a partir de unidades secundarias de construção	22
Figura 3. 16: Estrutura da zeólita A evidenciando seu poro constituído por um anel de 8 tetraedros (8-anel).....	23
Figura 3. 17: Síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH ⁻ e/ou F ⁻) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal	26
Figura 3. 18: Estrutura da zeólita faujasita evidenciando a supercavidade α (13Å), abertura de poro 12-anel (7,4Å), unidade sodalita (verde) e USC D6R (amarelo).	27
Figura 3.19: Esquema morfológico da zeólita faujasita a) octaédrica e b) geminação tipo espinélio.....	28
Figura 3. 20: Esquema de adsorção: (a) física e (b) química nos sítios ativos S', S'' e S'''.....	34
Figura 3. 21: Tipos de isotermas de fisissorção.	38
Figura 4. 1:Fluxograma do processo de extração do ferro nos caulins duro.	46

Figura 5. 1: Difratoograma do Caulim <i>tube press</i>	53
Figura 5. 2: Difratoograma do Caulim de enchimento.	53
Figura 5. 3: Difratoograma do Caulim duro.	53
Figura 5.4: Difratoograma do caulim <i>Tube press</i> , enchimento e duro.	54
Figura 5. 5: a) Caulim <i>Tube press</i> e b) Caulim de enchimento.	54
Figura 5.6: Difratoogramas dos caulins a) <i>tube press</i> b) enchimento calcinados a 600 e 700°C.	54
Figura 5.7: Difratoogramas do caulim duro calcinado a 600 e 700°C.	55
Figura 5. 8: Modificação na coloração do caulim duro, após o método de Merha e Jackson: a) <i>in natura</i> b) tratado.	57
Figura 5.9: Comparação entre os três níveis de lixiviação de cada tipo de caulim.	58
Figura 5.10: Análise granulométrica dos caulins CTP e CE <i>in natura</i> e calcinados a 600 e 700°C.	60
Figura 5.11: Análise granulométrica do caulim duro <i>in natura</i> e calcinados a 600 e 700°C.	60
Figura 5.12: Análise termogravimétrica e Termodiferencial dos caulins <i>tube press</i> e enchimento.	62
Figura 5.13: Análise termogravimétrica e Termodiferencial do caulim duro.	62
Figura 5.14: Fotomicrografia do CTP.	63
Figura 5.15: Fotomicrografia do caulim CE.	64
Figura 5.16: Fotomicrografia do caulim duro.	64
Figura 5.17: Análise de EDS do CD.	64
Figura 5. 18: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CTP calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6. Zeólita X como (X), zeólita Y (Y), sodalita (S), zeólita P (P).	66
Figura 5. 19: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CE calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6. Zeólita chabazita como (C).	66
Figura 5. 20: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CD calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6.	67
Figura 5. 21: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CD tratado, calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6.	67
Figura 5. 22: DRX de alguns meios reacionais do planejamento experimental.	68
Figura 5. 23: Análise térmica dos produtos do CTP (600°C, Si/Al igual a 2) (a) CE (600°C, Si/Al igual a 4) (b) e CD (600°, Si/Al igual a 2) (c).	70
Figura 5. 24: Análise térmica dos pontos 11 (a) e 13 (b) do planejamento experimental.	71

Figura 5. 25: Fotomicrografia produtos de síntese do CE (700°C, Si/Al igual a 4) (a) e CD (600°C, Si/Al igual a 6) (b).	72
Figura 5. 26: Fotomicrografia dos pontos 13 (a, b), 14 (c, d) e 9 (e, f) do planejamento experimental.	72
Figura 5. 27: Cinética de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y a 25°C.	73
Figura 5. 28: Isotermas de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y em diferentes temperaturas.	74
Figura 5. 29: Relação entre a remoção de NH_4^+ em zeólita Y a concentração inicial (C_i).	75
Figura 5. 30: Variação do parâmetro de cela (a) em relação a NH_4^+ adsorvido.	75
Figura 5. 31: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).	77
Figura 5. 32: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).	78
Figura 5. 33: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Sips nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).	78
Figura 5. 34: Ajuste do modelo de Langmuir aos ensaios de adsorção.	79
Figura 5. 35: Variação da constante K de equilíbrio em função da temperatura.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: grupos das zeólitas baseadas nas USC.	23
Tabela 3. 2: Comparação da adsorção química e física.....	35
Tabela 4. 2: Planejamento experimental para a zeolítização do CDT.....	49
Tabela 5. 1: Análise química por FRX do CD, CTP e CE.	56
Tabela 5. 2: Dados da extração de ferro dos caulins CDI, CD600C e CD700C.	57
Tabela 5. 3: Valores estatísticos do teste de Tukey.	58
Tabela 5. 4: Análise química da região ótima do planejamento estatístico.....	69
Tabela 5. 5: Parâmetros das Isotermas.	77
Tabela 5. 6: Parâmetros termodinâmicos.	80

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. CAULIM.....	5
3.1.1. Metacaulinita	9
3.1.2. Ferro no caulim	9
3.1.3. Distribuição Geográfica dos Depósitos de Caulim.....	11
3.1.3.1. Caulim do Rio Jari.....	11
3.1.3.2. Caulim do Rio Capim.....	12
3.1.4. Beneficiamento de Caulim.....	14
3.2. ZEÓLITA	18
3.2.1. Estrutura e classificação das zeólitas.....	20
3.2.2. Síntese de zeólitas	24
3.2.3. Zeólita Faujasita.....	26
3.2.4. Propriedades e usos das zeólitas	29
3.3. ADSORÇÃO.....	31
3.3.1. Tipos de Adsorção	32
3.3.2. Tipos de adsorventes	35
3.3.3. Tipos de isothermas.....	37
3.3.4. Equações para as isothermas de adsorção	39
3.3.5. Estudo termodinâmico do processo de adsorção	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	43
4.2. ANÁLISE DE RIETVELD.....	43

4.3. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X(FRX)	43
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
4.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	44
4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA (ATD E TG).....	44
4.7. CAULIM	44
4.8. PRODUÇÃO DE METACAULIM	45
4.9. TRATAMENTO DO CAULIM DURO (EXTRAÇÃO DE FERRO).....	45
4.9.1. Análise do teor de ferro no caulim duro	47
4.10. ANÁLISE COLORIMÉTRICA DO FERRO EM SOLUÇÃO	47
4.11. PROCESSO DE SÍNTESE ZEOLÍTICA.....	47
4.11.1. Processo preliminar.....	47
4.11.2. Zeolitização de caulim duro tratado para a formação de zeólita faujasita.....	48
4.12. PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NH_4^+ EM ZEÓLITA Y	49
4.13. ANÁLISE DA AMÔNIO PELO MÉTODO DE NESSLER.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1. CAULIM	51
5.1.1. Análise de difração de raios-x.	51
5.1.2. Análise química por fluorescência de raios-x	55
5.1.3. Extração de ferro.....	56
5.1.4. Análise granulométrica.....	59
5.1.5. Análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA)	61
5.1.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
5.2. ZEÓLITA	65
5.2.1. Ensaios preliminares de síntese de faujasita.....	65
5.2.2. Análise química das Zeólitas dos pontos da região ótima do planejamento estatístico	69
5.2.3. Análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA)	70
5.2.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	73
5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE NH_4^+	79
6. CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE	91

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que apresenta enorme potencial geológico, exibindo uma extensa área territorial, propícia à exploração mineral. Dentro deste cenário, a região amazônica apresenta-se com ampla potencialidade para a exploração de recursos minerais tais como, o ferro, manganês, cobre, ouro, estanho, bauxita, caulim entre outros.

As reservas brasileiras relacionadas ao caulim estão avaliadas em 28% da estimativa mundial, sendo que dentro do território nacional estas reservas concentram-se em sua quase totalidade (93%) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíferos do país: Rio Capim, no estado do Pará; Jari, no Estado do Amapá e no município de Manaus, no Estado do Amazonas. O material argiloso encontrado nestes depósitos apresenta granulometria bem fina, com altas concentrações de caulinita, podendo apresentar concentrações significativas de óxidos de ferro e titânio, que afetam a cor branca original desta rocha (Farias 2009).

No Estado do Pará estes depósitos são propriedades de três empresas exploradoras de caulim, a Imerys Rio Capim Caulim S/A–IRCC, Pará Pigmentos S/A–PPSA e a Companhia Brasileira de Equipamento-CBE. Sendo que as duas primeiras utilizam o caulim na indústria do papel, para revestimento e cobertura e a última, na indústria de cimento como pozolana.

Em 2010, a IRCC e a PPSA foram responsáveis por 80% da produção nacional de caulim beneficiado, destinando-se este material exclusivamente para o mercado externo. Esta participação no mercado do caulim foi responsável por um faturamento de 220 milhões de dólares de um montante nacional de 275 milhões (Martires 2011).

Como podemos observar é notória a importância destas duas empresas para a economia, tanto no âmbito nacional quanto estadual. Porém, o processo de beneficiamento destas empresas traz consigo um grande impacto ambiental, uma vez que são geradas grandes quantidades de resíduos durante a transformação do caulim bruto, para um produto comercial. Neste processamento três resíduos são gerados, um rico em quantidade de quartzo, outro constituído principalmente de caulim com granulometria grosseira e o terceiro formado por caulim com alto teor de ferro. Enquanto, que este último se aproveita 15% para ser usado com o caulim industrialmente aproveitável, ficando o restante disposto na mina após a exploração, os outros dois resíduos são depositados em extensas lagoas de rejeito, que necessitam de grandes áreas desmatadas para sua construção. Estas, trazem enormes perdas ao ecossistema regional, apesar de serem feitos projetos de reflorestamento em parte destas áreas, mas como se saber, uma completa recuperação da área afetada jamais será totalmente alcançada.

Para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos da industrial do caulim, vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de aproveitar estes materiais em diversos processos tecnológicos como, na produção de zeólitas (Saldanha 2006, Maia 2007, Maia *et al.* 2007, 2008 e 2011, Moraes 2008, Paz *et al.* 2010, Paz 2008, Moraes 2010, Menezes 2010 Silva 2010, Santos 2011 e Hildebrando 2012), material adsorvente (Sena 2005), cerâmica e refratários (Flores 2000, Martelli 2006) e cimento (Barata & Dal Molin 2002, Barata 2007).

A semelhança na composição química destes resíduos caulíníticos, com o material vulcânico precursor das zeólitas naturais foi à principal razão do desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima. Breck (1974) em seus trabalhos reporta a obtenção de inúmeros tipos de zeólitas a partir de caulim calcinado como, zeólita X, Y, A, P, S, L, K-F, D entre outras. As duas primeiras apresentam destaque quanto à utilização em processos de craqueamento catalítico e adsorção.

A utilização de zeólitas sintéticas produzidas a partir de resíduos industriais, em processos de adsorção, vem ao longo dos anos tomando grande força. Principalmente pela sua alta eficiência e baixo custo. Na agricultura a utilização deste material vem ganhando notoriedade, pois minimizar as perdas de nitrogênio por lixiviação e volatilização no solo, assim como funciona como fertilizante de liberação lenta deste nutriente.

A amônia que na agricultura é benéfica, quando presente em concentração elevada nos efluentes tanto industriais quanto municipais, poderá causar uma importante degradação quando em contato com rios e lagos. Um dos principais efeitos é a eutrofização destes mananciais, isto é, uma alta disponibilidade de nutrientes nestes ambientes aquáticos, provocando um aumento excessivo de algas. Este crescimento acelerado pode gerar uma redução do oxigênio dissolvido, provocando a morte e consequente decomposição de muitos organismos, diminuindo a qualidade da água e alterando profundamente o ecossistema. Em alguns casos a degradação é tão acentuada que transformam estes ambientes em esgotos a céu aberto.

Existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes com alta concentração de amônio, como por exemplo, tratamento químico, troca iônica seletiva, adsorção e nitrificação-desnitrificação biológica. No entanto, a aplicação de zeólitas como adsorvente deste íon é uma das tecnologias mais eficaz (Arslan & Veli 2011). Diversos trabalhos como de Cincotti *et al.* (2001), Zheng *et al.* (2008), Vassileva & Voikova (2009), Huang *et al.* (2010), Arslan & Veli, (2011), Huo *et al.* (2012) e Otal *et al.* (2013) mostram uma grande eficiência das zeólitas na remoção do íon amônio em solução aquosa.

Tomando como base o que foi exposto acima, este trabalho objetiva a utilização de três tipos de caulim para a síntese de zeólita do tipo faujasita (X e Y). Dois destes, o caulim de enchimento (CE) e *tube press* (CTP), produto e semi-produto do beneficiamento na indústria do papel e um terceiro, um resíduo caulínico denominado caulim *flint* ou duro (CD). A escolha dos caulins beneficiados e residual tem como objetivo a comparação entre estes, bem como seus produtos zeolíticos, a fim de avaliar o potencial do resíduo industrial, frente a matérias primas já tratadas. Pois, a utilização de material de partida de baixo custo oferece vantagens econômicas sobre material beneficiado. O trabalho objetiva também estudar o processo de adsorção do íon amônio (NH_4^+) no material zeolítico obtido.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito (caulim duro), semi-produto (*tube press*) e um produto final do beneficiamento do caulim a fim de avaliar possíveis diferenças neste processo, bem como utilizar esta fase zeolítica em processo de adsorção.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Maximizar a produção de zeólita faujasita, a partir do planejamento composto central rotacional (PCCR).

- Utilizar zeólita do tipo faujasita na adsorção de amônio em solução aquosa, através do método do banho finito, assim como avaliar os ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados de adsorção.

- Avaliar os parâmetros termodinâmicos envolvidos na adsorção como: a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia (ΔH) e entropia (ΔS).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CAULIM

Alguns autores creem que a palavra caulim, deriva do nome de uma província da China *kaoling* (colina alta), de onde alguns missionários e exploradores europeus no século XVIII, faziam referência a uma argila branca, utilizada para fazer porcelana (Norton 1975, Gomes 1986).

Atualmente, segundo Murray (2007) o termo caulim é utilizado tanto relacionado a rocha quanto a minerais. Quanto à rocha, significa que esta é constituída predominantemente de caulinita e/ou um dos minerais do grupo do caulim. Com relação a minerais, designa o nome do grupo dos minerais caulinita, dickita, nacrita e halloysita, sendo a caulinita o mineral mais comum do caulim. De acordo com Murray & Keller (1993) outros minerais acessórios podem ser encontrados como, por exemplo, o quartzo, mica, feldspatos, óxidos de Fe, Ti, Al e outros.

O caulim de acordo com Grim (1968) é uma rocha essencialmente formada por material argiloso formado por silicato de alumínio, sendo que sua estequiometria se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O seu principal constituinte é caulinita, cuja célula unitária apresenta a formulação de $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, mostrando uma composição química teórica de 39,8 % de Al_2O_3 , 46,3 % de SiO_2 e 13,9 % de H_2O .

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (tetraédrica:octaédrica) (Figura 3.1), em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligadas entre si em uma única camada, através de oxigênio em comum, dando uma estrutura fortemente apolar (Souza Santos 1989).

Na folha octaédrica só 2/3 das posições catiônicas coordenadas estão preenchidas por Al, daí chamar-se dioctaédrica ao subgrupo do caulim (Gomes 1986). As folhas tetraédricas e octaédricas são continuas ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo *c*. A difração de raios-x revela que o espaçamento basal indicado por (001) entre estas camadas é de 7,15 Å. Sendo que em média, em um cristal de caulinita pode ser encontrado entre 40 a 50 camadas estruturais (Gomes 1986, Souza Santos 1989). A ligação entre estas camadas adjacentes é feita por ligações de hidrogênio entre átomos O^{2-} e grupos de OH^- de planos atômicos justapostos. A energia de ligação entre estas camadas é variável dentro do grupo do caulim, porém para todas as espécies, entre 500 °C e 700 °C todos os OH são eliminados (Gomes 1986).

Nas primeiras análises para o entendimento da estrutura da caulinita, Gruner afirmou que a mesma apresentava uma estrutura monoclínica, porém estudos posteriores como o de

Brindley e Robinson mostraram que a maior parte das caulinitas apresenta estrutura triclinica (Figura 3.2) (Norton 1975).

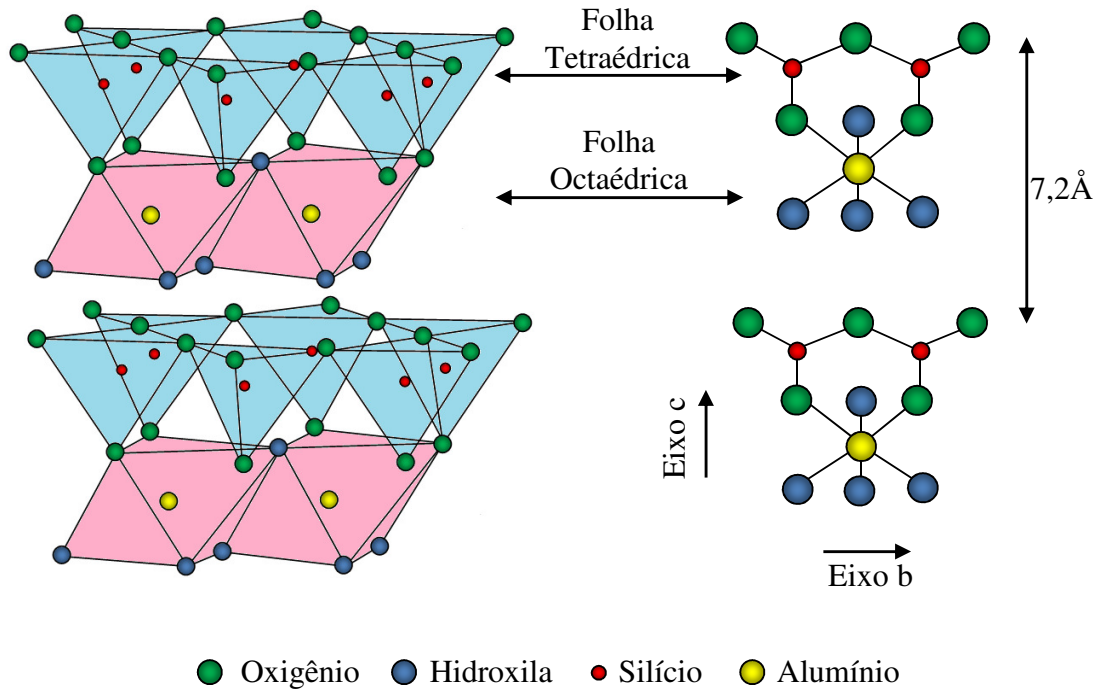


Figura 3. 1: Representação da estrutura cristalina da caulinita (Fonte: Próprio autor)

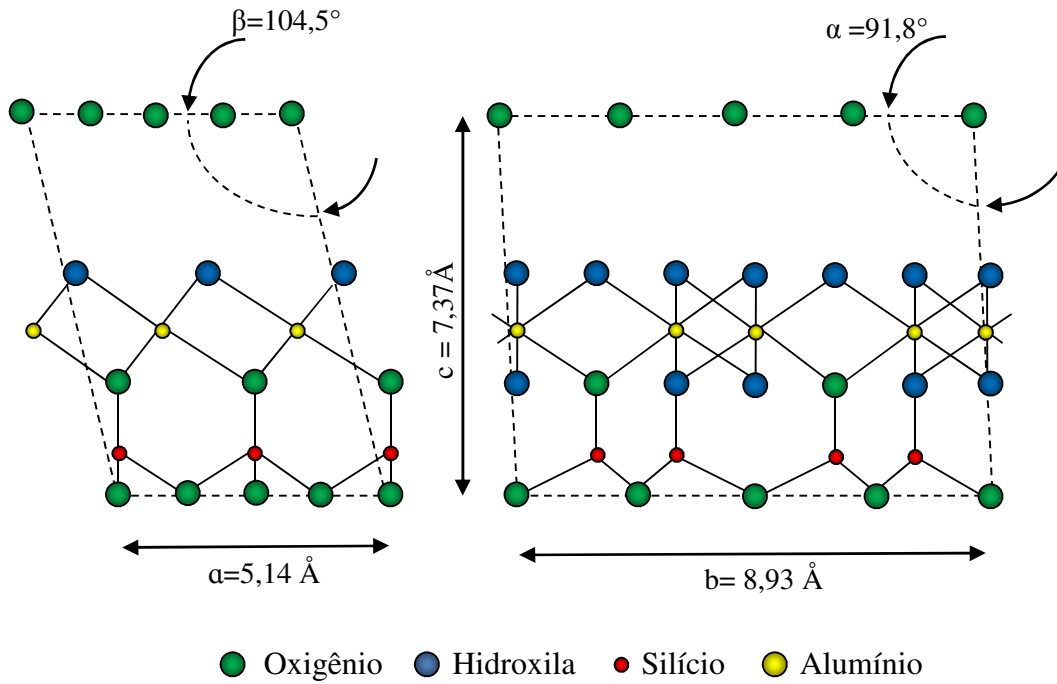


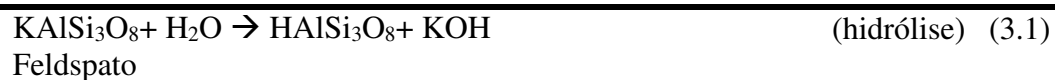
Figura 3. 2: Representação da célula unitária da caulinita (Fonte: Próprio autor)

Na caulinita do tipo bem cristalizada, isto é, com ordem no eixo *b*, os ângulos permitem uma sequência de empilhamento regular ao longo deste eixo, mas com um deslocamento ao longo do eixo *a*. Análises de microscopia eletrônica de caulinita bem cristalizada mostram que esta é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal. Em muitos caulins sedimentares e argilas refratárias encontra-se caulinita com uma estrutura apresentando um deslocamento ao acaso das camadas paralelamente ao eixo *b*. Sendo este tipo de caulinita chamada de mal cristalizada ou mais apropriadamente com desordem ao longo do eixo *b*. Nas partículas desse tipo de caulinita, o perfil hexagonal é geralmente menos nítido, contudo podem existir, as placas são menores e mais finas, às vezes, as placas são tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (Souza Santos 1989).

A formação do caulim está intimamente ligada à alteração de silicatos de alumínio, predominantemente de feldspatos (componentes usuais de pegmatitos, granitos e outros tipos de rochas ricas em feldspato) em jazidas de valor econômico, podendo ocorrer em dois tipos de depósito: primário ou residual e secundário (Luz & Damasceno 1993, Souza Santos 1989).

Os caulins primários originam-se da alteração de rochas *in situ*, ou seja, é um produto direto da degradação destas rochas e, portanto raramente se encontra um caulim puro como produto final, mas uma mistura de caulim, feldspato parcialmente decomposto e minerais rochosos inalterados (Norton 1975, Luz & Damasceno 1993). Depósitos de caulins primários contendo biotita sofrem alterações tanto na caulinização como em sua coloração, pelo efeito do ferro. Em geral, os minerais responsáveis (anatásio, rutilo, biotita) pela coloração deste caulim se encontram em maior concentração na fração de 20 μm (Gomes 1986). A pureza do caulim depende da pureza da rocha original, do grau de desintegração desta rocha, da quantidade de matérias externas perdidas por dissolução e quantidades de impurezas de outras procedências. De acordo com sua origem, estes caulins são classificados como (Luz & Damasceno 1993):

→ Intemperizado: neste depósito há alteração de feldspatos e outros silicatos de alumínio constituintes de rochas metamórficas. Este processo ocorre basicamente em regiões de clima tropical, na qual seu ambiente quente e úmido favorece os parâmetros necessários para a alteração (Luz & Damasceno 1993). Sendo que de acordo com Norton (1975), as reações de alteração ocorrem simultâneas e/ou etapas, como descrito nas equações 3.1, 3.2, 3.3:



→Hidrotermal: os granitos são as rochas-mãe mais comuns na formação dos depósitos hidrotermais de caulins primários, sendo que a alteração destas rochas ocorre pela circulação de fluidos quentes, provenientes do interior da crosta em seus poros.

→Solfatara: as rochas nestes depósitos são alteradas pela ação de emanções vulcânicas ácidas, constituídas de vapores ou água, rica em enxofre.

Os caulins secundários são materiais argilosos que provêm da lavagem de massas rochosas e que se depositam em estratos pela ação da água, geleiras ou ar. Estes depósitos podem ser rios com baixa velocidade de correnteza, lagos, pântanos, lagunas e outros. A purificação destes caulins se dá tanto durante o transporte como no depósito (Norton 1975, Souza Santos 1989). Estes caulins apresentam baixo teor de quartzo e mica, porém apresentando contaminação de óxido de ferro e titânio.

De acordo com Souza Santos (1989) a granulometria naturalmente fina destes caulins, permite que fique longo tempo em suspensão e também dão origem a extensos depósitos com grande valor agregado.

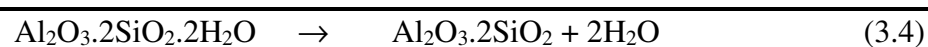
Os caulins secundários são classificados em 3 grupos: caulins sedimentares, areias cauliniticas, argilas plásticas, refratárias e silicosas. O caulim sedimentar apresenta uma característica bastante marcante após o beneficiamento, mostrando uma percentagem superior a 60% em caulinita, o que confere a este material um aproveitamento na indústria do papel. Esta apreciável característica encontrada nos caulins sedimentares já não ocorre nas areias cauliniticas, uma vez que apenas 20% de caulinita são aproveitáveis após o beneficiamento. As argilas plásticas são constituídas essencialmente de caulinita, com a presença de illita e material carbonoso, composição química similar as da refratária, porém com associação de gibbsita e halloysita. A argila silicosa (*Flint clay*) é constituída basicamente por caulinita, ferro e outros componentes fundentes (Bristow *apud* Souza Santos 1989).

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é

quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH, tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura; é macio e pouco abrasivo, possui baixas condutividades de calor e eletricidade, e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes (Silva 2001). Uma das mais importantes aplicações do caulim é como agente de enchimento (*filler*) e de cobertura (*coating*) na produção do papel (Murray 2007). Sendo também utilizado em outros seguimentos industriais como, por exemplo, cerâmico, plástico, borracha, tintas, materiais refratários, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, além de sua utilização como matéria-prima em processos de síntese zeolítica.

3.1.1. Metacaulinita

A metacaulinita é um material formado a partir da transformação térmica da caulinita, sendo este processo iniciado aproximadamente a 450°C e que é completado a 600°C. Nesta transformação ocorre um processo de desidroxilação da estrutura da caulinita conforme a equação (3.4). Este material formado é amorfo, porém com alguma estrutura residual, na qual a perda de hidroxila promove apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons alumínio na camada octaédrica (Souza Santos 1989). Em uma análise térmica da caulinita pode se observar esta transformação a partir de um pico endotérmico no termograma na faixa de temperatura mencionada para a desidroxilação. Porém de acordo com Grim (1968) poderá haver uma modificação nesta faixa de uma caulinita para outra, sendo esta variação explicada pela diferença nos tamanhos das partículas de cada amostra, bem como sua cristalinidade.



3.1.2. Ferro no caulim

O ferro pode se apresentar em diferentes formas nos caulins como, por exemplo, hidróxidos amorfos (ferrihidratos), compostos orgânicos, óxidos hidratados (α -Fe₂O₃ hematita, γ -Fe₂O₃ (maghemita), Fe₃O₄ (magnetita) ou hidróxidos (α -FeOOH (goethita), α -FeOOH.nH₂O (limonita), γ -FeO(OH) (lepidocrocita) e β -FeOOH (akaganeita)), ferro dos minerais acessórios e ferro estrutural da caulinita (Wearver *et al.* 1967, Herbillon *et al.* 1976, Olphen & Fripiart 1979). Sendo os óxidos hematita e a goethita mais amplamente encontradas nos caulins.

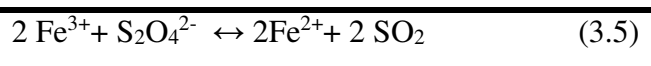
Hematita principalmente na forma de partículas muito finas e goethita adsorvida na superfície da caulinita (Schwertmann 1973, Castelein *et al.* 2002). De acordo com Murad & Wagner (1996) e Carceller *et al.* (1998) quantidades de ferro acima de 1% em peso, são capazes de alterar a coloração do caulim para tons marrom e/ou vermelho.

A caulinita tem sido considerada como um argilomineral que não apresenta substituições isomórficas. No entanto, a presença de íons de Fe tem sido sistematicamente detectada em caulinitas. Graças à utilização crescente de técnicas como, por exemplo, Ressonância Paramagnética Eletrônica, infravermelho e espectroscopia Mössbauer. Numerosos estudos têm mostrado que caulinitas, por vezes, apresentam pequenas quantidades de Fe^{+3} em coordenação octaédrica (Muenier 2005). Observou-se que à medida que a quantidade de ferro na estrutura da caulinita aumenta, menor é sua cristalinidade, assim como as de melhor cristalinidade apresentam um menor percentual de ferro ou não apresentam substituição (Cantinolle *et al.* 1984). Outro aspecto que pode ser associado com a substituição isomórfica do Al por Fe é a diminuição na taxa de crescimento e tamanho dos cristais de caulinita (Muenier 2005).

A remoção de ferro (branqueamento) dos caulins é feita através de lixiviação redutora. Nesta são utilizados agentes redutores enérgicos como tiosulfato de sódio, sulfito de sódio, zinco metálico e ditionito de sódio, capazes de provocar a redução do ferro presente, na forma de óxidos e/ou hidróxidos férricos, para uma valência +2 (ferroso), na qual este íon é solúvel em água, podendo ser removido posteriormente em uma operação de filtragem (Luz *et al.* 2005). De acordo com Luz & Damasceno (1993) o agente redutor mais largamente empregado industrialmente é o ditionito de sódio.

Um procedimento bastante difundido para remoção de ferro foi proposto por Mehra e Jackson (1960) onde uma amostra de caulim é lixiviada com uma solução contendo ditionito de sódio, citrato de sódio e bicarbonato de sódio em uma ou mais extrações de 15 min à temperatura de aproximadamente 80 °C.

A reação de redução do ferro trivalente com o agente ditionito de sódio pode ser descrito de acordo com a equação (3.5).



3.1.3. Distribuição Geográfica dos Depósitos de Caulim

O mundo dispõe de grandes depósitos de interesse comercial de caulim os quais têm ampla distribuição no planeta. Sendo destaque a quantidade e qualidade do caulim encontrado no Brasil, utilizado principalmente como carga e cobertura na indústria de papel. Estes depósitos brasileiros são em sua maioria de origem sedimentar (97%) localizados na região norte do país: Pará (cujos detentores são a Imerys Rio Capim Caulim S/A–IRCC, Pará Pigmentos S/A–PPSA e Companhia Brasileira de Equipamento-CBE), Amapá (CADAM) e Amazonas (Mineração Horboy Clays Ltda). No contexto mundial, a produção de caulim (66,5%) se concentra basicamente em 6 países: EUA, Uzbequistão, Alemanha, República Tcheca, Reino Unido e o Brasil, sendo que este responde com um percentual de 6,8% (Mártires 2011).

Segundo Mártires (2011) a produção brasileira de caulim ainda está voltada, quase que exclusivamente para a exportação, uma vez que 98% desta vai para outros países como: a Bélgica (36%), Estados Unidos (18%), Canadá (17%), Finlândia (12%), Japão (7%) e outros (10%). Ressaltando-se que dentre todas as empresas produtoras de caulim no Brasil, apenas três foram responsáveis por 99% destas exportações, sendo estas a IRCC, CADAM e PPSA. Tal participação destas empresas já era esperada, uma vez que são as maiores produtoras de caulim no cenário nacional, sendo que a IRCC participa com 54,2%, PPSA 26,6% e CADAM 13,7%. Com relação ao consumo interno, Grande parte do caulim provém das minas existentes nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e outros estados de menor produção.

3.1.3.1. Caulim do Rio Jari

O depósito de caulim da região do Jari foi pesquisado em 1967 pela empresa de Mineração Santa Mônica. Este depósito está localizado no Morro do Filipe, situada em Magazão, município de Vitória do Jari, no Estado do Amapá. Sobre a camada de caulim encontra-se uma camada de argila aluminosa laterítica, colorida em vermelho (Sousa Santos 1992). A cor da camada de caulim varia desde cinza clara a branca, é pouco porosa apresenta partículas muito finas, normalmente $90\% < 2 \mu\text{m}$, sendo estas constituídas por pequenas placas cauliniticas sem books ou stacks (empilhamento das placas), também apresenta pouco teor de quartzo em partículas grandes (Santos Santos 1992, Murray 2006).

Atualmente, o caulim do Rio Jari está sendo industrializado pela empresa Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), sendo que a mina, a lavra e o início do mineroduto situam-se no

Amapá, transferindo-se o minério para o beneficiamento no Pará no município de Almerim (Monte *et al.* 2001).

3.1.3.2. Caulim do Rio Capim

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

A mina do Capim apresenta uma sequência de rochas sedimentares e sedimentos não consolidados, representada por arenitos, folhelhos, argilitos, siltitos e caulim, com ocorrências associadas a platôs que se apresentam extremamente recortados. O horizonte caulínico encontra-se recoberto por um capeamento argilo-arenoso, que grada para um arenito fino friável, localmente conglomerático. Estes sedimentos são denominados como Unidade Superior, enquanto a Unidade Inferior é formada principalmente por caulim como mostra a Figura 3.3 (Simonetti 2006 *apud* Criscuolo 2008).

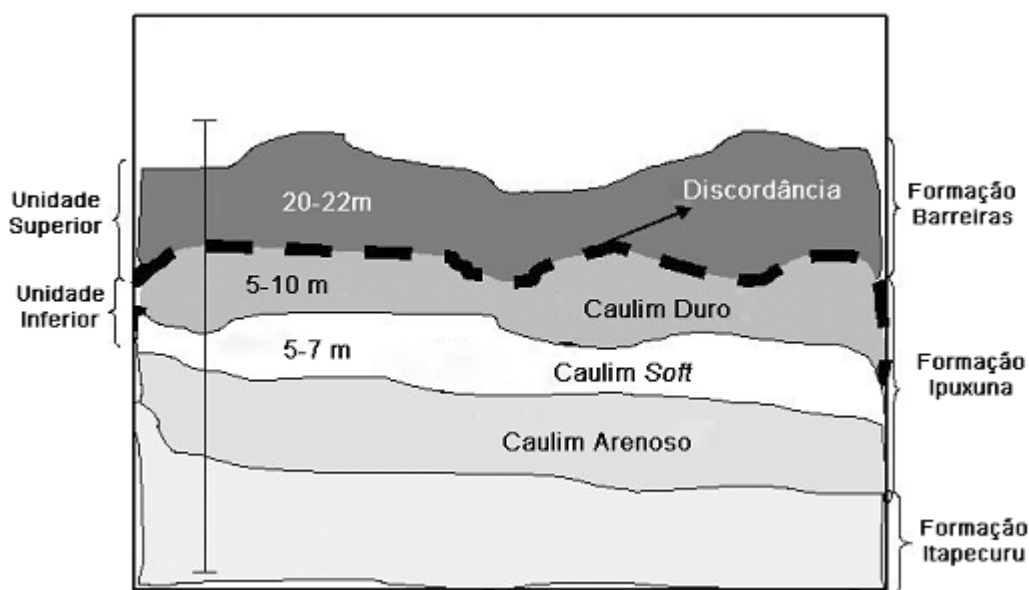


Figura 3. 3: Perfil da região do Rio Capim (Fonte: Carneiro *et al.* 2003)

A unidade superior é formada por sedimentos arenosos na sua porção inferior, com sedimentos siltosos e argilosos na porção mediana e fracamente arenosos no topo. A unidade inferior é formada principalmente de caulim, sendo dividida em dois seguimentos. Uma camada inferior constituído de caulim relativamente grosseiro e uma camada superior de caulim com granulometria fina. A camada inferior é constituída de um caulim macio com um tamanho de

partícula de 50-65 % menor que 2 μm . Este caulim é bem cristalizado e análises de microscopia eletrônica mostram muitos empilhamentos denominados *booklets*.

A camada superior mostra um caulim muito fino denominado de duro ou *flint*, apresentando um aspecto mosqueado, com coloração variando de branco a amarelo, ou vermelho, dependendo do grau de impregnação dos hidróxidos e óxidos de ferro e titânio (Simonetti 2006 *apud* Criscuolo 2008). 85 % de suas partículas têm um tamanho menor que 2 μm ou mais, sendo que estas podem apresentar uma morfologia um pouco arredondada (Murray 2006). Apesar de apresentar altos teores de ferro e titânio o caulim duro pode ser aproveitado parcialmente no processo de beneficiamento do caulim para a cobertura de papel, sendo este misturado em pequenas quantidades em torno de 15 % com o caulim *soft*.

De acordo com Criscuolo (2008) há uma variabilidade ao longo do perfil geológico nos depósitos de caulim do Rio Capim em função da profundidade, ou seja, a alvura apresenta maior variação ao longo da seção vertical do que na horizontal, ocorrendo um acréscimo no valor das alvuras à medida que a Profundidade aumenta; ocorre também neste sentido, uma piora da reologia do minério, os teores de TiO_2 e Fe_2O_3 diminuem, a granulometria fica mais grosseira e o percentual de quartzo aumenta (Figura 3.4).

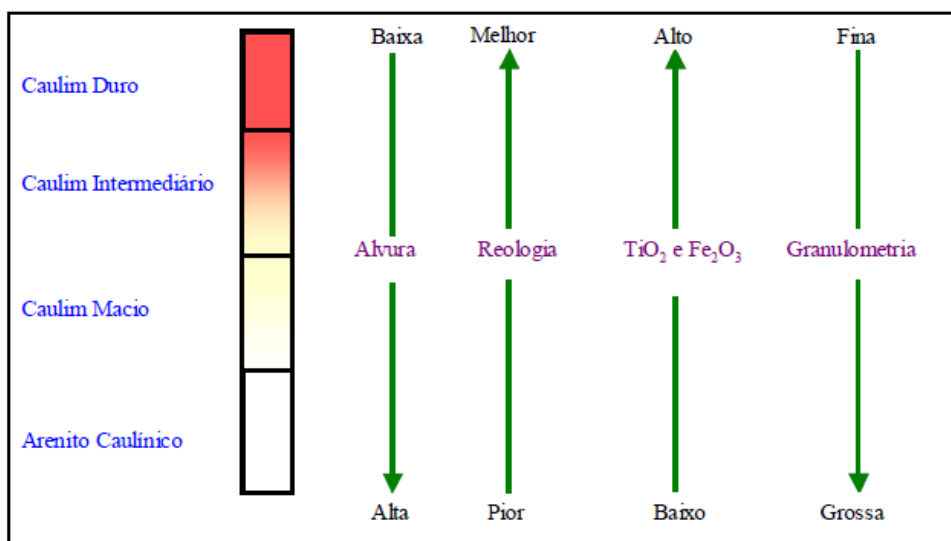


Figura 3. 4: Variação no perfil geológico do depósito da Região do Capim (Fonte: Criscuolo 2008)

Estes depósitos da Região do Capim, mais especificamente em Ipixuna do Pará são explorados por duas empresas (Figura 3.5): a Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) e a Pará Pigmentos S.A., sendo ambas pertencentes à Imerys. Na mina da IRCC se processa apenas a

rutilo, a hematita, a mica e a pirita com a utilização de equipamentos magnéticos com campo de até 50 kGauss. Na delaminação os *booklets* (empilhamentos) presentes no caulim, são desfeitos a fim de diminuir a granulometria e a perda de material caulínítico descartado como areia (Luz & Chaves 2000, Luz *et al.* 2005).

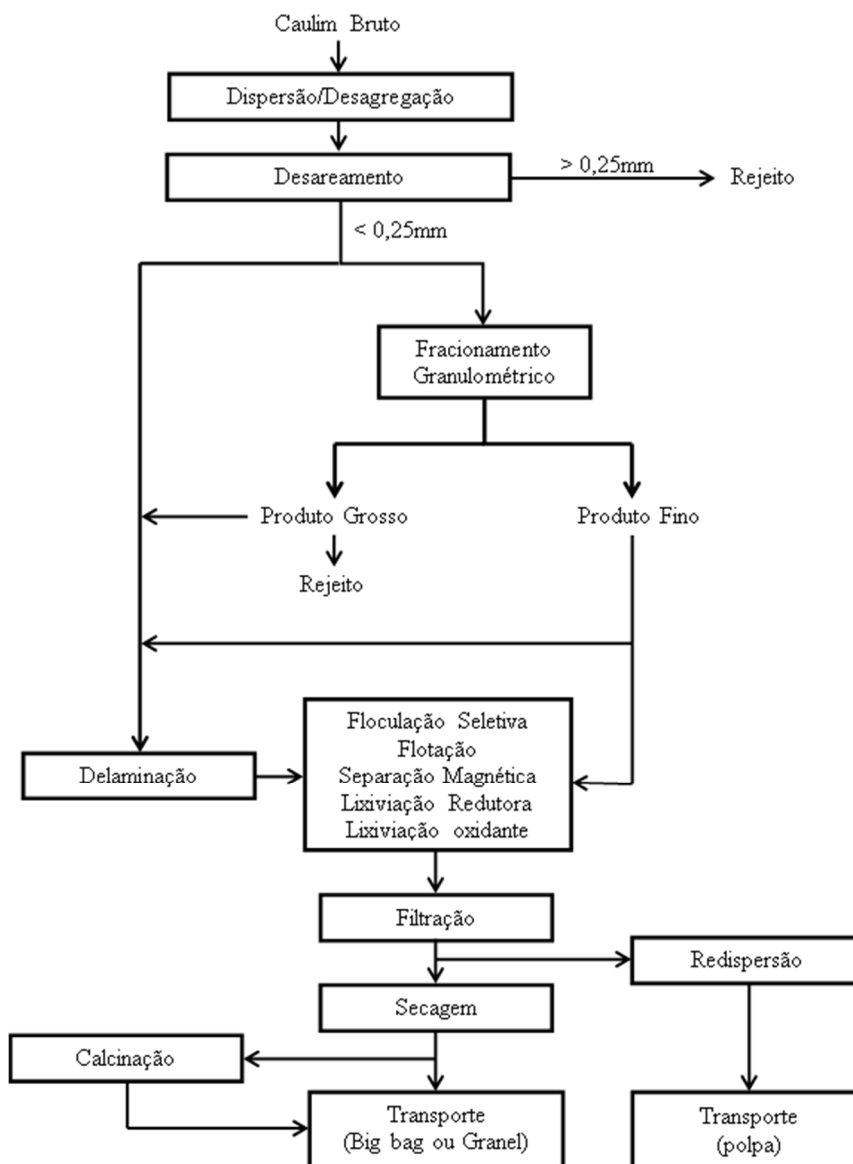


Figura 3. 6: Beneficiamento a úmido do caulim para utilização na indústria do papel (Fonte: Luz *et al.* 2005)

No processo de beneficiamento de caulim são originados três tipos de rejeitos, um constituído de caulim rico em ferro denominado caulim *flint* ou duro, outro composto por partículas grosseiras (principalmente quartzo sob a forma de areia), proveniente da etapa de desareamento, e outro tipo mais volumoso (aproximadamente 25% em relação ao caulim produzido), originário principalmente nas etapas de centrifugação, separação, magnética e

branqueamento, constituído essencialmente por uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita, apresentando empilhamento de suas partículas que não foram totalmente dispersas durante o processamento, estando estas acompanhadas por teores de ferro e titânio. O primeiro resíduo é aproveitado parcialmente (15 %) no processo de beneficiamento do caulim, na qual é misturado com o material mais puro denominado *soft*, sendo o restante acondicionado na própria cava da mina, após a exploração. O secundo e terceiro são depositados em grandes bacias de contenção localizadas próximas ao local da usina (Figura 3.7, 3.8 e 3.9). Sendo possível um trabalho de reflorestamento nestes locais (Figura 3.10).

Pelo fato do resíduo ser bastante volumoso, essas lagoas já se tornaram um problema de grandes proporções, pois necessitam de grandes áreas desmatadas para suas construções (Flores 2000, Barata 2007).

Levando em consideração a problemática dos rejeitos provenientes do processo de beneficiamento do caulim para a cobertura de papel, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos a fim de aproveitar esses resíduos em diferentes processos. No contexto da Universidade Federal do Pará, alguns trabalhos apresentam notável relevância: Flores (2000), Barata & Dal Molin (2002), Sena (2005), Martelli (2006), Barata (2007), Maia (2007), Maia *et al.* (2007), Saldanha (2007), Maia *et al.* (2008), Moraes (2008), Paz (2008), Moraes (2010), Paz *et al.* (2010), Menezes (2010) e Silva (2010), Santos (2011) e Maia *et al.* (2011).



Figura 3. 7: Início do recondicionamento de uma das áreas de exploração de caulim na Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) para posterior reflorestamento (Fonte: Próprio Autor)



Figura 3. 8: lagoa de sedimentação da CADAM S.A. (Fonte: Cabral 1991 *apud* Barata 2007)



Figura 3. 9: Lagoa de sedimentação da IRCC (Fonte: Imerys 2009 *apud* Santos 2011)



Figura 3. 10: Reflorestamento de algumas das lagoas de sedimentação da IRCC (Fonte: Imerys 2012)

3.2. ZEÓLITA

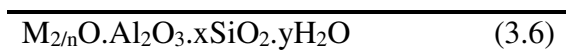
O nome zeólita foi criado em 1756, pelo mineralogista Sueco Axel Fredrick Cronstedt, derivado de duas palavras de origem Grega *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra), ou seja, pedra que ferve, para descrever um grupo de minerais (silicatos de alumínio hidratados) que expelia água quando aquecidos e pareciam ferver, além de intumescer (Tschernich 1992).

Durante quase 200 anos, o único seguimento que demonstrou um interesse comercial nas zeólitas foi o de joias, apesar de Eichhorn demonstrar já em 1858, que a chabazita e natrolita exibiam uma troca iônica reversível (Dyer 1988). O advento das zeólitas sintéticas e a descoberta de grandes bacias sedimentares vieram, todavia, alterar esta situação, permitindo a sua utilização em outras numerosas aplicações. Desde sua descoberta até os dias atuais mais de 130 zeólitas já foram sintetizadas, enquanto que na natureza só foram encontradas cerca de quatro dezenas; permanecendo, no entanto, o campo de síntese largamente em aberto (Guisnet & Ribeiro, 2004).

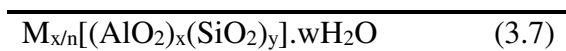
Uma das primeiras definições de zeólitas foi proposta por Dana em 1898, definindo-as como uma família de silicatos de alumínio hidratados (principalmente com a presença de sódio e cálcio, também raramente, bário e estrôncio) relacionados em composição, condições de formação e em métodos de ocorrência. Em 1930, Hey mostrou que todas as zeólitas

apresentavam estruturas de silicato de alumínio hidratado com metais alcalinos e alcalinos terrosos fracamente ligados, sendo estas observações os primeiros parâmetros químicos para distinguir as zeólitas dos outros minerais (Tschernich 1992).

De acordo com Breck (1974) zeólitas são definidas como silicatos de alumínio hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário. Estruturalmente as zeólitas são "armações" de silicatos de alumínio que são baseadas em uma infinita rede tridimensional de tetraedros de $(\text{AlO}_4)^{-5}$ e $(\text{SiO}_4)^{-4}$ ligados entre si por átomos de oxigênio, formando uma estrutura contendo canais e interconexões de vazios que são ocupados pelo cátion e moléculas de água. As zeólitas podem ser representadas empiricamente pela equação 3.6:



Sendo M um cátion e n sua valência, x é geralmente igual ou maior que 2 e y representa a quantidade de moléculas de água. Porém, estruturalmente a zeólita é mais bem expressada através da equação 3.7:



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

Ao longo dos anos, o desenvolvimento no campo da síntese de materiais e a descoberta de novos minerais na natureza trouxeram uma problemática a esta definição de zeólita, pois vários destes materiais apresentam uma ou mais características similares as zeólitas, porém não sendo classificados como tais. Alguns destes podem ser citados como, por exemplo, o AlPO_4 , vários ferrocianetos, heteropoliácidos e seus sais (fosfatos, arsenatos, etc.), resinas orgânicas entre outros. Assim, de acordo com Dyer (1988) apesar destes não apresentarem essencialmente oxigênio, silício e alumínio em sua constituição poderiam ser classificados como "zeotipos".

Em 1997, o subcomitê de zeólitas da IMA (International Mineralogical Association) formulou uma nova definição para a caracterização de um material como zeólita que extrapolou o universo dos tectossilicatos, considerando como zeólita, toda substância cristalina com estrutura caracterizada por uma "armação" de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Sendo que esta "armação" possui cavidades abertas na forma de canais e cavidades, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions externos a "armação", que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para

permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a perda de água ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400 °C, sendo quase sempre reversível. A "armação" pode ser interrompida por grupos de OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes (Coombs *et al.* 1997). Assim, silicatos puros, aluminofosfatos (AlPOs), silicaluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAlPOs), entre outros, todos são considerados zeólitas (Gianneto 1989).

3.2.1. Estrutura e classificação das zeólitas

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

Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados em um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 , onde T é algum cátion em coordenação tetraédrica, encontrando-se principalmente o Si e Al nesta posição. Estes tetraedros estão ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar unidades básicas de construção (UBC) e enormes redes constituídas por blocos idênticos (célula unitária) (Guisnet & Ribeiro 2004). Nos tetraedros onde o alumínio ocupa a posição central, produz-se uma deficiência de carga elétrica, que pode ser neutralizada pela presença de cátion adicional, geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso (Figura 3.11) (Breck 1974).

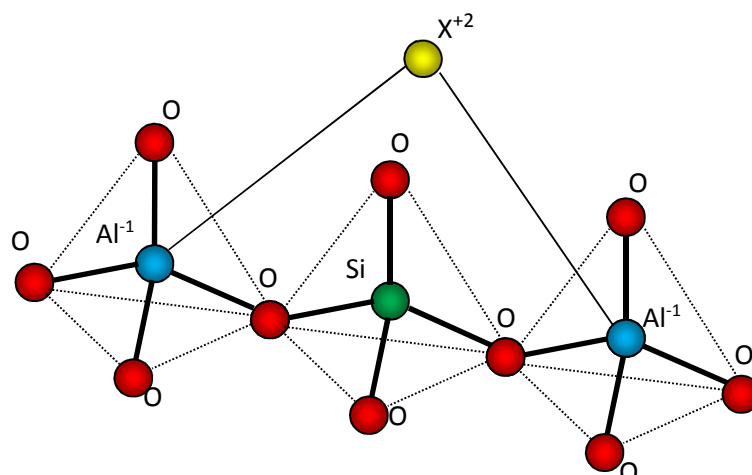


Figura 3. 11: Unidade básica de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do alumínio, pela substituição do Si no tetraedro (Fonte: Rocha Junior 2011)

As redes tridimensionais formadas pela UBC (Figura 3.12a) das zeólitas levam a formação de unidades mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção (USC) (Figura 3.12 e 3.13), que contém até 16T (átomos), tendo-se a formação de anéis (R) simples (S) ou duplos (D) de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), como mostra a Figura 3.14 (Meier & Olson 1992). Posteriormente, se interligam de modo a formar uma grande variedade de poliedros, chamados de unidades terciárias de construção (UTC) (Figura 3.14) ou poliedros de construção (Breck 1974, Meier & Olson 1992).

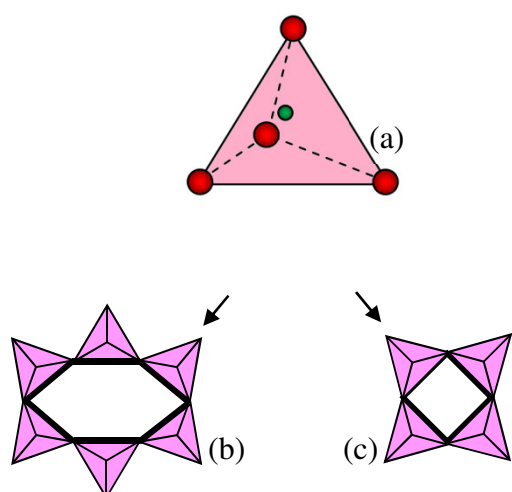


Figura 3. 12: Representação esquemática da formação de USC a partir de uma UBC: a) unidade primária, b) unidade secundária S6R, c) unidade secundária S4R (Fonte: Próprio Autor)

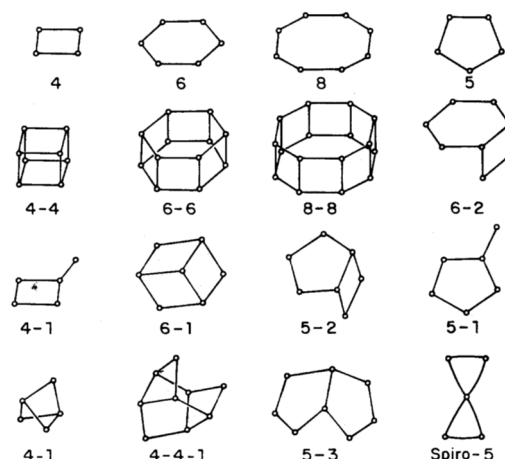


Figura 3. 13: Unidades secundárias das zeólitas (Fonte: Meier & Olson 1992)

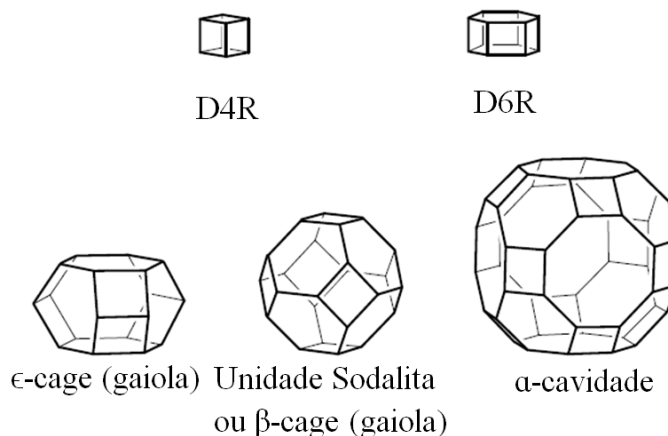


Figura 3. 14: Algumas unidades e cages (gaiolas)/cavidades presentes nas estruturas de várias zeólitas (Fonte: Cejka *et al.* 2007)

A partir das combinações destas diferentes USC, que variam desde simples anéis de 4 tetraedros (S4R) a grandes poliedros (UTC), várias zeólitas podem ser formadas como podemos ver na Figura 3.15.

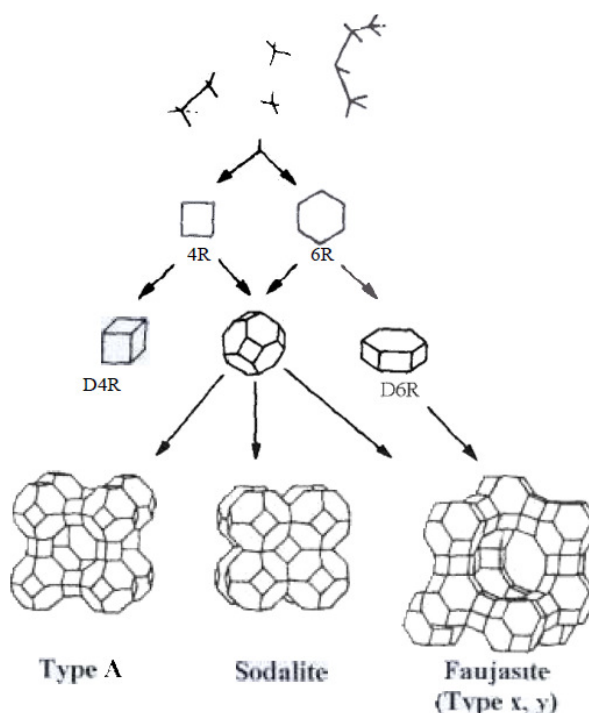


Figura 3. 15: Formação de diferentes zeólitas a partir de unidades secundárias de construção (Fonte: Byrappa & Yoshimura 2001)

Baseado na topologia das estruturas das zeólitas, Breck (1974) as classificou em sete grupos (Tabela 3.1). Em que cada grupo, as zeólitas têm em comum uma subunidade estrutural dentro de uma matriz específica de tetraedros (Al, Si) O₄. Sendo estas subunidades estruturais, as unidades secundárias de construção (USC).

Tabela 3. 1: grupos das zeólitas baseadas nas USC.

Grupo	Unidades secundárias de Construção (USC)	Exemplos de Zeólitas
1	Anéis simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, phillipsita
2	Anéis simples de 6 tetraedros (S6R)	Sodalite, levynita
3	Anéis duplos de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A, ZK-4
4	Anéis duplos de 6 tetraedros (S6R)	Zeólita X, Y e chabazita
5	Configuração 4-1, T_5O_{10}	Natrolita, scolecita
6	Configuração 5-1, T_8O_{16}	Mordenita, ferrierita
7	Configuração 4-4-1, $T_{10}O_{20}$	Stilbita, clinoptilolita

Fonte: Breck (1974) com modificações.

As zeólitas também podem ser classificadas, levando em consideração a abertura dos seus poros. Sendo esta abertura caracterizada pelo tamanho do anel que define o poro, designando um n-anel, onde n é o número de T-átomos (usualmente também o número de O-átomos) no anel. Um 8-anel (Figura 3.16) é considerado um poro com uma pequena abertura, 10-anel média, e 12-anel grande, com diâmetro livre ou largura efetiva de poro (calculado usando um raio de oxigênio de $1,35\text{\AA}$) de aproximadamente 4,1, 5,5 e $7,4\text{\AA}$, respectivamente (Cejka *et al.* 2007).

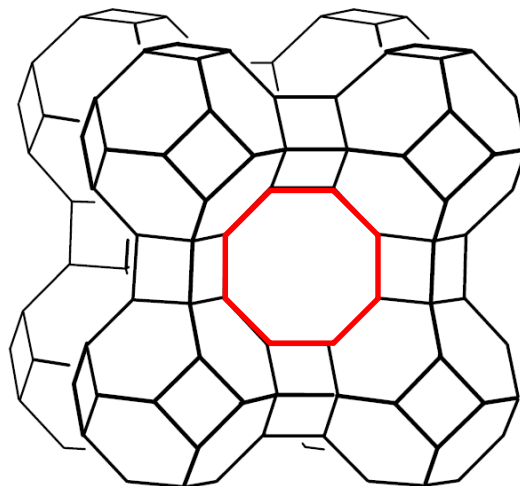


Figura 3. 16: Estrutura da zeólita A evidenciando seu poro constituído por um anel de 8 tetraedros (8-anel) (Fonte: Próprio Autor)

3.2.2. Síntese de zeólitas

Os esforços para sintetizar zeólitas podem ser descritos já em 1848, quando Wöhler recristalizou pela primeira vez, apofilita por aquecimento em soluções de água a 180-190 ° C sob 10-12 atm (Byrappa & Yoshimura 2001). Posteriormente, várias tentativas foram feitas durante a década de 1860, quanto em 1862 St Claire Deville sintetizou zeólita a partir de um método hidrotermal, onde este consistia da preparação em laboratório da levynita, na qual o mesmo aqueceu uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de vidro a 170°C (Breck 1974, Cundy & Cox 2005). Nos anos seguintes, várias sínteses zeolíticas foram descritas, no entanto, poucos experimentos puderam ser comprovados devido à falta de dados essenciais para identificação destes materiais (Breck 1974).

A síntese zeolítica como conhecemos atualmente, tem sua origem nos trabalhos realizados no final da década de 1940 por Richard Barrer na *Imperial College* em Londres e Robert Milton na *Linde Division* da *Union Carbide Corporation*. Barrer iniciando seus trabalhos investigando a conversão de fases minerais conhecidas sob a ação de soluções salinas concentradas a altas temperaturas (170 a 270°C). Robert Milton pioneiro no uso de matérias-primas mais reativas como géis de silicato de alumínio recém precipitado, permitindo que as reações fossem realizadas em condições mais suaves, sendo que estes experimentos conduziram à descoberta das zeólitas A e X (Cundy & Cox 2005).

De acordo com Dyer (1988) nos últimos 30 anos foram vistos muitos estudos sistemáticos de sínteses de zeólita, tanto para gerar novas estruturas e esclarecer os seus modos de formação no laboratório e na natureza. Além de revelarem através de programas de computador que há seis milhões de estruturas zeolíticas possíveis, levando os estudos no âmbito das zeólitas ainda por mais alguns anos.

Luz (1995) afirma que existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas. Sendo estes, a formação e cristalização a partir de um hidrogel aluminossilicatado (processo hidrogel) e a cristalização a partir de caulim calcinado. No processo hidrogel as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. Tem-se a reação do aluminato com silicato, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, na qual o aluminato e os ânions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada.

No processo de conversão do caulim, a primeira etapa consiste na desidratação deste material através de calcinação (500 – 600 °C), para a formação de um material amorfo denominado metacaulim. Posteriormente, este material é tratado com água e uma solução de hidróxido de metal alcalino em uma temperatura adequada, levando a transformação *in situ* do metacaulim em zeólita. Sendo que o tipo zeolítico formado depende da composição do meio reacional (Breck 1974).

O processo de zeolitização do caulim calcinado tem sido largamente estudado ao longo dos anos, sendo produzidos diversos tipos zeolíticos como: zeólita A (Murat *et al.* 1992, Moraes *et al.* 2003, Maia *et al.* 2007, Melo & Riella 2010), P (Murat *et al.* 1992), X (Akolekar *et al.* 1997, Ismael 2010), Y (Lucas *et al.* 1992, Kovo *et al.* 2009) entre outras diversas zeólitas descritas no livro do Breck (1974). Pesquisas mostram que o caulim *in natura*, apresenta uma menor tendência a zeolitização, ou seja, uma menor reatividade a esse processo. Com a calcinação, ocorre a remoção de grupos estruturais OH da caulinita transformando-a em metacaulinita ou metacaulim; na qual a folha tetraédrica de silício persiste, porém de forma distorcida. Já a folha octaédrica de alumínio é fortemente alterada, isto porque, durante esta etapa os átomos de alumínio hexacoordenados passam para uma formação de penta e tetracoordenação, aumentando desta forma a reatividade do metacaulim, sendo esta máxima reatividade quando o teor de alumínio hexacoordenado for mínimo (Lambert *et al.* 1989, Massiot *et al.* 1995 *apud* Hildebrando 2012).

O processo de conversão de vários materiais em zeólitas, incluindo o caulim como descrito acima, são feitos a partir de uma reação hidrotérmica. Sendo que esta se refere a qualquer reação heterogênea na presença de solventes aquosos sob condições que abrangem toda a região acima da temperatura ambiente e 1 bar, para dissolver e recrystalizar (recuperar) os materiais que são relativamente insolúveis em condições normais (Byrappa & Yoshimura, 2001, Cejka *et al.* 2007). Esta reação é comumente conduzida em vasos de pressão como mostra a Figura 3.17 (Cundy & Cox 2005).

Os processos de zeolitização de qualquer material, por meio de hitogel ou através de reações hidrotermais são afetados diretamente por diversos parâmetros reacionais como, por exemplo: composição do meio, fontes de reagentes, razão Si / Al, alcalinidade, o teor de água, os cátions inorgânico, solventes, envelhecimento do gel, agitação, "semente", temperatura e tempo de reação (Cejka *et al.* 2007). Cada parâmetro de uma forma isolada ou combinada, leva a formação de um determinado tipo ou conjunto de zeólitas no meio reacional.

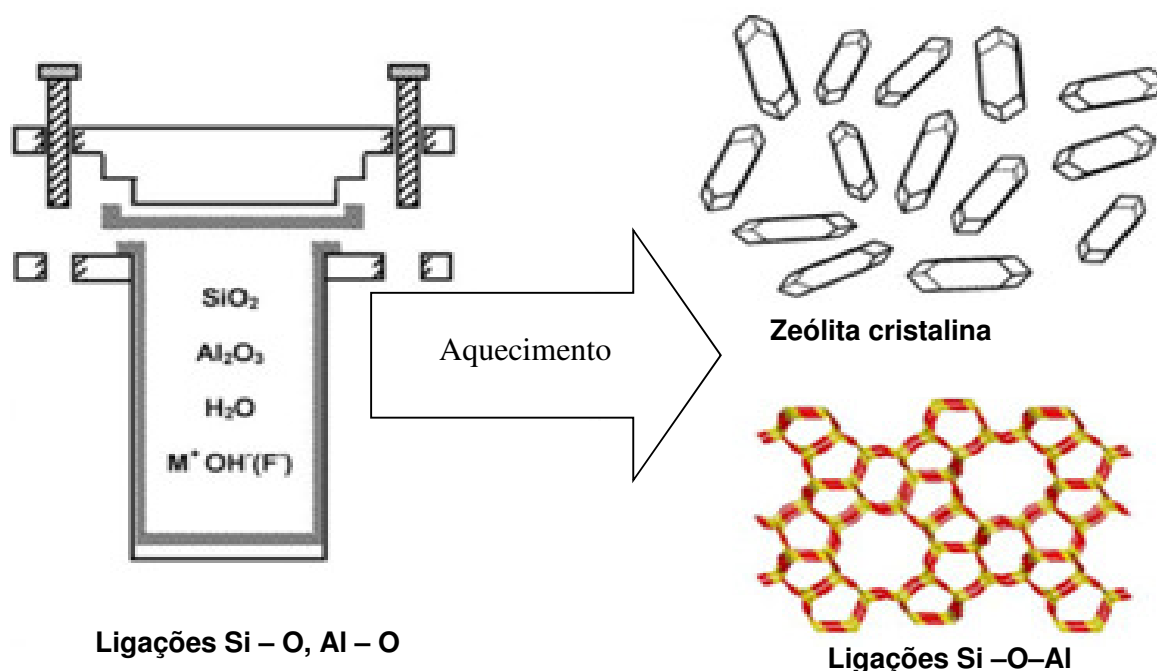
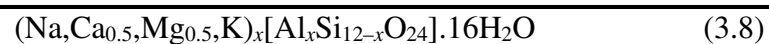


Figura 3. 17: Síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH⁻ e/ou F⁻) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal (Fonte: Cundy & Cox 2005)

3.2.3. Zeólita Faujasita

A zeólita faujasita foi nomeada em 1842, por A. A. Damour, em homenagem a Barthelemy Faujas de Saint-Fond, um mineralogista Frances escritor da obra "A origem dos vulcões" (Tschernich 1992). Esta zeólita apresenta em sua estrutura com maior frequência o Na, Ca, Mg, em alguns casos K e em menor quantidade também é relatado Sr. Apresenta a fórmula química conforme 3.8:



Sendo que x varia entre 3,2–3,8 podendo ter um máximo de 4,4. Sua cela unitária é cúbica com grande dimensão, aproximadamente 25 Å, contendo 192 (Si, Al) O₄ tetraedros e mais de 260 moléculas de água (Breck, 1974, Coombs *et al.*, 1997). A troca dos cátions de metal alcalino e alcalinos terrosos, que são completamente cercados pelas moléculas de água, é feita nas supercavidades α (Tschernich, 1992).

A armação (framework) estrutural da faujasita é caracterizada por duplo anel, cada um deste com 6 tetraedros (D6R), como unidade secundária de construção (USC), reportando esta zeólita ao grupo 4 da classificação de Breck (1974). Estas USC se ligam a unidades sodalita para formar a estrutura completa desta zeólita (Figura 3.18). As ligações criam a chamada supercavidade α (13Å) (caracterizada por ser um grande vazio) com uma abertura de poros de 12-anel (7,4Å) e um sistema de canais tridimensional. Sendo que cada cela unitária da faujasita contém oito supercavidades, cuja capacidade permite conter cerca de cinco moléculas de benzeno (Barrer, 1957, Fitch *et al.* 1985). Cada supercavidade está ligada a quatro outras, dispostas tetraedricamente.

Este tipo de zeólita tem a capacidade de preencher cerca de 50 % do volume do cristal desidratado, e aliado as outras características como, grandes quantidades de vazios, grande abertura de poros e sistema tridimensional de canais confere a faujasita uma grande estabilidade térmica (Breck 1974, Cejka *et al.* 2007).

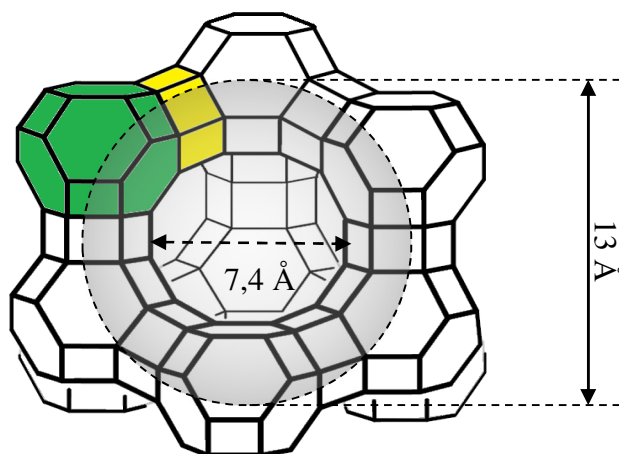


Figura 3. 18: Estrutura da zeólita faujasita evidenciando a supercavidade α (13Å), abertura de poro 12-anel (7,4Å), unidade sodalita (verde) e USC D6R (amarelo) (Fonte: Próprio Autor)

Os cristais da zeólita faujasita comumente são caracterizados pela morfologia octaédrica (Figura 3.19a), também podendo apresentar feições geminadas do tipo espinélio (Figura 3.19b), cúbica e trisoctaédrica (Tschernich 1992).

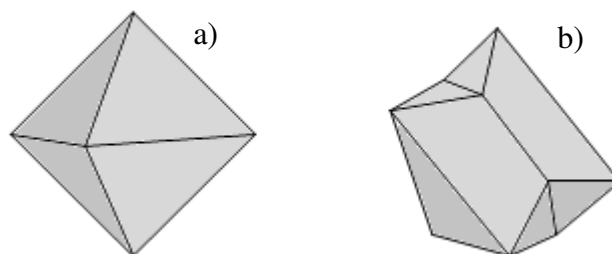
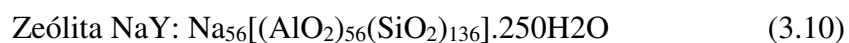
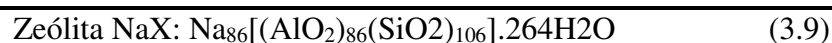


Figura 3. 19: Esquema morfológico da zeólita faujasita a) octaédrica e b) gemação tipo espinélio (Fonte: Próprio Autor)

Os trabalhos experimentais com a faujasita começaram em 1848 com Damour, publicando uma análise química desta zeólita. Posteriormente, zeólitas sintéticas com estruturas do tipo faujasita foram sintetizadas por Milton em 1959 e Breck em 1964, designadas por X e Y, respectivamente (Stamires 1973). Nos anos seguintes, várias outras fases sintéticas com estruturas do tipo faujasita, foram relatadas, com diferentes relações de Si/Al e cátions trocáveis (Mortier 1982).

As zeólitas X e Y apesar de apresentarem estruturas cristalinas idênticas (isoestruturais), estas mostram características diferentes, tanto na sua composição química quanto nas suas propriedades físicas e químicas. As diferenças residem principalmente na relação Si/Al, na qual varia de 1 a 1,5 para a zeólita X e 1,5 a 3 para Y. Esta maior quantidade de alumínio na estrutura da zeólita X, confere uma maior capacidade de troca catiônica, já a maior quantidade de silício na zeólita Y, reflete uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica (Breck 1974, Araujo 1992).

Como ambas apresentam a mesma estrutura, uma simples análise de difração de raios-x, não é totalmente capaz de diferenciar uma da outra, sendo então necessário o auxílio de outras técnicas químicas e físicas para tal distinção como, por exemplo, análise térmica, química, capacidade de adsorção, superfície específica, troca iônica, condutividade iônica, infravermelho entre outras (Stamires 1973). A formulação química de ambas é comumente representada como em (3.9) e (3.10), sendo o número de Al por cela unitária varia de 77 a 96 para X, e de 48 a 76 para o tipo Y (Araujo 1992).



A partir das excelentes propriedades encontradas nas zeólitas do tipo faujasita como, a presença da maior abertura de poros entre todas as zeólitas (contendo Si e Al), alta estabilidade térmica, hidrotérmica, capacidade de troca catiônica, etc. Estas vêm sendo utilizadas em várias aplicações, como: material de secagem (vapor d'água), separação (p-xileno, N₂/O₂), purificação (adsorção de poluentes), catalisador (FCC, hidrocracking), coadjuvantes (detergentes) e outros (Guisnet & Ribeiro 2004).

Dentre estas aplicações, a que mais utiliza zeólitas do tipo faujasita é a catalítica. Iniciando-se com a aplicação de zeólita X em processos de craqueamento de hidrocarbonetos, posteriormente, substituída pela zeólita Y, por apresentar maior estabilidade térmica durante o processo (Kulprathipanja 2010, Araujo 1992). No Brasil, em 1989 através de um acordo firmado entre o CENPES-PETROBRAS e a Akzo Chemicals, foi iniciada a produção de catalisadores de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), consistindo basicamente de zeólitas faujasíticas sintéticas (especificamente do tipo Y), contendo argilas, alumina e frações de terras raras (Araujo 1992).

As zeólitas do tipo faujasita são comumente sintetizadas a partir de hidrogel, formado por reagentes comerciais, a fim de diminuir as impurezas no processo (Christidis & Papantoni 2008). Outras alternativas como matéria-prima vem sendo estudadas para minimizar os custos deste procedimento, tais como: diatomito, perlita, caulim, cinzas de carvão entre outras (Rigo & Pergher 2009). Alguns trabalhos utilizando caulim como matéria-prima para síntese de faujasita podem ser citados como: o de Qiang *et al.* (2010), Lucas *et al.* (1992), Liu *et al.* (2003), Chandrasekhar & Pramada (2004), Barrer (1978), Zhou *et al.* (1981), Hildebrando (2012).

3.2.4. Propriedades e usos das zeólitas

O vasto campo de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais. Sua importância econômica tem estimulado a síntetização de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório (Monte & Resende 2005).

De acordo com Luz (1995) as mesmas propriedades estruturais das zeólitas, são também de grande importância nos processos industriais sendo elas: alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais e poros uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas.

A partir destas diversas propriedades, estes materiais podem ser aplicados em um amplo campo industrial como (Tschernich 1992, Monte & Resende 2005):

- ✓ **Aplicação em petróleo:** são utilizadas para remoção de água, CO₂, em processos de catalises, isomerização, hidrogenação e polimerização de petróleo, também utilizadas em limpeza do derramamento de óleo.
- ✓ **Produção de papeis:** podem ser utilizadas como corantes para revestir papéis em fotocópia.
- ✓ **Área ambiental:** a elevada CTC (capacidade de troca catiônica) e o alto poder de adsorção habilitam as zeólitas, para recuperação de áreas afetadas por diversos poluentes como: águas contaminadas por metais pesados tratamento de drenagens ácidas de minas e solidificação e estabilização de rejeitos venenosos, além de águas poluídas por material orgânico.
- ✓ **Abrandamento de água:** utilizadas para a remoção de cálcio de água "dura", na qual este é trocado pelo cátion presente na zeólita aplicada no processo.
- ✓ **Construção civil:** como pozolanas, na indústria do cimento, e na produção de agregados leves.
- ✓ **Resíduos radioativos:** a alta seletividade de troca iônica, resistência a degradação e radiação fazem a zeólita ser comumente utilizada na limpeza de resíduos radioativos, através da passagem destes por colunas contendo material zeolítico.
- ✓ **Condicionadores de solos:** para isso contribuem a habilidade para retenção de água e a capacidade de armazenar nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente, além de facilitarem maior aeração do solo.
- ✓ **Utilização na agropecuária:** As três propriedades principais desses minerais, que são a alta capacidade de troca de cátions, a alta capacidade de retenção de água livre nos canais e a alta habilidade na captura de íons, conferem-lhes grande interesse para uso na agricultura (Bernardi *et al.* 2008). A adubação nitrogenada no Brasil é baseada no uso do fertilizante ureia. Entretanto, pelas suas características químicas e facilidade de ser hidrolisado no solo, as perdas por volatilização do N-NH₃ constitui um dos principais fatores responsáveis pela baixa eficiência da ureia em fornecer N às culturas. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas, com o objetivo de minimizar as perdas de N-ureia por volatilização. Pesquisas recentes mostraram que o uso de zeólitas contendo amônio ou em associação à ureia, nas adubações, pode aumentar a eficiência agronômica, pela diminuição das perdas de NH₃ por volatilização (Werneck *et al.* 2012).

- ✓ **Controle de odores:** as zeólitas podem capturar os compostos nitrogenados e prevenir a formação de odores em cama de aviário. Paralelamente, retêm umidade e evitam a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio.
- ✓ **Nutrição animal:** a incorporação de zeólitas na alimentação animal tem proporcionado aumento nas taxas de crescimento e ganho de peso, melhorando a conversão alimentar e reduzindo problemas de doenças.
- ✓ **Filtragem de ar:** zeólitas têm sido usadas para separação de gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico.
- ✓ **Aquicultura:** zeólitas são efetivas na remoção de amônia de aquários e tanques criatórios de peixes e camarões. A remoção do nitrogênio das águas inibe o crescimento de algas nos tanques.

3.3. ADSORÇÃO

Embora o alcance prático da adsorção tenha sido previsto de longa data, só recentemente ela veio tornar-se uma operação unitária importante, acompanhando o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica. A partir de então, a adsorção somou-se aos vários processos de separação existentes, especialmente como uma alternativa em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente e/ou onerosa (Gomide 1988, Cavalcante Junior 1998).

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

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido (gás, vapor ou líquido) na qual se explora a habilidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (adsorbatos), existentes em soluções líquidas ou gasosas (Gomide 1988). É um fenômeno espontâneo, a temperatura e pressão constante, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial ($\Delta G^\circ < 0$). Uma vez que a liberdade de

translação do adsorbato é reduzida na adsorção, ou seja, há uma diminuição da desordem do sistema, a variação de entropia (ΔS°) é negativa, assim para que a equação 3.11 seja negativa a entalpia (ΔH°) do sistema também terá que diminuir ($\Delta H^\circ < 0$), isto é, a adsorção é um processo exotérmico (Ciola 1981, Atkins & Paula 2008). Porém podem ocorrer exceções, quando o adsorbato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície, por exemplo, a adsorção de H_2 em vidro é endotérmica, neste caso, a variação de entropia no processo é suficientemente positiva para superar a pequena variação positiva de entalpia (Atkins, Paula, 2008).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (3.11)$$

De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (Cavalcante Junior 1998). Estas forças podem ser físicas, conhecidas por forças de Van der Waals e químicas (Coulson & Richardson 1979).

A separação pelo processo de adsorção é baseada em três mecanismos distintos: estérico, equilíbrio e mecanismo cinético. No mecanismo de separação estérico, o sólido poroso como, por exemplo, as zeólitas têm seus poros com dimensões restritas que permitem apenas a passagem de pequenas moléculas com tamanho e forma adequada, ao passo que outras moléculas são totalmente excluídas. O mecanismo de equilíbrio é baseado nas diferentes capacidades que o sólido possui para acomodar diversas espécies, ou seja, as espécies mais fortemente afins ao adsorvente são preferencialmente removidas pelo sólido. O mecanismo cinético é baseado nas diferentes taxas de difusão de diversas espécies no interior dos poros. Portanto, pelo controle do tempo de exposição a espécie mais rapidamente difundida é preferencialmente removido pelo sólido (Do 1998, Yang 2003).

3.3.1. Tipos de Adsorção

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

- **Adsorção física, fisissorção ou de Van der Waals:** sendo este um processo rápido e facilmente reversível, que decorre principalmente da ação de forças de Van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente, sendo estas forças de longo alcance, porém fracas (Ciola 1981, Suzuki 1990, Atkins & Paula 2008).

Neste processo pode ocorrer à formação de uma ou mais camadas deste adsorbato sobre a superfície do sólido adsorvente, envolvendo energias liberadas relativamente baixas na ordem de 5 a 10 Kcal/mol. Essa energia pode ser absorvida como vibrações da rede do adsorvente e dissipada como movimento térmico. Uma molécula que se desloque sobre a superfície perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida, esse processo é denominado de acomodação. A adsorção física de um gás ou vapor assemelha-se à condensação e, como tal, faz-se acompanhar de liberação de energia. Mas difere da condensação porque ocorre igualmente quando a pressão parcial do soluto no vapor é inferior a sua pressão de vapor a temperatura considerada (Gomide 1988, Do 1998, Yang 2003, Atkins & Paula 2008).

- **Adsorção química ou quimissorção:** neste processo ocorre o compartilhamento de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, e uma ligação química (usualmente covalente) é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de monocamada sobre a superfície do sólido de forma irreversível (Cavalcante Junior 1998, Atkins & Paula 2008). Visto serem os elétrons compartilhados entre as moléculas do sólido e do adsorbato, a quimissorção necessariamente cessa quando a superfície do sólido houver sido recoberta com adsorbato em quantidade suficiente para satisfazer os requisitos de valência residual dos átomos da superfície (Coulson & Richardson 1979).

Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte pelo efeito catalítico das superfícies sólidas (Atkins & Paula 2008).

Langmuir conseguiu evidenciar a existência de compostos químicos sobre a superfície das partículas de tungstênio utilizadas durante experiências de adsorção de oxigênio sobre este metal. Mas a maior evidencia de que forças de valência participam dos processos de quimissorção é o alto valor da energia envolvida na ordem de 50 a 100 Kcal/mol, fato que permite concluir que a adsorção ativada é um processo lento a baixas temperaturas (Gomide 1988).

Na adsorção física (3.20a), as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas. Já na quimissorção (3.20b) as moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para centros ativos (Coulson & Richardson 1979). Outra maneira de distinguir adsorção física e química é através das velocidades de cada processo, sendo que na adsorção física esta velocidade é rápida, embora a difusão física que a precede não o seja normalmente. O processo de quimissorção por outro lado pode ter uma energia de ativação apreciável a qual limita a velocidade a baixas temperaturas e conduz a um rápido aumento de velocidade com a elevação da temperatura. É improvável que ocorra a adsorção física em grau apreciável a temperaturas acima do ponto de ebulição do adsorbato (Coulson & Richardson 1979). Outras características que diferenciam os dois processos de adsorção estão descritos na Tabela 3.2 (Hougen *et al.* 1973).

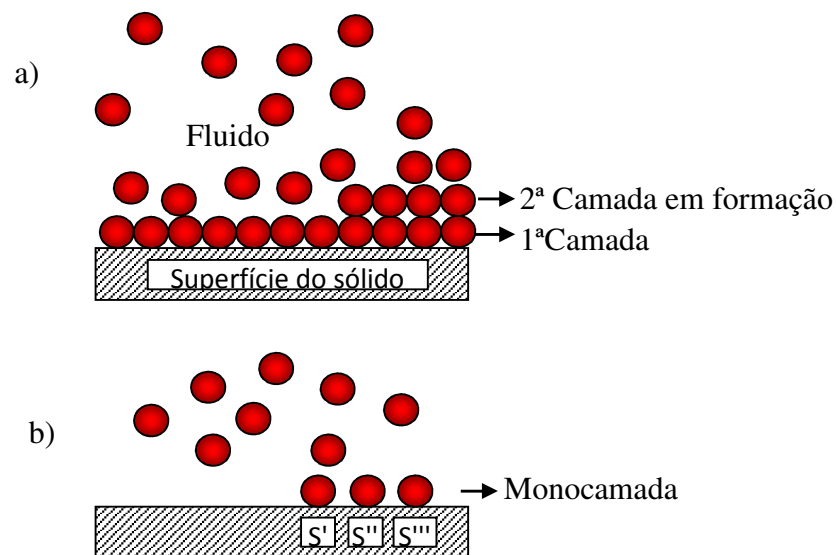


Figura 3. 20: Esquema de adsorção: (a) física e (b) química nos sítios ativos S', S'' e S''' (Fonte: Próprio Autor)

Tabela 3. 2: Comparação da adsorção química e física.

	Adsorção física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Pequeno, da mesma ordem que a liquefação normal	Elevada, muitas vezes, maior do que o calor normal de liquefação
Velocidade de adsorção	Regulada pela resistência ao transporte de massa, velocidade rápida a baixas temperaturas	Regulada pela resistência á reação superficial. Velocidade desprezível, a baixas temperaturas
Especificidade	Baixa. Toda a superfície disponível para a adsorção física	Elevada. A quimissorção é limitada aos sítios ativos na superfície
Cobertura da superfície	Completa e extensível a várias camadas	Incompleta e limitada a uma camada unimolecular
Adsorção acima da temperatura crítica	Nenhuma	Nenhuma restrição
Adsorção a pressões parciais baixas	Pequena	Grande
Adsorção a pressões parciais elevadas	Grande, pode estender-se a quantidades infinitas	Ligeiro aumento
Energia de ativação	Baixa, quase desprezível	Elevada, que corresponde a uma reação química
Quantidades adsorvidas por unidade de massa	Elevadas	Baixas

Fonte: Hougen *et al.*(1973).

3.3.2. Tipos de adsorventes

A aplicação da adsorção em escala industrial sofreu com alguns obstáculos ao longo dos anos, como a dificuldade de produzir adsorventes com propriedades que fossem reprodutíveis de uma operação para a outra, a falta de uma teoria adequada para prever o funcionamento de equipamento em grade escala e a necessidade de reconciliar o funcionamento contínuo da maior

parte da fábrica química com a necessidade de regenerar o solvente a intervalos regulares. Mas à medida que os fabricantes ganharam mais aptidão na produção de quantidades em toneladas de adsorventes com propriedades específicas, e com o avanço nos estudos teóricos e experimentais que conduziram a uma melhor compreensão dos fenômenos básicos, as aplicações dos adsorventes em processos comerciais foram grandemente maximizadas (Coulson & Richardson 1979).

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade (Gomide 1988). Sendo que de acordo com Do (1998) as principais características de um bom adsorvente são sua alta área interfacial (área externa mais a área dos poros) ou volume de microporos e sua grande rede de poros para o transporte de moléculas para o seu interior.

Os principais adsorventes de importância industrial são apresentados abaixo:

- **Alumina:** é usada normalmente em indústrias que exigem a secagem de gás a partir da remoção de água. Existe uma variedade de aluminas disponíveis, mas o sólido comumente usado na secagem é a γ -alumina, possuindo uma porosidade total entre 0,7-0,77, porosidade de microporos de 0,4 a 0,5 e área específica 200 a 300 m²/g (Do 1998).

- **Sílica gel:** é uma forma granular, amorfa de sílica, fabricada mediante o aquecimento cerca de 360°C do gel que se obtém, quando se acidifica uma solução de silicato de sódio. O material duro e semelhante ao vidro é altamente poroso (Coulson & Richardson 1979). É usado em muitos processos industriais como, remoção de água do ar, secagem de gases reativos e não reativos, adsorção de álcool e vapor de óleo, recuperação de hidrocarbonetos entre outros. Este possui porosidade total de 0,5 a 0,65, volume de poros de 0,45 a 1 cm³/g e área específica entre 250 a 900 m²/g (Do 1998).

- **Terra fuller:** é uma argila natural (silicato de alumínio e magnésio), principalmente atapulgita ou montmorilonita. Para ser utilizada como adsorvente, deve ser moída e secada em fornos rotativos para adquirir uma estrutura porosa. Emprega-se no branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais e animais, também sendo empregado em graxas e gorduras para clarificação e em produtos do petróleo gasolina e querosene. Sua porosidade é da ordem de 55% e a densidade aparente de 0,65 a 0,80 t/m³ (Gomide 1988).

- **Carbão ativado:** é normalmente feito pela decomposição térmica de materiais como casca de coco ou babaçu, diversos tipos de madeira, carvão ou Caroços de frutas, seguido pela ativação com vapor ou CO_2 a elevadas temperaturas (700 a 1100°C) (Ruthven 1984, Gomide 1988). Eles são amplamente utilizados para a adsorção de compostos orgânicos na descoloração do açúcar, purificação de água, sistemas de recuperação de solvente, assim como para a adsorção de vapores de gasolina em automóveis e outros (Ruthven 1984). Possui porosidade total de 0,71, porosidade de microporos de 0,40 e área específica de 1200 m²/g (Do 1998).

- **Argila ativada:** certas argilas como a bentonita fornecem adsorventes com características superiores as da terra *fuller* quando tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico. Após o tratamento a argila deve ser filtrada, lavada, secada e finalmente moída. Emprega-se para branquear produtos de petróleo (Gomide 1988).

- **Zeólitas:** as zeólitas podem ser encontradas na natureza, bem como podem ser sintetizadas. A aplicação das zeólitas naturais não é tão amplamente como as sintéticas, por causa das suas maiores especificidade. Existem muitos tipos de zeólitas sintéticas como, zeólita A, X, Y, L, β , mordenita, ZSM-5, etc. Sendo estas usadas em diferentes processos industriais como secagem de ar, purificação de sistemas líquidos e gasosos, separação de gases como O_2 e N_2 do ar atmosférico, catalisadores, e outros (Do 1998).

Segundo McKay *et al.* (1980a) existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção por adsorventes microporosos, sendo:

- 1) transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente;
- 2) movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios mais superficiais;
- 3) migração de moléculas do adsorbato para os poros mais internos do adsorvente;
- 4) interação de moléculas do adsorbato com sítios disponíveis no interior do adsorvente; nos poros e/ou capilares.

3.3.3. Tipos de isothermas

A maioria das isothermas de fisissorção podem ser agrupadas em seis tipos, de acordo com a recomendação da IUPAC, como mostra a Figura 3.21 (Sing *et al.* 1985). Estas mostram a variação de Θ (grau ou fração de recobrimento) (3.12) com a pressão, a uma temperatura constante que configura uma isoterma de adsorção (Atkins & Paula 2008).

$$\theta = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção ocupados}}{\text{n}^\circ \text{ de sítios de adsorção disponíveis}} \quad (3.12)$$

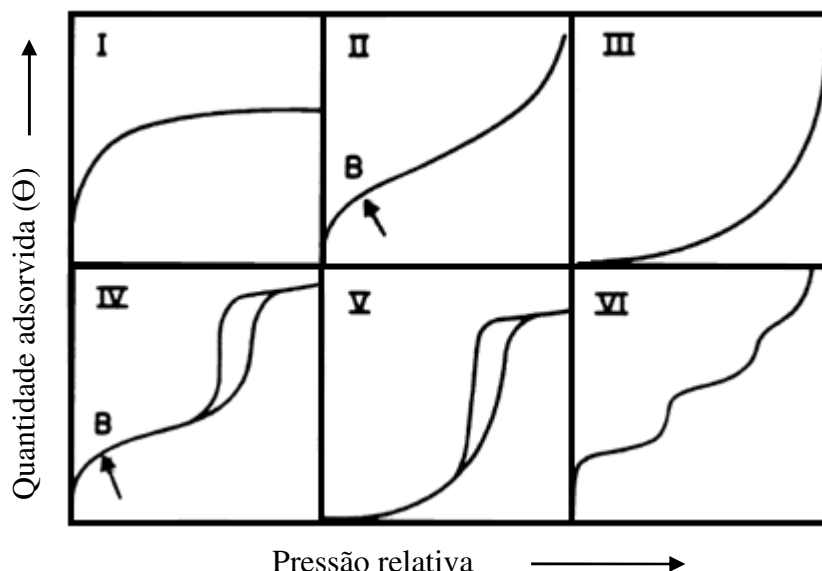


Figura 3. 21: Tipos de isothermas de fisissorção (Fonte: Sing *et al.* 1985 modificada)

-Isotherma tipo I: são características de sólidos microporosos que possuem, relativamente, pequenas superfícies externas como carvões ativados, zeólitas e certos óxidos porosos (Sing *et al.* 1985). Como pode ser visto é uma isoterma hiperbólica, atingido um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual a unidade. A explicação deste comportamento é que a adsorção está limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula (Hougen *et al.* 1973).

-Isotherma tipo II: é a forma normal de isothermas obtidas com sólidos adsorventes não porosos ou macroporosos. Representa sem restrição um processo de adsorção em monocamada-multicamada. O início da seção quase linear da isoterma até o ponto B, indica a construção da monocamada sobre a superfície do sólido adsorvente, sendo o ponto B o final desse processo e também indica o início da adsorção em multicamadas de espessura indefinida (Sing *et al.* 1985).

-Isotherma tipo III: apresenta curvatura convexa para o lado das abscissas, sendo que este tipo não é comum, mas existe um número de sistemas que dão isothermas com curvatura gradual e um ponto B indefinido como adsorção de nitrogênio em polietileno, cloreto de etila sobre carvão vegetal a -78°C e dos vapores de bromo e iodo sobre sílica gel a 19°C . Em tais casos, as interações adsorbato-adsorventes desempenham um papel importante (Hougen *et al.* 1973, Sing *et al.* 1985).

-Isoterma tipo IV: são caracterizadas pelo seu *loop* de histerese, que está associado com a condensação capilar que ocorre nos mesoporos e pelo seu limite superior na faixa de altas pressões relativas. A parte inicial desta isoterma é atribuída para a adsorção monocamada-multicamada uma vez que segue o mesmo caminho que a parte correspondente no Tipo II (Sing *et al.* 1985). Este tipo de isoterma é encontrado em muitos sistemas com adsorventes mesoporosos como adsorção do vapor de água sobre o carvão vegetal a 29°C e dos vapores de benzeno, sobre o gel de óxido férrico (Hougen *et al.* 1973).

-Isoterma tipo V: este tipo de isoterma é rara, é semelhante ao tipo III nos intervalos inferior e médio de saturação relativa, em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca (Sing *et al.* 1985). A curvatura convexa inicial pode justifica-se, porque o calor de adsorção da primeira camada se torna menor do que o calor de condensação normal devido a interação. Este tipo pode ser encontrada, por exemplo, na adsorção de água sobre carvão ativado a 100°C e de nitrogênio em gel de alumina-sílica (Hougen *et al.* 1973).

-Isoterma tipo VI: a nitidez dos passos (degraus) depende do sistema e temperatura, representa o passo a passo da adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa uniforme. A altura do passo agora representa a capacidade da monocamada para adsorver cada camada e, no caso mais simples, permanece quase constante durante duas ou três camadas adsorvidas. Entre os melhores exemplos de isotermas do tipo VI são aqueles obtidos com argônio ou criptônio em carbono grafitado à temperatura do nitrogênio líquido (Sing *et al.* 1985).

Segundo McCabe *et al.* (1985) isotermas com curvaturas convexas para cima (tipo I) são ditas favoráveis, pois representam um processo com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração. As côncavas para cima (tipo III) são desfavoráveis, devido a baixa adsorção em baixos níveis de concentração.

3.3.4. Equações para as isotermas de adsorção

Não se elabora, a partir de considerações teóricas, nenhuma equação geral apropriada para todos os tipos de isotermas de adsorção. Mas têm-se formulado numerosas equações empíricas, para tipos específicos de adsorção (Hougen *et al.* 1973). Abaixo estão algumas das equações mais utilizadas nos processos de adsorção.

-Modelo de Langmuir: está baseada teoricamente em algumas hipóteses, como descrito abaixo (Do 1998, Atkins & Paula 2008).

- 1) a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada.
- 2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme (isto é, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica).
- 3) a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (ou seja, não há interação entre as moléculas adsorvidas).
- 4) cada sítio poder ocupar acomodar somente uma molécula ou átomo.
- 5) aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.

A isoterma de Langmuir pode ser expressa da de acordo com equação (3.13) e (3.14)

$$V = \frac{V_m \cdot K' \cdot P}{(1 + K' \cdot P)} \quad (3.13)$$

Onde: **V** é o volume de gás adsorvido por grama do adsorvente; **P** pressão; **V_m** volume de gás adsorvido na monocamada por grama do adsorvente e **K'** constante de equilíbrio.

A equação de Langmuir é aplicável às isotermas de adsorção do tipo I, em todo o intervalo das pressões parciais. Quando P se aproxima do infinito, a equação (5) transforma-se em $V=V_m$ que corresponde a uma superfície totalmente recoberta. Quando P se aproxima de zero, a equação (5) dá $V=V_m \cdot K' \cdot P$, que se aplica bastante bem para todos os tipos de adsorção, quando a pressão parcial tende a zero (Hougen *et al.* 1973).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (3.14)$$

Onde: **q_e** é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente); **C_e** concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/ litro de solução); **q_m** massa do adsorbato para completar a monocamada (mg/g); **K** constante de equilíbrio.

Quando $K \gg 1$, a isoterma é altamente favorável e quando $K < 1$ ela tende a se tornar linear (McCabe *et al.* 1985). Segundo McKay *et al.* (1980b) as características fundamentais do modelo de Langmuir podem ser expressas com base em um fator de separação (R_L), definido pela equação 3.15.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K' \cdot C_o)} \quad (3.15)$$

Onde: K' é a constante da equação de Langmuir e C_0 é a concentração inicial do adsorbato na solução.

A partir do valor de R_L pode-se prever a forma da isoterma como: desfavorável se $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$, favorável se $0 < R_L < 1$, e irreversível se $R_L = 0$.

- Modelo de Freundlich:

O trabalho pioneiro de Freundlich quanto à adsorção de compostos orgânicos, a partir de uma solução, sobre carvão, conduziu a uma equação (3.16) de equilíbrio empírico como demonstrado abaixo (Coulson e Richardson 1979).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.16)$$

Em que q_e é a massa do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, K_F e n são constantes (a última maior que a unidade) e C_e é a concentração de soluto em solução em equilíbrio com a concentração sobre o sólido.

A equação de Freundlich é largamente utilizada na predição de dados de equilíbrio nas faixas de concentração baixa e intermediária (Hines & Maddox 1985).

- Modelo de Sips:

A isoterma de Sips também conhecida como Langmuir-Freundlich, possui contribuições dos dois modelos é utilizada para adsorção em superfícies heterogêneas. O expoente presente no modelo é relacionado com a distribuição da afinidade na superfície do adsorvente. Quando o expoente m tende a um valor mais próximo de 0 (zero), o modelo indica a heterogeneidade do sistema e quando o valor tende ao valor unitário (um), indica um sistema homogêneo (modelo de Langmuir) (Guilarduci *et al.* 2006). A isoterma de Sips é descrita conforme a Equação 3.17:

$$q_e = \frac{q_m \cdot (b_s \cdot C_e)^m}{1 + (b_s \cdot C_e)^m} \quad (3.17)$$

Onde:

b_s : Constante do modelo de Sips, análoga à constante do modelo de Langmuir

m : Parâmetro de heterogeneidade ($0 < m \leq 1$).

q_m : é a capacidade máxima de adsorção (mg/g).

Em sistemas gás-sólido é prático medir a quantidade adsorvida, observando as variações de pressão e volume da fase gasosa, ou medindo a variação da massa do sólido. Nenhum dos métodos é prático para sistemas líquido-sólido, porque as variações de volume na fase líquida são pequenas e devido a dificuldade em distinguir a fase adsorvida do líquido levado com o sólido sem mudança de concentração. Em vez disso, calcula-se a extensão em que ocorreu a adsorção a partir da variação de concentração de um volume fixo de líquido após ter atingido o equilíbrio com uma porção conhecida de adsorvente, conforme a equação (3.18) (Coulson & Richardson 1979).

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_o - C_e) \quad (3.18)$$

Em que, V é o volume da solução em relação a massa m de adsorvente, C_o concentração inicial e C_e final ou de equilíbrio.

3.3.5. Estudo termodinâmico do processo de adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas: variação da energia livre de Gibbs (ΔG), que descreve a espontaneidade do processo, a variação da entalpia (ΔH), indicando se o processo de adsorção é exotérmico ou endotérmico, e a variação da entropia (ΔS), referente a desordem do sistema após a adsorção.

A partir dos valores de K (do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais) em diferentes temperaturas, é possível calcular ΔH e ΔS do processo de adsorção utilizando-se uma regressão linear da equação de Van't Hoff (3.19) de $\ln(K)$ em função de $1/T$.

$$\ln(K) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.19)$$

Em que:

K = coeficiente de distribuição do adsorbato (L/g);

T = temperatura (K);

R = constante dos gases universal ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/(K.mol)).

A partir das equações 3.20 ou 3.21 a variação da energia de Gibbs pode ser calculada.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.20)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (3.21)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para a análise mineralógica através de Difração de Raios-X, houve uma prévia pulverização de cada uma das amostras em um gral de ágata, sendo posteriormente transferido aproximadamente 0,6 g destas para portas-amostra de aço inox, utilizados como suporte na análise de Difractometria de Raios-X (DRX). As análises foram realizadas em Difractômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de $K\beta$ de Ni, potência de 2200W, ddp de 60kv e com detector do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) X'Celerator.

A faixa angular de varredura utilizada foi entre 4° a 75° (2Θ), voltagem de 40 kV e corrente de 30mA; tamanho do passo de $0,02^\circ$ (2Θ), e tempo/ passo de 20s, fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 10 mm e spinning com 1 rps.

A aquisição dos dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert High Score* versão 2.1b, também da PANalytical.

4.2. ANÁLISE DE RIETVELD

Na análise de Rietveld aplicada aos produtos zeolíticos das isoterma de equilíbrio a 25°C , utilizou-se o *software X'Pert High Score* versão 3.0, bem como a ficha PDF 98-001-7953.

4.3. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As composições químicas de cada caulim e produtos de síntese foram obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando-se um espectrômetro sequencial *Axios Minerals* da PANalytical. Para cada uma das análises foi feito um disco de vidro com aproximadamente 1 g de cada amostra e 8 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). A aquisição dos dados foi feita com o *software SuperQ Manager*, e o tratamento destes com o *software IQ+ Semiquant*, também PANalytical.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. Em cada análise, uma pequena quantidade de amostra

foi transferida para uma fita adesiva de carbono acoplada sobre um suporte de alumínio com 10 mm de diâmetro. Posteriormente, este conjunto foi metalizado com uma película de platina com espessura aproximada de 15 nm, feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de 2.10^{-1} mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30''. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

As microanálises químicas feitas em algumas amostras foram efetuadas por meio de espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

4.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para a análise granulométrica utilizou-se o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da *Fritsch GmbH*, bem como o software *MaScontrol* também da *Fritsch GmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica.

4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA (ATD E TG)

O equipamento modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, foi utilizado nas análises Térmicas Diferenciais e Gravimétricas. Sendo este constituído de forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar de liga de Pt-Rh e cadinho de alumina. Para cada análise utilizou-se uma massa entre 14 a 18 mg de amostra submetida a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática.

4.7. CAULIM

Os caulins utilizados neste trabalho, para o estudo da síntese de zeólita do tipo faujasita, são provenientes de duas empresas beneficiadoras de caulim para a cobertura e enchimento de papel, sendo:

- Caulim duro ou *flint* da Pará Pigmentos S.A. (PPSA) oriunda do perfil caulínico da jazida desta empresa.

- Caulim *tube press* e de enchimento da Imerys – Rio Capim Caulim S.A (IRCC), sendo o *tube press* um subproduto do processo de beneficiamento do caulim e o de enchimento um dos produtos finais.

4.8. PRODUÇÃO DE METACAILIM

Os caulins do tipo duro ou *flint in natura* (CD), *tube press*(CTP) e de enchimento (CE) foram utilizados para a produção de metacaulim, previamente ao seu processo de zeolitização. A partir de cada um destes foram retiradas duas amostras com aproximadamente 70 g, posteriormente, cada amostra foi adicionada a um cadinho de cerâmica. Uma amostra de cada caulim foi submetida a uma calcinação em mufla à temperatura de 600°C e a outra a 700°C, ambas por um período de 2 horas. Em seguida, cada amostra foi retirada da mufla e transferida para um dessecador. Após o seu resfriamento, foram acondicionadas e posteriormente, foram analisadas por DRX, para que fosse verificada a total destruição da estrutura da caulinita, configurando a completa transformação em metacaulim.

4.9. TRATAMENTO DO CAULIM DURO (EXTRAÇÃO DE FERRO)

A extração de ferro do caulim duro foi realizada segundo a metodologia de Mehra e Jackson (1960). Na qual, foi aplicada tanto em amostras *in natura*, quanto calcinada a 600°C e 700°C, a fim de se avaliar a melhor forma de extração.

As digestões (Figura 4.1) de cada caulim foram realizadas em triplicata, sendo cada ensaio constituído de 1 g de amostra, 40 ml de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,3 mol/l, 5 ml de carbonato de sódio (NaHCO_3) 1 mol/l e 1g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), adicionados a um Becker de 100 ml. O procedimento de extração foi repetido 4 vezes em cada 1 g de amostra, sendo cada processo de extração realizado em um tempo de 15 min.

Após cada período de digestão, foi adicionado 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) em cada Becker. Em seguida, estes foram centrifugados e os líquidos sobrenadantes transferidos para frascos de polietileno, para posterior análise do ferro extraído.

Estas análises foram feitas conforme o item 1.9.1 e os resultados obtidos para as triplicatas de cada caulim foram comparadas estatisticamente, através do teste de Tukey, para avaliar possíveis variações em cada extração. Posteriormente, a aplicação do teste, tirou-se uma média para cada triplicata, e compararam-se os resultados entre os caulins, a fim de se obter a melhor forma de extração do ferro.

O resíduo sólido de cada centrifugação foi lavado com uma solução de citrato de sódio 0,3 mol/l, para a remoção do ditionito residual e posteriormente, com água destilada para a remoção desta solução, a fim de não interferir no processo de síntese. Após a lavagem, o

material sólido foi seco em estufa a 110°C por 24 h e em seguida, utilizou-se uma peneira de 115 Tyler (0,125 mm) para homogeneização da amostra.

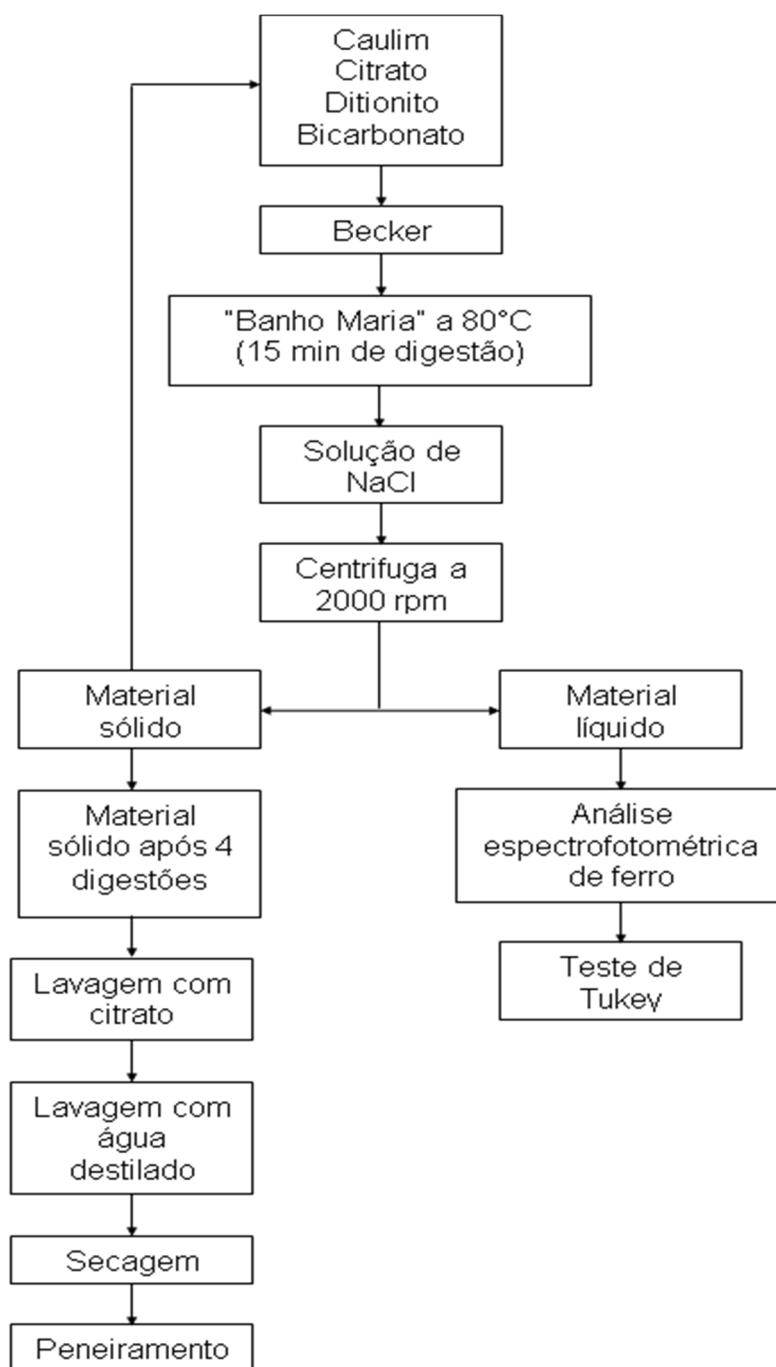


Figura 4. 1: Fluxograma do processo de extração do ferro nos caulins duro.

4.9.1. Análise do teor de ferro no caulim duro

Para a análise de ferro total presente no caulim duro, tanto *in natura* quanto calcinado a 600 e 700 °C, utilizou-se a metodologia de abertura para solos e rochas. Que consistiu na pesagem de 0,2 g de cada amostra em um cadinho de teflon, adicionando-se 5 ml de HCl concentrado. Posteriormente, cada cadinho foi aquecido em um banho de areia até a secura total, após resfriamento foi adicionado 7 ml da mistura HF:HClO₄ (10+1), e novamente aquecido até a secura total, sendo repetido este processo por mais duas vezes, com 5 ml e 3 ml da mistura HF:HClO₄ (10+1). Por fim, após novo resfriamento no cadinho foi adicionado 5 ml de HCl (1+1) para dissolver qualquer material presente no mesmo, transferindo-se todo este conteúdo para um balão de 100 ml, para posterior análise.

4.10. ANÁLISE COLORIMÉTRICA DO FERRO EM SOLUÇÃO

A análise do teor de ferro nas soluções estoque do caulim duro *in natura*, calcinado a 600 e 700 °C obtidos a partir da abertura ácida e do tratamento destes caulins pelo método de Mehra e Jackson foram feitas em um espectrofotômetro de UV-Visível da *Varian* modelo *Cary 50 Probe* utilizando-se um comprimento de onda de 510 nm.

Em cada análise, tomou-se uma alíquota de cada solução estoque e transferiu-se para um balão de 100 ml, posteriormente 5 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina (10%) (para reduzir o Fe⁺³) foi adicionada ao balão, deixando-o repousar por 10 min. Após este período 10 ml de solução de citrato de sódio (10%) e 10 ml de ortofenantrolina (0,1%) (complexar o ferro) foram adicionadas ao balão, completando-se o volume com água deionizada. Após homogeneização e período de repouso de 1 h, para reação dos constituintes da solução, foi feita a leitura do teor de ferro.

4.11. PROCESSO DE SÍNTESE ZEOLÍTICA

4.11.1. Processo preliminar

Para o estudo preliminar da síntese de zeólita do tipo faujasita utilizou-se como fonte de silício e alumínio três diferentes tipos de caulim: duro ou *Flint* (CD), *tube press* (CTP) e de enchimento (CE) calcinados a 600 e 700 °C. Estas utilizações foram feitas, a fim de avaliar o potencial de zeolitização de cada uma das fontes.

Adicionalmente, foram utilizados água destilada, metassilicato de sódio sólido (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio sólido (NaOH), sendo o metassilicato empregado para modificar a relação Si/Al e em conjunto com o hidróxido fornecer sódio para formação da zeólita.

O sistema reacional consistiu na mistura de cada caulim com metassilicato de sódio, hidróxido de sódio e água em reatores de aço inox com revestimento de teflon. A quantidade de cada componente da mistura foi calculada estequiometricamente para estudar as relações de Si/Al de 2, 4 e 6 sendo mantido o meio reacional com relações fixas de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ com valores de 40 e 1,9, respectivamente. Pois, de acordo com Lucas *et al.* (1992) são valores bastante promissores para a formação da zeólita faujasita.

Cada meio reacional de Si/Al, para cada tipo de caulim, foi submetido a uma temperatura de 110°C por um período de 13 h, em uma estufa com atmosfera estática.

No monitoramento da temperatura foi utilizado um controlador da marca Novus modelo N1200 acoplado a um termopar do tipo j, para minimizar o efeito da variação de temperatura.

Após o período de síntese, os reatores foram retirados da estufa e resfriados. Todos os materiais reacionais foram filtrados e lavados com água deslilada até pH igual 7. Em seguida, o resíduo sólido de cada filtração foi seco em estufa a 110°C por 24 h, depois foram acondicionados e guardados para posterior análise.

4.11.2. Zeolitização de caulim duro tratado para a formação de zeólita faujasita

Na formação da zeólita faujasita a partir de caulim duro (CD) tratado pelo método de Mehra e Jacson, utilizou-se os mesmos reagentes empregados na zeolitização do CD, CTP e CE. Porém, as relações de Si/Al e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ foram modificadas conforme a Tabela 4.1, buscando a otimização dos resultados obtidos com o CD.

Os sistemas reacionais do CD tratado foram mantidos similar aos dos outros caulins, com a mistura deste com metassilicato de sódio, hidróxido de sódio e água em reatores de aço inox. Sendo que cada sistema foi submetido a um tempo e temperatura de síntese, conforme o planejamento experimental mostrado na Tabela 4.1. Assim, como as relações de Si/Al e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ do meio reacional.

Os procedimentos experimentais pós síntese, foram mantidos conforme descrito para os caulins CD, CTP e CE.

Tabela 4. 1: Planejamento experimental para a zeolítização do CDT.

Corridas	Si/Al	Tempo (h)	Temperatura (°C)	H ₂ O/Na ₂ O
1	2	7	100	40
2	3	7	100	40
3	2	13	100	40
4	3	13	100	40
5	2	7	120	40
6	3	7	120	40
7	2	13	120	40
8	3	13	120	40
9	2	7	100	80
10	3	7	100	80
11	2	13	100	80
12	3	13	100	80
13	2	7	120	80
14	3	7	120	80
15	2	13	120	80
16	3	13	120	80
17	1,5	10	110	60
18	3,5	10	110	60
19	2,5	4	110	60
20	2,5	16	110	60
21	2,5	10	90	60
22	2,5	10	130	60
23	2,5	10	110	20
24	2,5	10	110	100
25	2,5	10	110	60
26	2,5	10	110	60
27	2,5	10	110	60
28	2,5	10	110	60
29	2,5	10	110	60
30	2,5	10	110	60
31	2,5	10	110	60
32	2,5	10	110	60

4.12. PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NH₄⁺ EM ZEÓLITA Y

Para os ensaios de cinética de adsorção utilizou-se a zeólita Y obtida a partir do ponto 13 do planejamento estatístico. Como adsorbato empregou-se 50 mL de solução de íon NH₄⁺ a 20 ppm e outros 50 mL a 200 ppm, a partir do reagente NH₄Cl da Merck. Estes ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) sob agitado a 140 clicos/min por um período de 60 min. Para os ensaios de equilíbrio foram utilizadas 5 soluções do íon NH₄⁺, nas concentrações

de 20, 60, 100, 200 e 300 ppm, sendo usada a mesma taxa de agitação e período de tempo da cinética.

O aquecimento do sistema solução/zeólita em 47 e 60 °C foi feito através de uma banho termostático. Nos ensaios com aquecimento foram utilizadas duas soluções contendo 20 e 300 ppm sem a presença de zeólita, para assegurar que a diminuição na concentração de amônio não fosse em decorrência da volatilização da amônia.

Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados em duplicata para maximizar a confiabilidade dos ensaios de adsorção.

Passado o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, cada sistema foi transferido para um funil com um papel de filtro quantitativo lento, em seguida, acondicionadas todas as soluções filtradas em frascos de polietileno, para posterior análise química de NH_4^+ .

A partir dos resultados obtidos para cada solução e da quantidade de zeólita utilizada em cada ensaio, foi possível construir isotermas de adsorção de amônio e avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips nas diferentes temperaturas utilizadas. As constantes características de cada modelo foram determinadas por meio da técnica de regressão não linear, utilizando-se como método de estimativa dos mínimos quadrados e método de interação de Rosenbrok e Quasi Newton, aplicando estes procedimentos matemáticos através do programa *Statistica 8* da *Statsoft*.

4.13. ANÁLISE DA AMÔNIO PELO MÉTODO DE NESSLER

Através de um espectrofotômetro da marca *Hach DR* modelo 2010, foi feita a leitura da concentração de NH_4^+ antes e depois da adsorção. O comprimento de onda utilizado foi de 425 nm. Aproximadamente 25 mL das soluções foram transferidas para as cubetas em seguida adicionou-se 3 gotas de estabilizador mineral e álcool polivinil, e 1 mL de reagente Nessler. Após o tempo de 1 min de estabilização da solução foi feito a leitura de NH_4^+ em mg/L.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CAULIM

5.1.1. Análise de difração de raios-x.

A partir das análises de difração de raios-x do CTP, CE e CD mostrados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 observamos a presença de 4 fases mineralógicas: o argilomineral caulinita (K), como fase principal, caracterizado pela presença dos seus principais picos em 7,15 (001) e 3,56 Å (002). Assim, como a presença de minerais acessórios com picos de baixa intensidade como quartzo (Q), anatásio (A) e hematita (H), sendo este último somente observado para o caulim duro. Tal caracterização mineralógica para ambos os caulins da região do Rio Capim também foi observado em trabalhos de Araújo (1995), Barata (2007), Flores (2000), Carneiro *et al.* (2003), Martelli (2006), Souza (2000) e Maia (2007).

Na Figura 5.4, observa-se uma diferença nas intensidades dos picos da caulinita nos caulins CTP e CCO, sendo mais expressiva nos planos basais 001, 002 e 003. Típico do efeito de orientação preferencial dos argilomineral e outros materiais lamelares (Souza Santos 1989). No CTP esses planos basais são mais intensos, em comparação com o CE, enquanto para os planos diferentes de 00l há uma inversão nesta intensidade, como por exemplo no plano 060. Essas diferenças podem estar relacionadas ao seu processamento ao longo do seu beneficiamento industrial, na qual o CTP oriundo dos filtros prensa apresenta uma maior facilidade de orientar a sua constituinte caulinita em decorrência da compactação deste material para a remoção de água, gerando placas densas conforme a Figura 5.5a.

Uma vez que neste trabalho foi somente realizada uma leve moagem e peneiramento do CTP, tal efeito de orientação não foi totalmente minimizado. Já para o CE, produto final do beneficiamento, esta remoção de água é feita através de equipamentos *spray dryer*, onde pequenas gotículas dessa massa caulínica são secas em um tanque com fluxo de ar quente gerando um pó bem fino (Figura 5.5b), diminuindo assim esse efeito de orientação.

Uma outra análise a partir da Figura 5.4 está relacionada ao grau de ordem ou desordem estrutural encontrado no CTP, CE e CD. De acordo com Thorez (1976) tal avaliação pode ser feita tomando-se como base um triplete formado pelas reflexões contidas entre 4,45 e 3,73 Å (19,9 a 23,8° 2 θ) e outros dois entre 35 e 40° (2 θ). Naqual, uma caulinita com alto grau de ordem ao longo do eixo b, apresenta tais tripletes com picos bem desenvolvidos. Podemos observar que a caulinita presente tanto no CTP quanto no CE, apresenta os tripletes bem

similares, contendo picos agudos e de alta intensidade, demonstrando que as mesmas apresentam um alto grau de ordem estrutural.

Esta similaridade entre o CTP e CE era esperada, pois ambos provêm do mesmo horizonte caulinítico denominado de *soft*, diferenciando-se apenas no ponto de coleta do processo de beneficiamento.

No difratograma do CD (Figura 5.3) podemos observar que os tripletes bem desenvolvidos característicos de uma caulinita bem ordenada, não são tão evidentes. Na primeira região entre 19,9 a 23,8° (2 θ) há a transformação desde triplete em uma banda associada a único pico, já para a região entre 35 e 40° (2 θ) nota-se a formação de dois dupletes, sendo que esta característica também foi observada por Souza (2000) e Barata (2007). De acordo com Coura *et al.* (1986) e Kotchoubey (1994) estas modificações podem ocorrer pela substituição parcial do Al pelo Fe na folha octaédrica da caulinita. Um outro aspecto que provocar motificações nestes tripletes de acordo com Grim (1968) é a característica granulométrica do caulim, onde partículas muito finas podem causar um alargamento e enfraquecimento destas reflexões.

Na Figura 5.6 e 5.7 podemos observar a análise de DRX do CTP, CE e CD, após o processo de calcinação a 600 e 700°C por 2h. Nesta nota-se uma total destruição da estrutura da caulinita em ambas às temperaturas, evidenciada pelo desaparecimento dos seus picos característicos. Este colapso na estrutura da caulinita esta associada ao seu processo de desidroxilação entre 450 a 600°C formando um material amorfo denominado de metacaulim (Souza 1989). Os picos de quartzo, anatásio e hematita mesmo após a calcinação ainda são observados nos difratogramas, isso ocorre pois os mesmos apresentam estruturas resistente as temperaturas utilizadas.

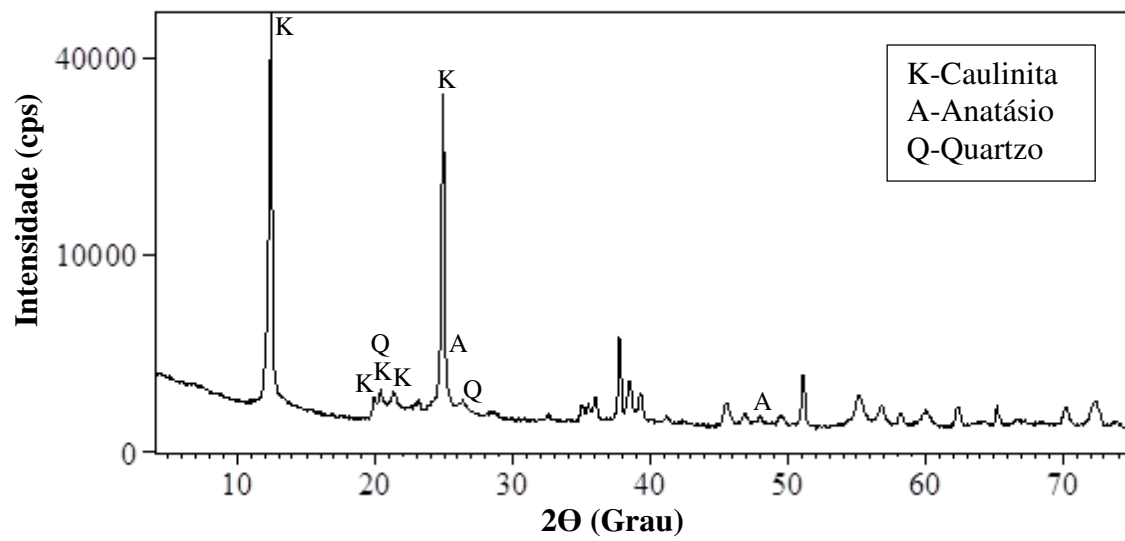


Figura 5. 1: Difratoograma do Caulim *tube press*.

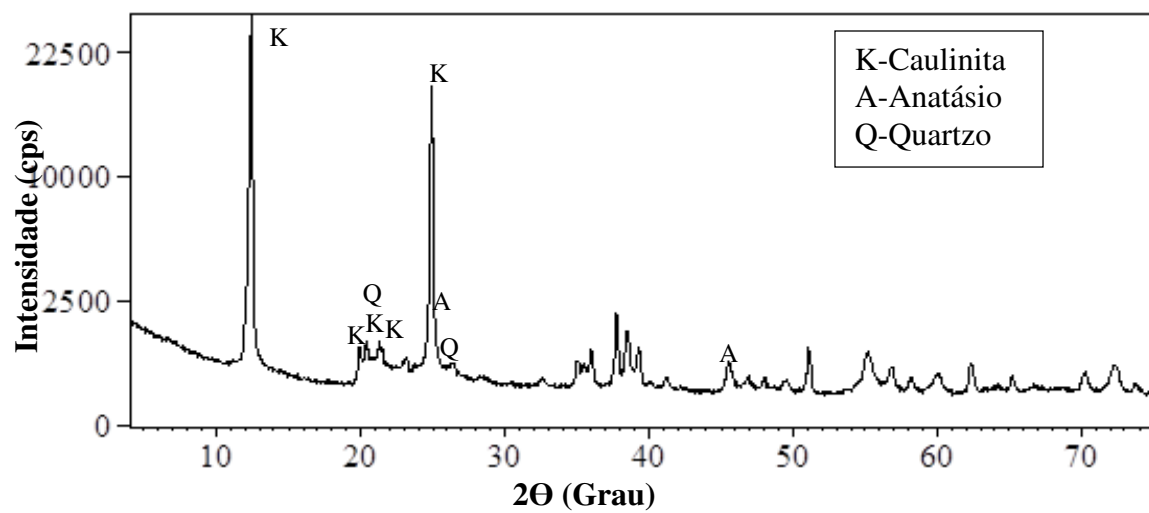


Figura 5. 2: Difratoograma do Caulim de enchimento.

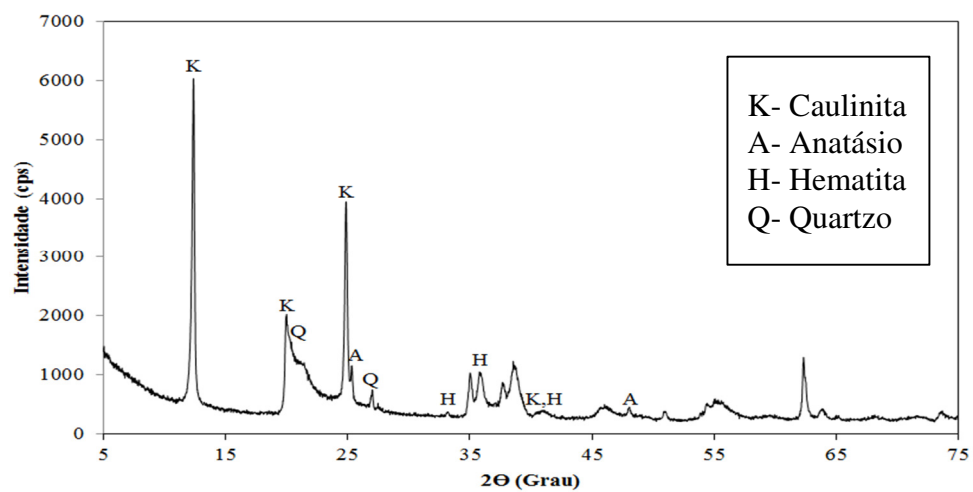


Figura 5. 3: Difratoograma do Caulim duro.

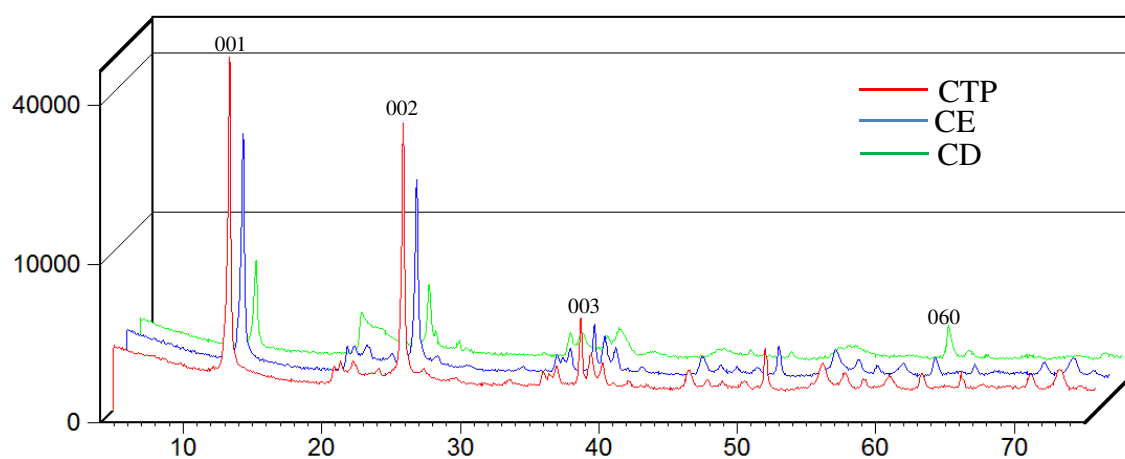


Figura 5.4: Difratoograma do caulim *Tube press*, enchimento e duro.

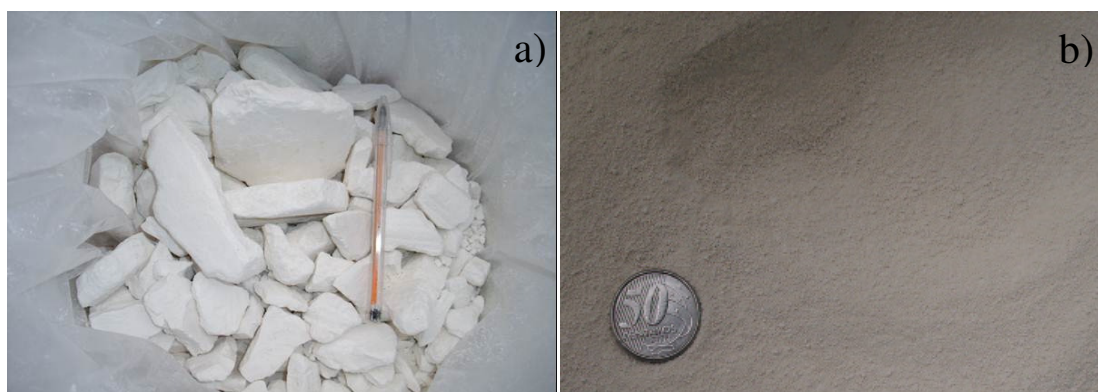


Figura 5. 5: a) Caulim *Tube press* e b) Caulim de enchimento.

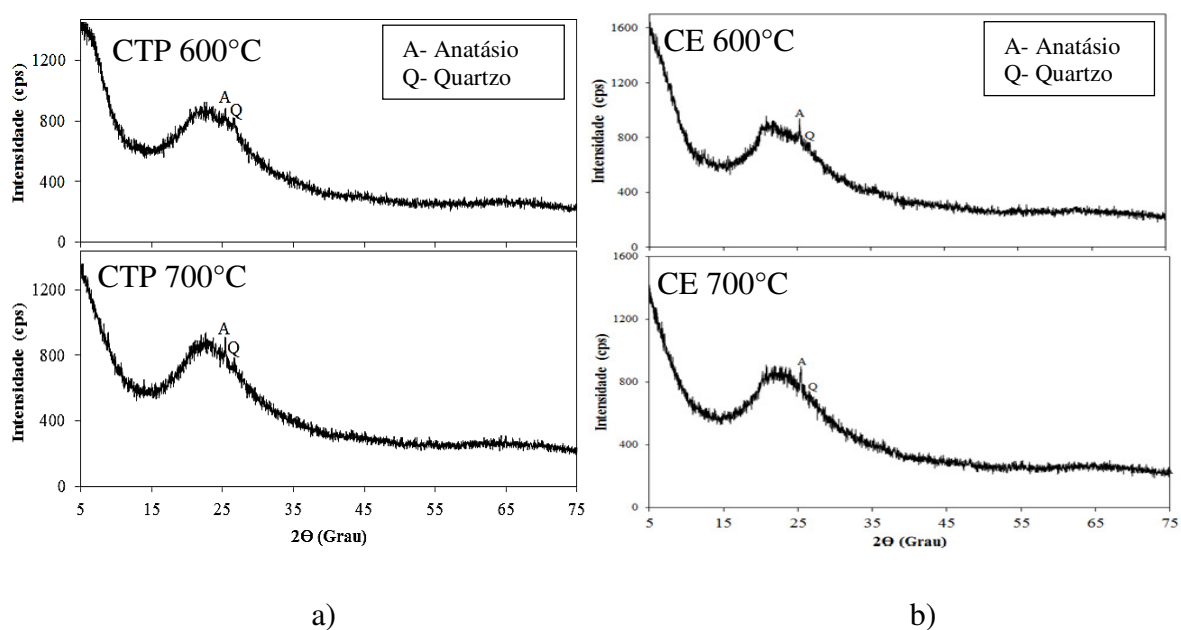


Figura 5.6: Difratoogramas dos caulins a) *tube press* b) enchimento calcinados a 600 e 700°C.

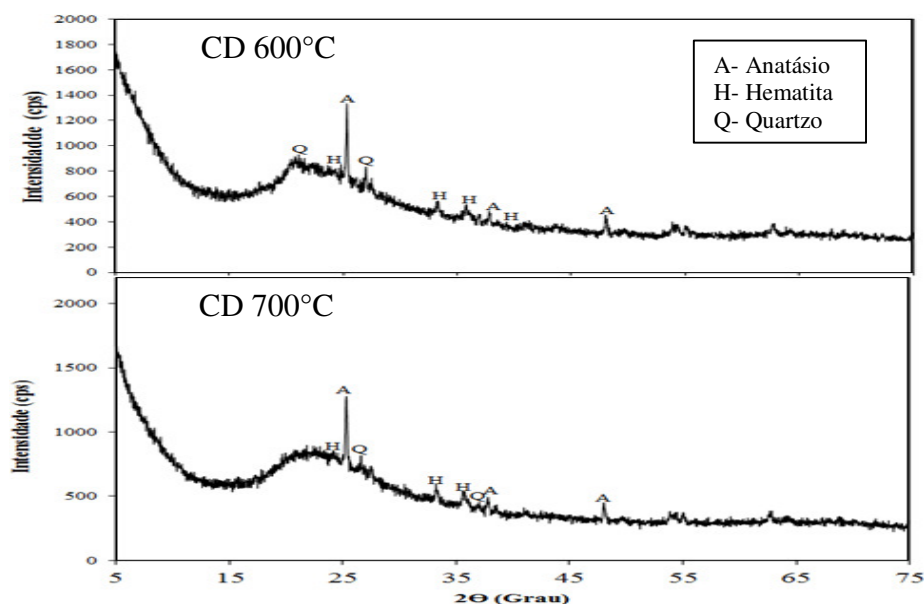


Figura 5.7: Difrátogramas do caulim duro calcinado a 600 e 700°C.

5.1.2. Análise química por fluorescência de raios-x

As análises químicas dos Caulins CD, CTP e CE são mostrados na Tabela 5.1, bem como os valores teóricos da caulinita para efeito de comparação com os caulins utilizados neste trabalho. Podemos perceber que todos os três tipos de caulins são constituídos principalmente por óxidos de silício e alumínio, aproximadamente 82%, característica bem favorável para utilização como matéria-prima zeolítica, uma vez que estes materiais são constituídos principalmente por estes dois óxidos (Breck 1979).

Outro ponto com relação aos valores de silício e alumínio em conjunto com a perda ao fogo (PF), é que estes se aproximam aos valores teóricos da caulinita, o que pode caracterizar os caulins CD, CTP e CE como sendo principalmente constituído por este argilomineral. Resultados semelhantes foram encontrados por Carneiro *et al.* (2003) e Maia *et al.* (2011), que trabalharam com caulins CTP e CD também da região do rio Capim.

Os valores encontrados para o Fe_2O_3 e TiO_2 no CD, diferem substancialmente dos caulins CTP e CE. Estas provocadas pela maior presença de minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3) e anatásio (TiO_2), fases não cristalinas de ferro, bem como possíveis substituições isomórficas de Al^{+3} por Fe^{+3} no horizonte do caulim duro (Carneiro *et al.* 2003, Criscuolo 2008). Outro fato que leva a esta diferenciação, está no próprio processo de beneficiamento, sendo os caulins CTP e CE produtos tratados com relação a estes dois óxidos, em quando que o CD utilizado neste trabalho é um material bruto.

Tabela 5. 1: Análise química por FRX do CD, CTP e CE.

Óxidos	CD (%)	CTP (%)	CE (%)	Caulinita Teórica (%)
SiO ₂	43,92	46,714	47,08	46,3
Al ₂ O ₃	37,7	37,995	37,32	39,8
Fe ₂ O ₃	1,63*	0,53	0,53	-
Na ₂ O	<0,01	0,227	0,19	-
TiO ₂	2,05	0,273	0,42	-
ZrO ₂	0,15	0,013	0	-
PF	14,3	14,04	14,36	13,9

*obtido a partir de análise espectrofotométrica, após a abertura ácida do caulim CD.

5.1.3. Extração de ferro

Os dados da extração de ferro dos caulins CD *in natura*, calcinado a 600 (CD600) e 700°C (CD700) estão dispostos na Tabela 5.2. Nesta, podemos observar que a maior parte do ferro é removida na primeira lixiviação, aproximadamente 70% nas formas *in natura* e calcinada a 600°C e 60% a 700°C, sendo posteriormente removidas pequenas quantidades nas lixiviações subsequentes. Estas extrações promoveram uma nítida mudança na coloração do caulim duro como pode ser visto na Figura 5.8.

De acordo com Chandrasekhar (1996) e Stoch (1987), o tratamento térmico até 500 °C em um caulim contendo ferro, promove uma difusão parcial deste metal da estrutura do argilomineral para a sua superfície, seguido de uma oxidação e formação de compostos férricos coloridos. Calcinações realizadas entre 500 °C a 1350 °C, o ferro vai para a estrutura da fase formada e, assim, contribui para diminuição na coloração vermelha da amostra.

Como podemos observar na Tabela 5.2, as extrações realizadas com os materiais termicamente tratados demonstraram um menor percentual quando comparados com a amostra *in natura*, possivelmente relacionadas a difusão do ferro para a estrutura do caulim, uma vez que utilizou-se temperaturas de 600 e 700 °C na calcinação, com isso um menor teor de ferro foi exposto a solução lixiviante. Da mesma forma, podemos notar uma maior extração de ferro em 600 °C em comparação com 700°C, novamente podendo estar relacionada ao processo difusivo do ferro em relação a temperatura de calcinação.

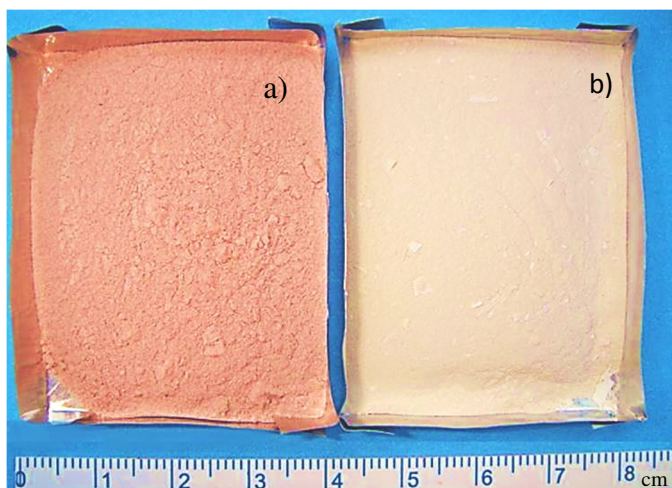


Figura 5. 8: Modificação na coloração do caulim duro, após o método de Merha e Jackson: a) *in natura* b) tratado.

Tabela 5. 2: Dados da extração de ferro dos caulins CDI, CD600C e CD700C.

Lixiviação	CD (% Fe ₂ O ₃)			CD600 (% Fe ₂ O ₃)			CD700 (% Fe ₂ O ₃)		
1 ^a	1,4665	1,4835	1,4755	1,3921	1,3268	1,2678	1,0921	1,0905	1,1143
2 ^a	0,1119	0,1339	0,0937	0,1573	0,1654	0,2251	0,2887	0,2799	0,2792
3 ^a	0,0168	0,0161	0,0117	0,0202	0,0230	0,0296	0,0604	0,0563	0,0579
4 ^a	0,0141	0,0056	0,0067	0,0096	0,0079	0,0087	0,0197	0,0205	0,0170
Total	1,6095	1,6394	1,5877	1,5791	1,5231	1,5311	1,4610	1,4472	1,4684
Extração em relação ao percentual de Fe₂O₃ inicial *									
Base seca	84,38	85,95	83,24	83,45	80,50	80,92	77,13	76,40	77,53

*percentual de Fe₂O₃ inicial: CD (1,63014 % base úmida, 1,9074 % base seca), CD600°C (1,89207 % base seca) e CD 700°C (1,89402 % base seca)

Os resultados do teste de Tukey apresentados na Tabela 5.3 e Figura 5.9 descrevem uma igualdade entre os três ensaios ou replicas (níveis) de extração de ferro nos caulins CD, CD600 e CD700. Uma vez que, a um nível de significância (α) de 0,05 os comparativos dos três níveis de cada caulim apresentam uma probabilidade de significância (P-Valor) maior que este valor, bem como o zero está presente em todos os intervalos de confiança mostrados na Figura 5.9, que reflete também a igualdade entre estas réplicas.

Tabela 5. 3: Valores estatísticos do teste de Tukey.

	Níveis	Centro	Lim.Inferior	Lim.Superior	P-Valor
CDI	2-1	0,00642	-1,20225	1,21508	0,99988
	3-1	-0,00465	-1,21331	1,20402	0,99994
	3-2	-0,01106	-1,21973	1,19760	0,99964
CD600	2-1	-0,01400	-1,26625	1,23825	0,99946
	3-1	-0,01200	-1,26424	1,24025	0,99961
	3-2	0,00200	-1,25024	1,25425	0,99999
CD700	2-1	-0,00346	-0,99677	0,98986	0,99995
	3-1	0,00185	-0,99146	0,99516	0,99999
	3-2	0,00531	-0,98800	0,99862	0,99988

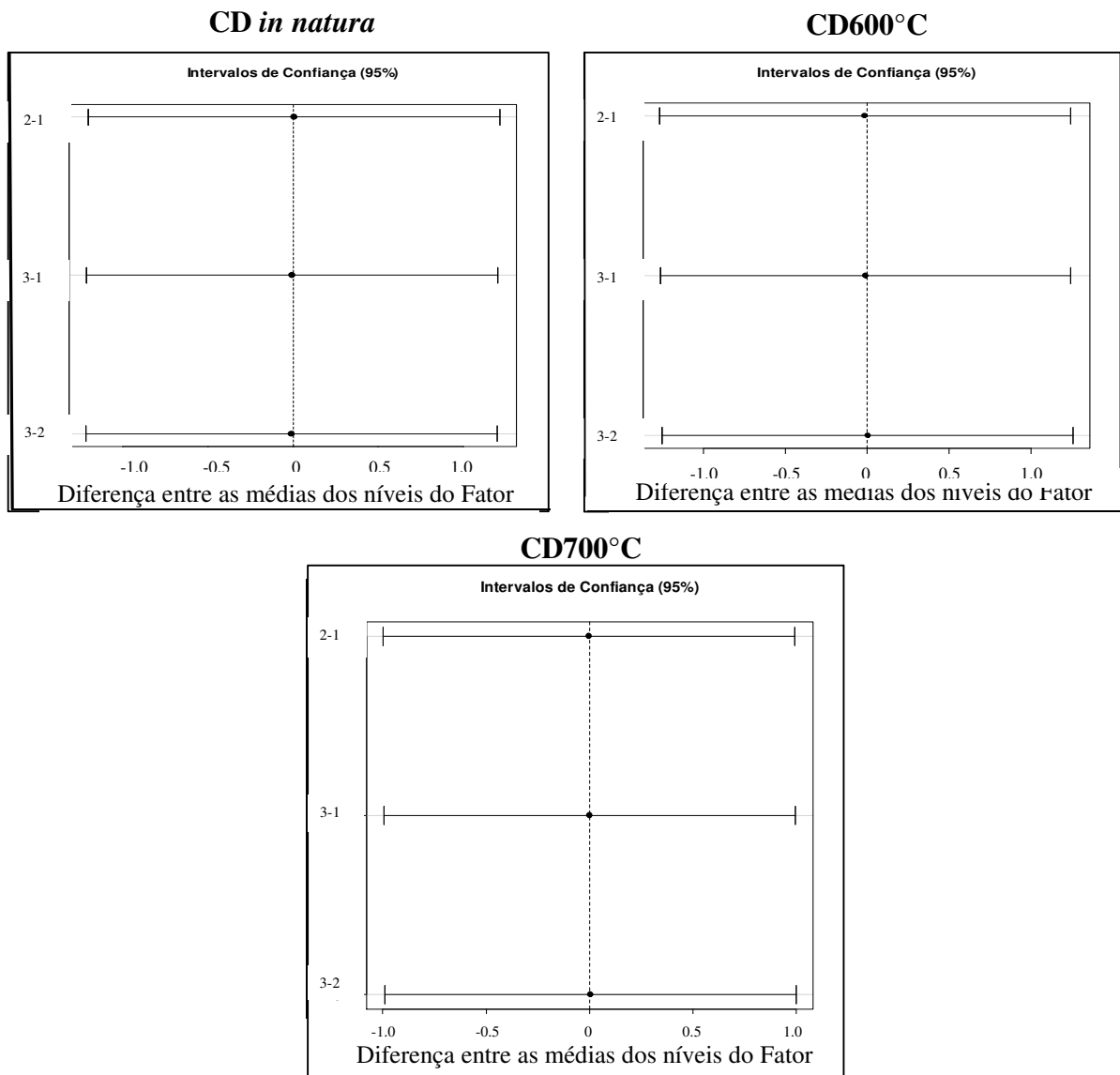


Figura 5.9: Comparação entre os três níveis de lixiviação de cada tipo de caulim.

5.1.4. Análise granulométrica

De acordo com Souza Santos (1992), um caulim para a cobertura de papel deve apresentar de 70 a 95% de partículas inferiores a 2 μm , enquanto que para carga ou enchimento deve apresentar um percentual de 20 a 65% abaixo deste valor.

A partir da Figura 5.10 podemos observar que somente o caulim CE se enquadra em uma destas especificações no caso para o uso como carga ou enchimento, apresentando 29,1% de suas partículas abaixo de 2 μm . Este resultado já era esperado, uma vez que tal material é um produto comercial da Imerys Rio Capim Caulim para este fim, em quanto que o CTP é um semiproduto da mesma empresa com características granulométricas superiores ao CE.

Podemos observar que a tratamento térmico feito tanto no caulim CTP quanto no CE, causou somente uma pequena sinterização e/ou aglomeração na fração mais fina (< 1 μm) de cada um dos caulins, deslocando tais partículas para valores maiores de granulometria.

A distribuição granulométrica do caulim duro na forma *in natura*, como pode ser visto na Figura 5.11 é bastante diferente das observadas para os caulins CTP e CE. Neste nota-se uma ampla faixa de distribuição de partículas, desde 1 a 100 μm , bem como a presença de duas modas, caracterizando este material como bastante heterogêneo. Fato também observado através da sua análise de MEV (Figura 5.16). Esta diferença decorre principalmente do processamento industrial já realizado nos caulins CTP e CE, enquanto que o CD utilizado neste trabalho passou apenas por um leve processo de britagem, moagem e peneiramento. Outro ponto que leva a esta diferença granulométrica, está na dificuldade em reduzir o tamanho das partículas maiores do caulim duro, em consequência da cimentação por lama caulinítica destes fragmentos durante o processo de flintização deste material, conferindo a este uma alta resistência mecânica (Kotschoubey et al. 1996).

Assim como observado para os caulins CTP e CE, o processo de calcinação também promove a sinterização e/ou aglomeração das partículas finas (< 7 μm) do caulim duro, como demonstrado na Figura 5.11.

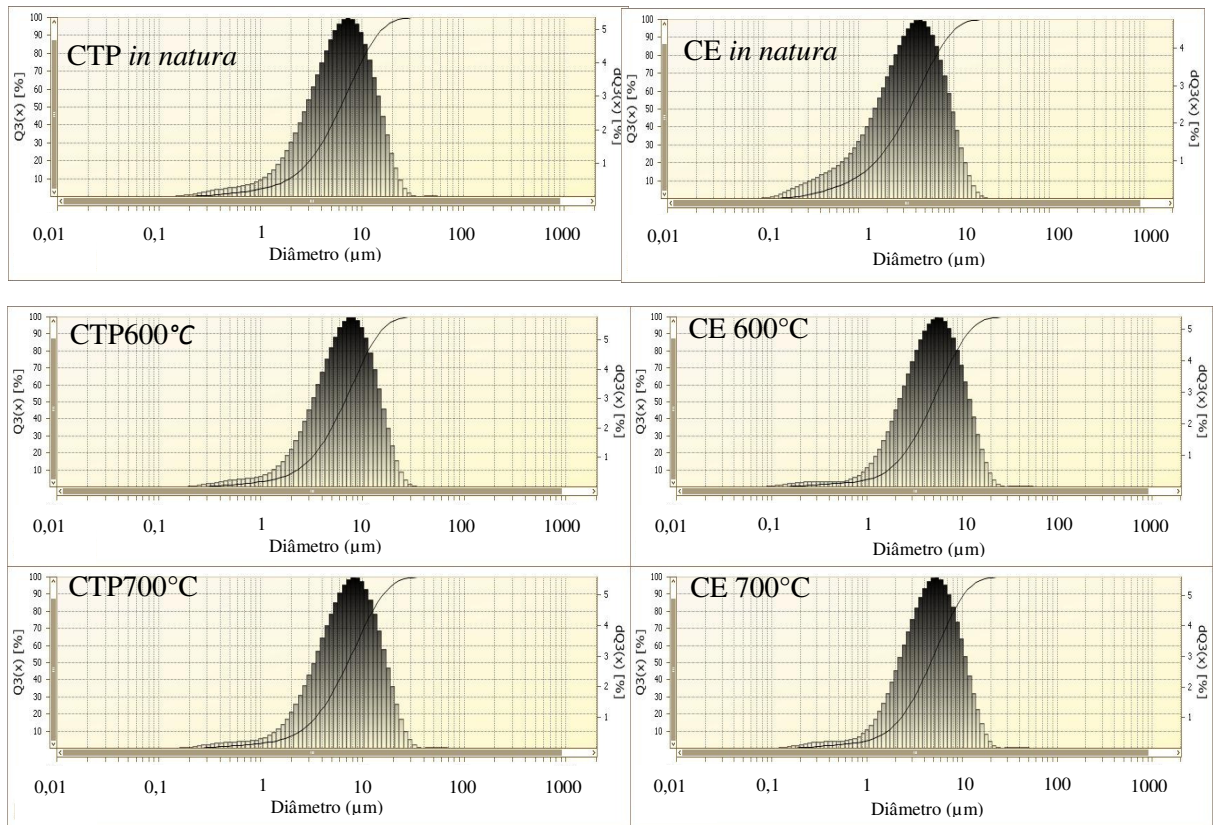


Figura 5.10: Análise granulométrica dos caulins CTP e CE *in natura* e calcinados a 600 e 700°C.

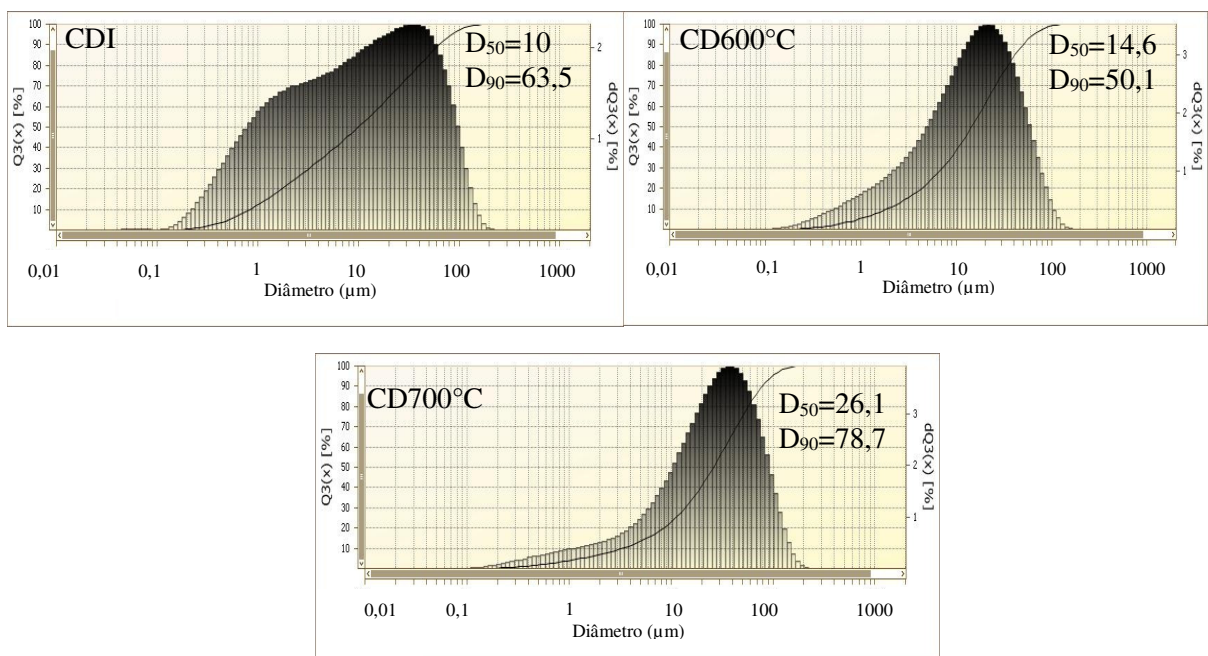


Figura 5.11: Análise granulométrica do caulim duro *in natura* e calcinados a 600 e 700°C.

5.1.5. Análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA)

Na curva termodiferencial (Figura 5.12) do CE próximo a 300°C nota-se um pequeno pico exotérmico, provavelmente relacionado à combustão do dispersante (tipo poliacrilato) adicionado a este material (Luz & Chaves 2000). Também, observa-se na Figura 5.12 um pico endotérmico referente a reação termal de desidroxilação da caulinita para a formação de metacaulinita iniciando em 476°C e terminando em 663°C para o CTP e 704°C para o CE. Essa diferença na temperatura final poder estar relacionada a presença de *booklets* no CTP (Figura 5.14), onde uma maior temperatura para o final da reação termal é necessária, a fim de compensar a diminuição da área exposta a transferência de calor (Grim 1968). Outra hipótese, para esta diferença pode estar voltada a fragilização das partículas do caulim ao longo do seu beneficiamento, pois como já apresentado o CE é o produto final da Imerys, assim este pode ter sofrido tal fragilização gerando desta forma, uma diminuição na sua temperatura final de desidroxilação em comparação ao CTP.

Um pico exotérmico também se observa na Figura 5.12, na região entre 970 e 1029°C, este relacionado a nucleação da mulita a partir da recristalização da metacaulinita (Grim 1968, Souza Santos 1986).

Na análise termogravimétrica observa-se uma perda de massa em torno de 14,4% para o CTP e CE, próximo ao valor teórico da caulinita de 13,96%.

De acordo com Grim (1968) e Souza Santos (1989), é comum um pico endotérmico antes do pico exotérmico de nucleação da mulita em caulinitas bem cristalizadas, porém tal característica não foi encontrada nas amostras de CTP e CE apesar de apresentarem em suas análises aspectos de um caulim com alta ordem estrutural.

A partir da Figura 5.13 podemos observar a análise TG/DTA do CD, nesta assim como já apresentado para os outros dois caulins, há um perfil típico de transformação térmica da caulinita. Sendo, que o pico endotérmico característico da desidroxilação está na região entre 419 e 612°C e o pico exotérmico referente à recristalização da metacaulinita em mulita ocorre entre 981 e 1026°C. A diferença na amplitude do pico endotérmico encontrado neste caulim, com relação aos dois primeiros pode estar relacionada à diferença no grau de ordem cristalina entre estes, pois de acordo com Grim (1968) e Santos (1989), uma caulinita bem cristalizada apresenta um alargamento neste pico endotérmico e o oposto em caulinitas mal cristalizadas.

Assim como para o CTP e CE o CD, também apresenta em sua análise térmica um valor bem próximo a perda de massa teórica da caulinita, em torno de 14,60%.

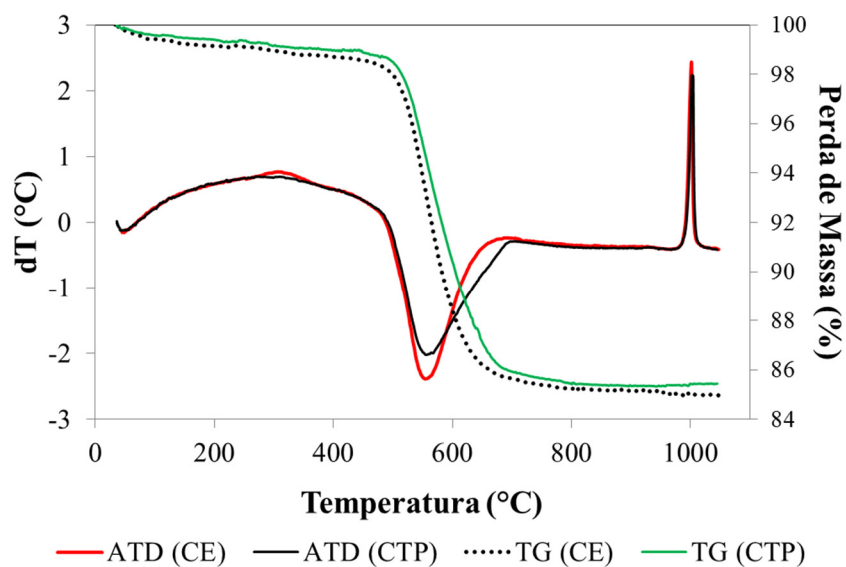


Figura 5.12: Análise termogravimétrica e Termogravimétrica dos caulins *tube press* e enchimento.

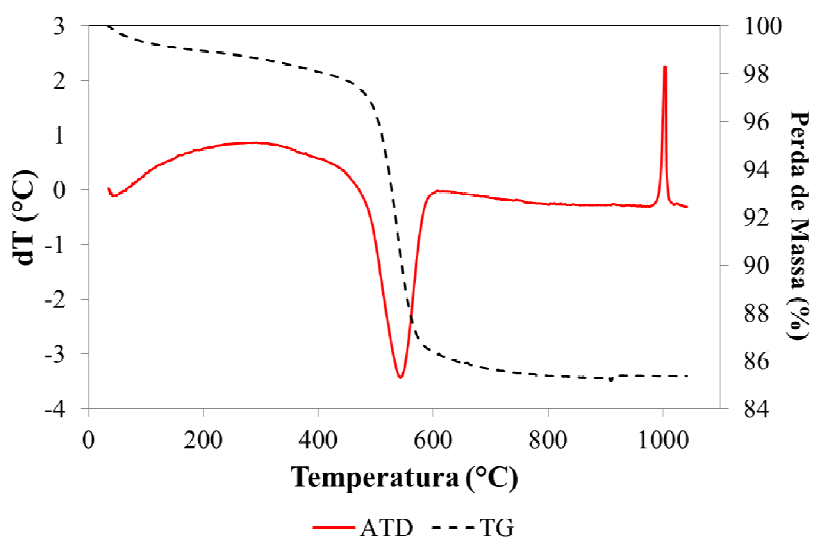


Figura 5.13: Análise termogravimétrica e Termogravimétrica do caulim duro.

5.1.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia do CTP mostrada na Figura 5.14 observa-se uma massa heterogênea com aglomerados de partículas sem forma definida e porções pontuais com estruturas vermiculares (*booklets*) ambas com diâmetros que variam até 10 μm . Já na microscopia do CE (Figura 5.15) nota-se a ausência destas estruturas e uma ligeira diminuição das porções de aglomerados. Tal mudança está ligada ao seu beneficiamento, na qual este passa por um

processo de delaminação para a remoção dos *booklets* em tanques com agitação intensa, a fim de melhorar a sua utilização como cobertura e/ou carga de papel (Luz 2000).

O CD mostra em sua análise de microscopia, aglomerados de diferentes tamanhos, caracterizando um material extremamente heterogêneo. Segundo Souza Santos (1989) partículas de caulinita com desordem ao longo do eixo b, o perfil hexagonal é geralmente menos nítido e apresentam granulometria extremamente fina. Porém, estas se aglomeram formando corpos maiores e bastante densos que não se desmancham facilmente em água e apresentam uma grande resistência mecânica (Souza 2000). Como já apresentado na análise de DRX do CD este mostra um alto grau de desordem, refletindo diretamente na granulometria e morfologia de suas partículas como mostra a Figura 5.16.

A partir da Figura 5.16 podemos perceber pequenas partículas com coloração branca, sendo estas caracterizadas através de EDS (Figura 5.17) com alto teor de titânio. Relacionando esta análise com a de DRX do CD, podemos associar estas partículas com o mineral anatásio. A presença de outros elementos na análise de EDS está relacionada às outras fases mineralógicas do CD, pois como as partículas de anatásio mostram uma granulometria bem pequena, feixes de elétrons durante a análise podem interagir com fases adjacentes.

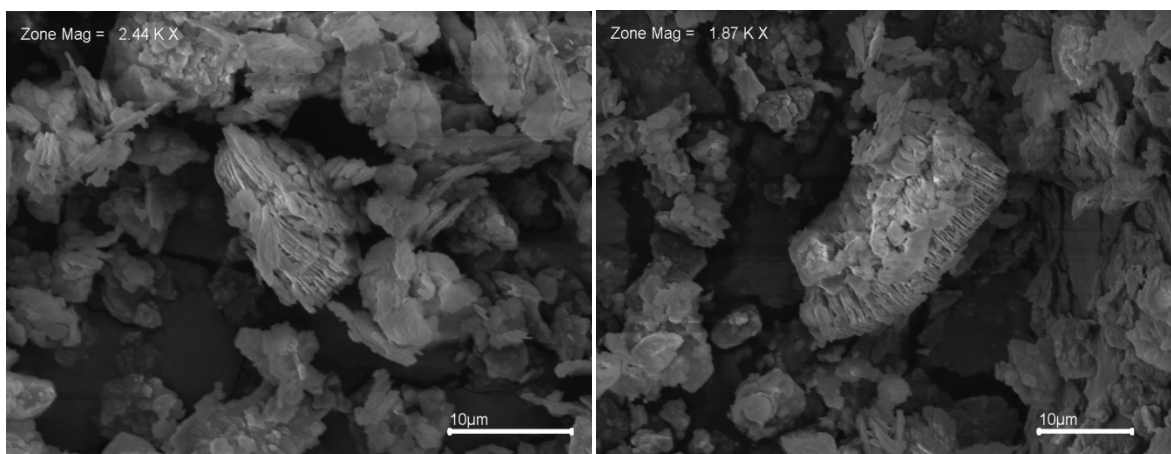


Figura 5.14: Fotomicrografia do CTP.

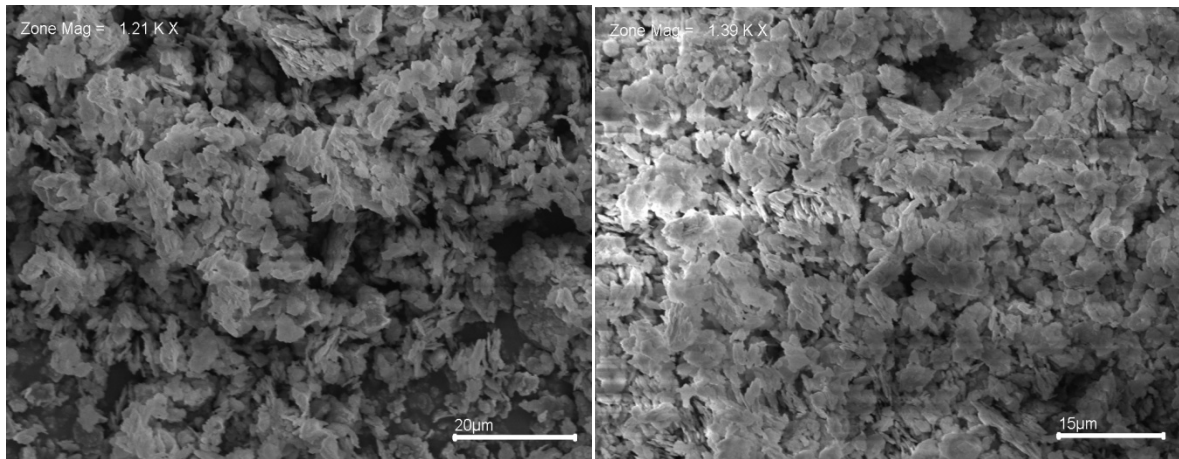


Figura 5.15: Fotomicrografia do caulim CE.

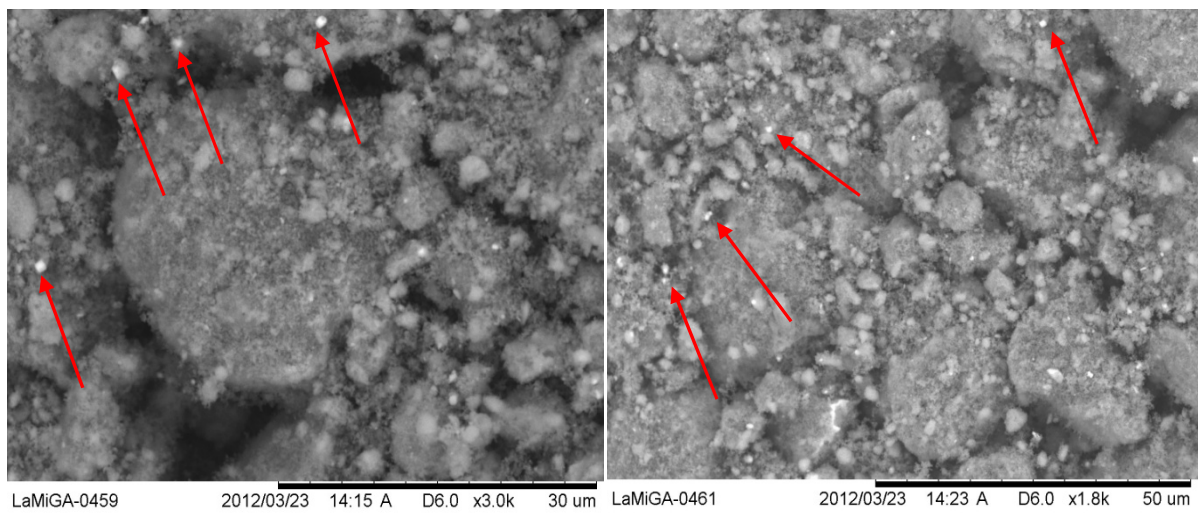


Figura 5.16: Fotomicrografia do caulim duro.

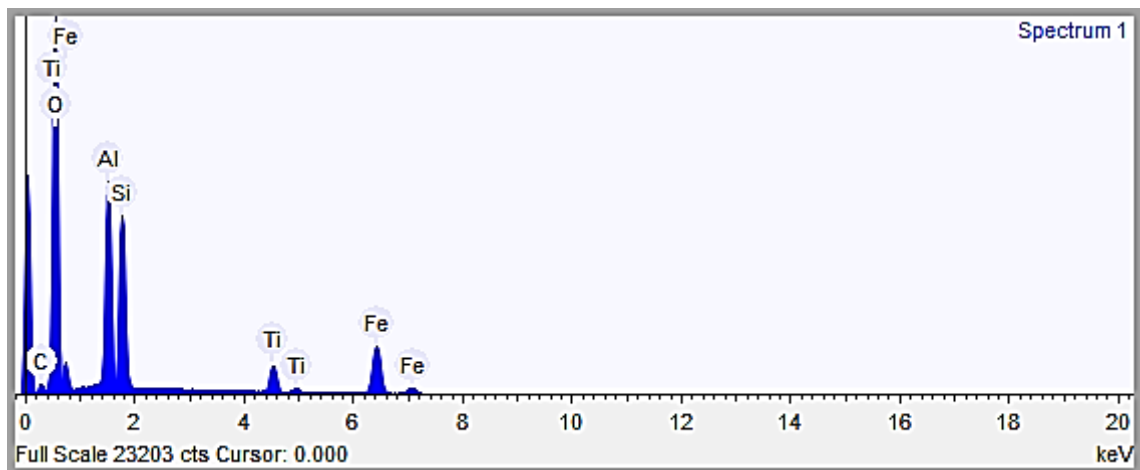


Figura 5.17: Análise de EDS do CD.

5.2. ZEÓLITA

5.2.1. Ensaios preliminares de síntese de faujasita

Os resultados de DRX do estudo preliminar da zeolitização dos caulins calcinados CTP, CE e CD nas condições reacionais de 110°C, 13 h e relações de Si/Al de 2, 4 e 6 são apresentados nas Figuras 5.18 a 5.21. Nestas podemos observar a formação de zeólitas do tipo faujasita (X e Y) em todas as condições reacionais adotadas, assim como a presença de outras fases como zeólita A, P, sodalita e chabazita em menores concentrações. Para que houvesse uma distinção mais exata entre os tipos faujasita, foi utilizado em conjunto a análise térmica.

A partir dos resultados da Figura 5.18 referente ao caulim CTP, podemos observar que o aumento na relação de Si/Al no meio reacional promoveu uma diminuição na intensidade dos picos da zeólita X, possivelmente relacionados a redução da sua cristalinidade, sendo este evento também observado por Hildebrando (2012) e Drag *et al* (1985). De acordo com Qiang *et al.* (2010) e Lechert *et al.* (1996) este incremento na concentração de silício na solução, gera um excesso que pode não ser incorporado na estrutura da zeólita, mas precipitado como silicato amorfo, que dilui os cristais desta zeólita causando um decréscimo na intensidade dos seus picos, além de favorecer a formação de outros tipos zeolíticos.

Para os caulins CE e CD a diminuição na intensidade dos picos de suas zeólitas X e Y respectivamente, com a elevação da razão de Si/Al não foi observada, mas sim um aumento. De acordo com Robson (2001), a química da síntese de zeólita é sujeita a perturbações causadas pela presença de impurezas no material de partida. No caso do CE, por este apresentar um maior número de processos de beneficiamento que o CTP, possíveis adições de reagentes como defloculantes, dispersantes, branqueadores e outros, podem ter interferido no meio reacional. Da mesma forma, que as impurezas relacionadas ao ferro no material bruto CD, podem ter causado a mesma perturbação no processo de síntese.

Como podemos notar através das Figuras 5.18 a 5.21 houve uma distinção quanto à formação dos tipos de zeólita faujasita. Enquanto, que a partir dos caulins CTP e CE formaram-se zeólitas X, o caulim CD favoreceu a formação de zeólita Y. Segundo Murat *et al.* (1992) e Zi *et al.* (1988) metacaulins provenientes de caulim bem ou mal cristalizado podem apresentar reatividades diferentes, assim como a presença de ferro na mistura reacional exerce uma forte influência no produto obtido de uma cristalização hidrotermal.

A partir dos resultados de DRX do caulim CD mostrados na Figura 5.20, podemos observar que apenas na relação de Si/Al igual a 2 não houve a formação de zeólita Y como fase dominante. O trabalho de Zi *et al.* (1988) mostra a existência de uma relação específica entre o

Fe, Al e Si capaz de modificar a cristalinidade desta zeólita. Então, como podemos ver na Figura 5.21, após o tratamento do caulim CD para a remoção de ferro, houve uma total modificação quanto à intensidade dos picos da zeólita Y, passando então a fase principal. Porém o percentual retirado não foi capaz de alterar significativamente a cristalinidade das relações maiores de Si/Al.

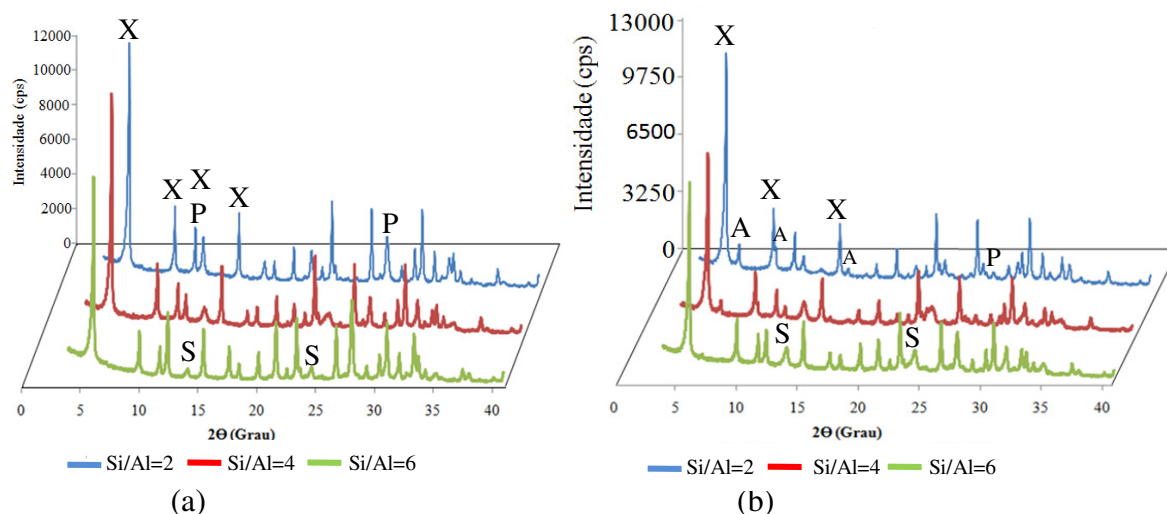


Figura 5. 18: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CTP calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6. Zeólita X como (X), zeólita Y (Y), sodalita (S), zeólita P (P).

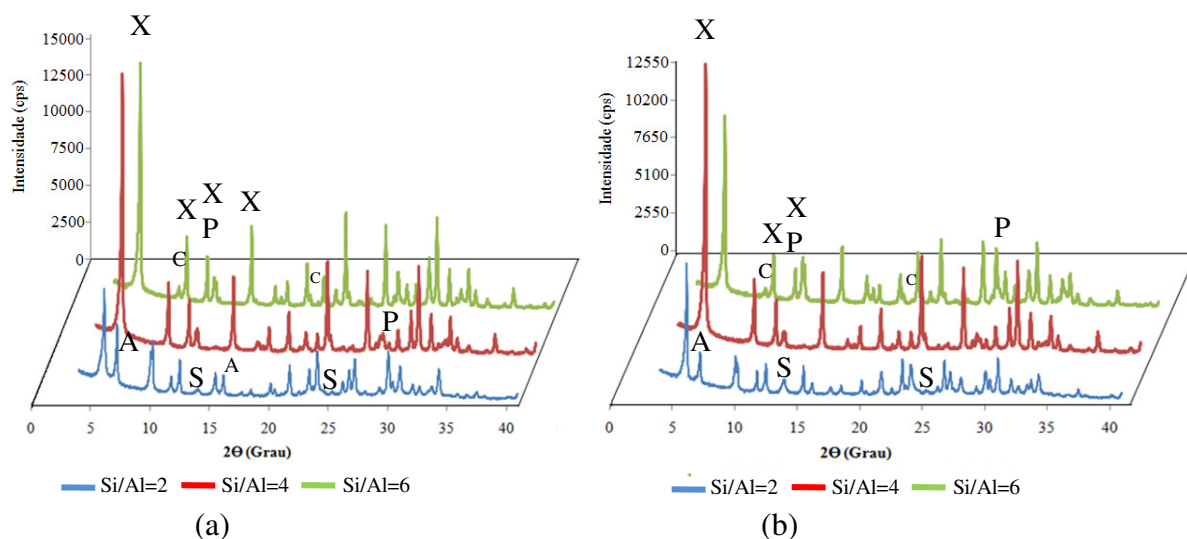


Figura 5. 19: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CE calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6. Zeólita chabazita como (C).

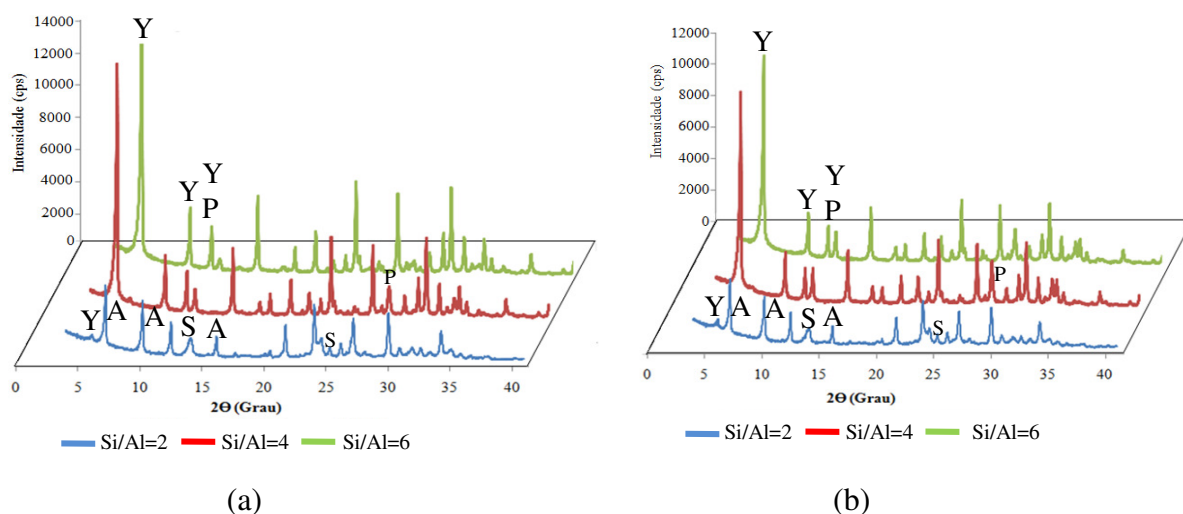


Figura 5. 20: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CD calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6.

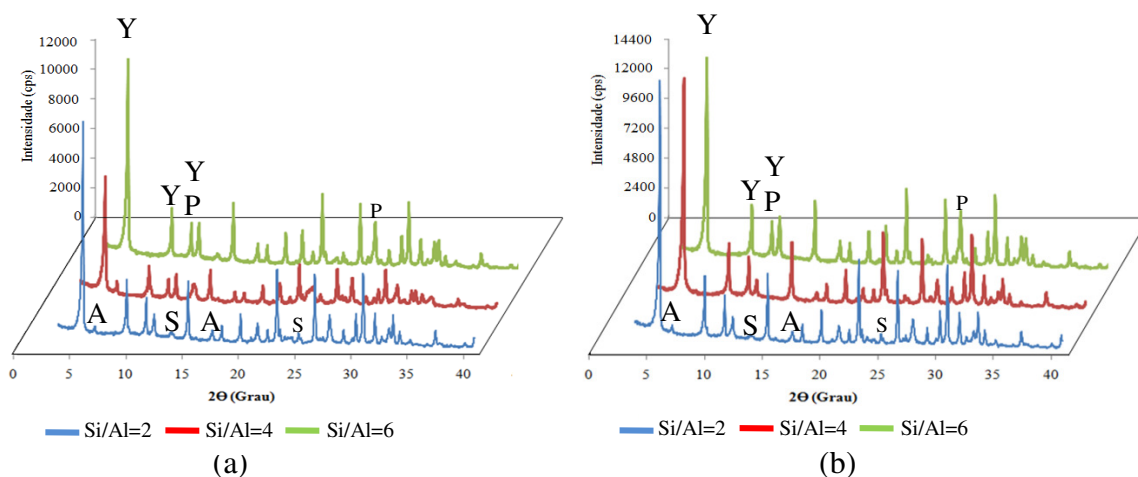


Figura 5. 21: DRX dos produtos zeolíticos a partir do caulim CD tratado, calcinado a 600°C (a) e 700°C (b) com relações de Si/Al igual a 2 , 4 e 6.

A Figura 5.22 mostra os resultados de difração de raios-x de alguns pontos do planejamento experimental a partir do caulim CD tratado pelo método de Mehar e Jackson. Nesta, podemos observar uma região ótima, quanto a formação de zeólita do tipo faujasita, formada por 8 pontos do planejamento. O ponto 21 apresenta uma baixíssima quantidade de zeólita A. Fora desta região há a formação de outras fases como zeólita A, P e sodalita.

De acordo com Qiang *et al.* (2010) uma elevação na temperatura do sistema reacional de 90 °C para 100 °C poderá causar um incremento na cristalinidade da zeólita Y, sendo esta característica observada dentro da região ótima (ponto 21 (90°C) e 9, 10, 11 e 12 (100°C)). Ainda segundo o trabalho de Qiang *et al.* (2010) temperaturas de 110 °C e 120 °C favoreceriam

a diminuição desta cristalinidade, porém os pontos obtidos dentro e fora da região ótima (pontos 24 e 18 (110 °C) e 14 e 13(120 °C)) não seguiram o mesmo padrão. Este aumento pode estar ligado a combinação da temperatura com as outras variáveis reacionais adotadas no planejamento estatístico.

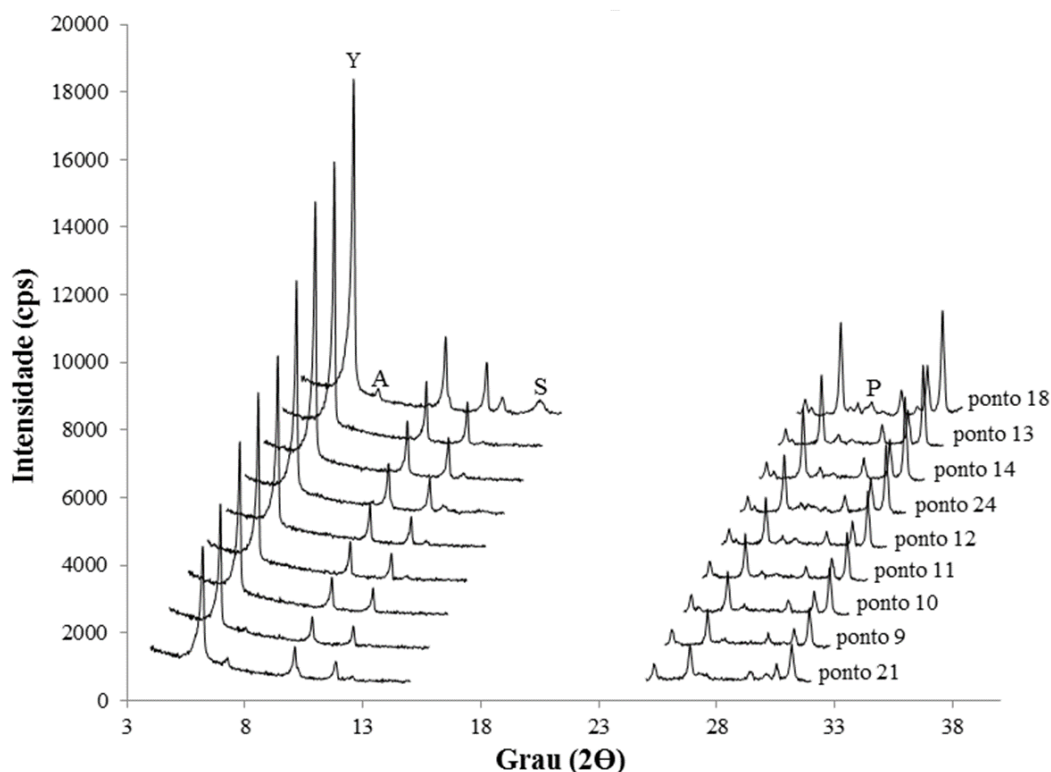


Figura 5. 22: DRX de alguns meios reacionais do planejamento experimental.

Uma outra análise bastante importante que podemos fazer através da Figura 5. 22, está relacionada ao tempo mínimo de síntese da zeólita do tipo faujasita como fase dominante. Dentro da região ótima foram obtidos produtos zeolíticos com tempos de 7 e 10 h (pontos 9, 10, 13, 14, 18, 21 e 24), que em contraste com trabalhos de Hildebrando *et al.* (2012) e Rocha Junior (2012), são resultados bastante promissores, uma vez que estes reportam sínteses com tempo reacional de 48 e 13 h, respectivamente. Embora Hildebrando *et al.* (2012) e Rocha Junior (2012) tenham utilizado caulins da mesma região que o caulim CD empregado neste trabalho, os mesmos investigaram quantidades de variáveis e níveis reacionais abaixo do número utilizado para as sínteses realizadas neste trabalho. Esta maior quantidade de pontos estatísticos foi fundamental para a investigação de um maior número de zonas reacionais e obtenção de zonas ótimas.

5.2.2. Análise química das Zeólitas dos pontos da região ótima do planejamento estatístico

Na tabela 5.4 estão dispostos as análises químicas dos pontos presentes na região ótima do planejamento estatístico. Das oito relação de Si/Al encontradas para estes pontos, sete encontram-se abaixo da região esperada para a zeolita faujasita do tipo Y, que de acordo com Breck (1974) está entre 1,5 e 3. Como as relações foram determinadas a partir da Fluorescência de Raios-X, não foi possível separar os percentuais de Si e Al na zeolita Y e material amorfo (metacaulim não reagido), uma vez que esta análise leva em consideração o material como um todo, assim esses valores de Si/Al encontrados para cada ponto podem ter sofrido uma diminuição pela inserção da fase amorfa.

O percentual de óxido de ferro encontrado nos produtos zeolíticos (Tabela 5.4) está relacionado ao ferro encontrado no caulim CD. Como podemos observar houve uma redução do valor inicial no caulim (1,63 %) para valores próximos a 0,40% como podemos ver na Tabela 5.4. Esta redução está intimamente ligada ao processo de extração do ferro aplicada ao caulim CD, realizada para minimizar o efeito deste metal durante a síntese zeolítica, uma vez que Rocha Junior (2012) demonstrou um efeito negativo do ferro para sínteses com relações de Si/Al próximas a 2 a partir deste caulim.

A presença de TiO_2 no produto zeolítico apresentado na Tabela 5.4, relaciona-se ao mineral acessório anatásio presente inicialmente no caulim CD.

Tabela 5. 4: Análise química da região ótima do planejamento estatístico.

Ponto do Planejamento	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Si/Al (%)	Fe_2O_3 (%)	Na_2O (%)	TiO_2 (%)	Perda ao Fogo (%)
13	25,74	39,9	1,32	0,41	14,49	1,32	18,14
14	24,19	43,15	1,51	0,42	13,21	1,43	17,61
24	23,23	39,95	1,46	0,35	14,81	1,33	20,33
12	25,00	42,42	1,44	0,43	12,67	1,47	18,01
11	26,22	40,20	1,30	0,35	14,25	1,39	17,60
10	24,78	40,75	1,40	0,43	14,35	1,55	18,14
9	26,39	38,43	1,24	0,38	15,25	1,51	18,04
21	25,30	39,58	1,33	0,44	15,26	1,55	17,88

5.2.3. Análises termogravimétricas (TG) e termodiferenciais (DTA)

Nas Figuras 5.23 e 5.24 estão dispostas as análises térmicas de alguns produtos zeolíticos dos caulins CTP, CE e CD, além de dois produtos do planejamento experimental. Nestas análises podemos observar uma continua perda de água superficial e adsorvida na faixa de temperatura aproximadamente de 30 a 300 °C, evidenciada pela presença do pico endotérmico na curva térmica diferencial (DTA) de todos os produtos.

De acordo com Breck (1974) as zeólitas X e Y, apresentam picos distintos nas regiões de alta temperatura da análise térmica. A zeólita X tem como característica dois picos nesta região, um próximo a 800 °C e outra a 940 °C, referentes a decomposição deste material seguida de recristalização em uma outra fase mineralógica. Enquanto, que a zeólita Y apresenta um único pico próximo a 800 °C, decorrente do colapso estrutural para a formação de um material amorfo.

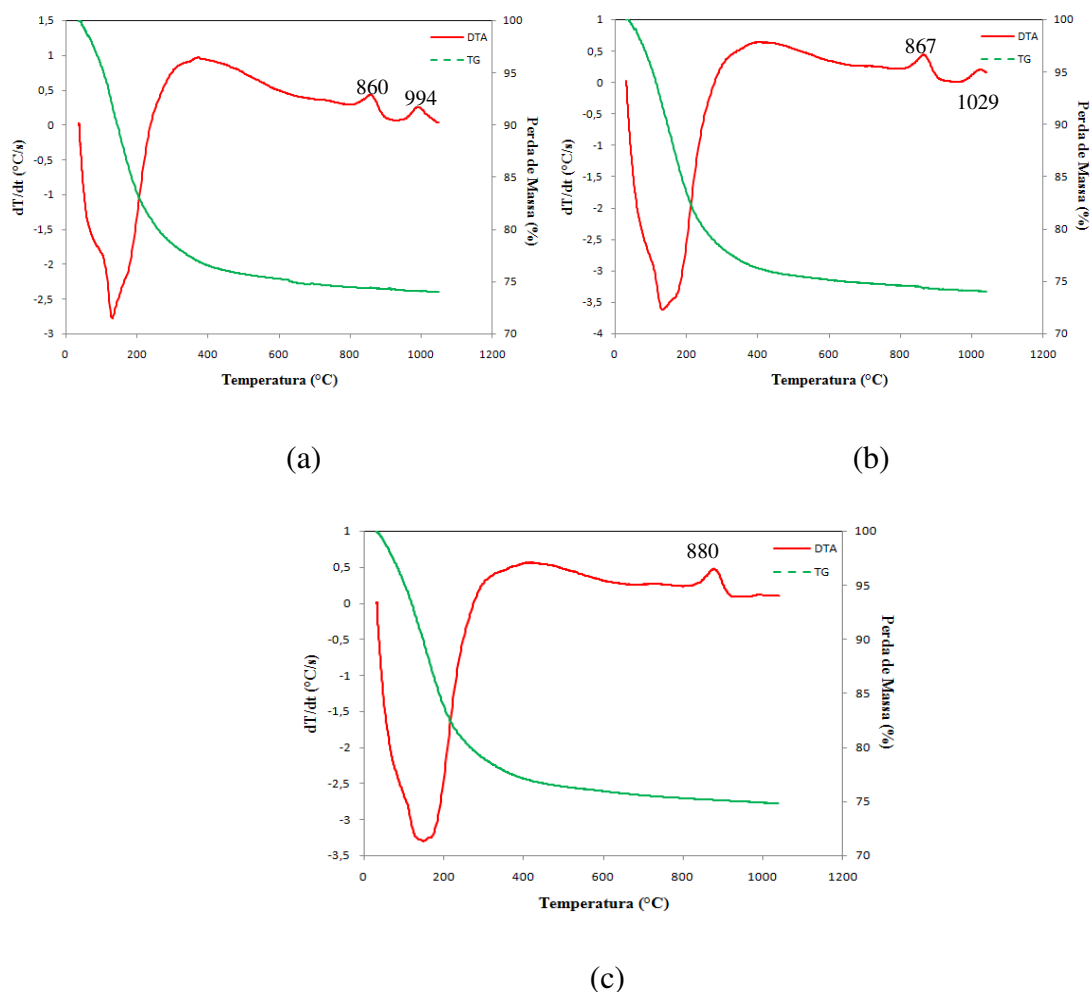


Figura 5. 23: Análise térmica dos produtos do CTP (600°C, Si/Al igual a 2) (a) CE (600°C, Si/Al igual a 4) (b) e CD (600°, Si/Al igual a 2) (c).

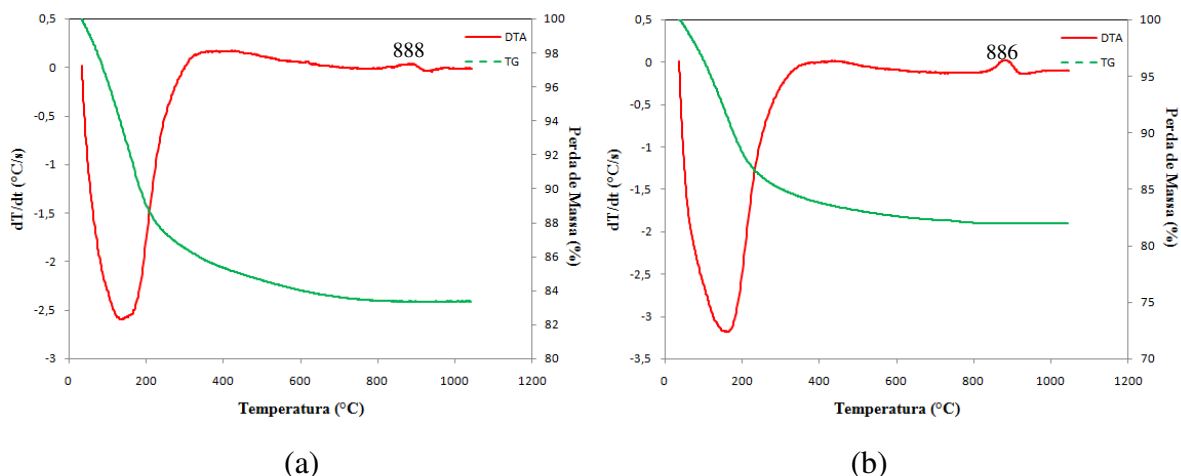


Figura 5. 24: Análise térmica dos pontos 11 (a) e 13 (b) do planejamento experimental.

Vale ressaltar, que possíveis variações nas posições dos picos de cada uma destas zeólitas podem ocorrer, uma vez que Grim (1968) e Breck (1974) mostram que a análise térmica diferencial (DTA) sofre a influência de alguns fatores como, tamanho de partícula da amostra, cristalinidade, taxa de aquecimento do equipamento e atmosfera ao redor da amostra.

As análises termogravimétricas (TG) das Figuras 5.23 e 5.24 mostram uma perda de massa de aproximadamente 25% para os produtos dos caulins CTP e CE e 20% para os pontos do planejamento. Estes valores estão bem próximos aos descritos por Breck (1974) para as zeólitas X e Y.

5.2.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de alguns produtos de síntese, do ensaio preliminar, bem como do planejamento experimental são mostrados nas Figuras 5.25 e 5.26. Nestas podemos observar cristais de zeólita faujasita, apresentando morfologia octaédrica e feições geminadas (intercrescidos), além de cristais esféricos de zeólita P constituída por pequenas placas, formando policristais com dimensões variadas. Estas morfologias também foram observadas no trabalho de Hildebrando (2010).

A formação de cristais de zeólita P ao redor de zeólita Y, como podemos ver nas Figuras 5.26a e 5.26d está ligada a competição desta fase quanto a formação de zeólita Y (Liu *et al.* (2003), além desta poder ser formada as custas dos cristais desta mesma zeólita como reporta e Christidis & Papantoni (2008).

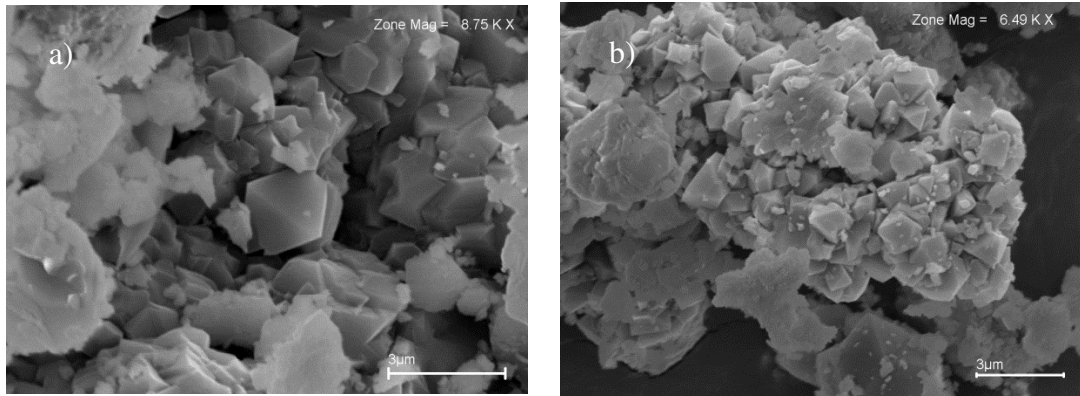


Figura 5. 25: Fotomicrografia produtos de síntese do CE (700°C, Si/Al igual a 4) (a) e CD (600°C, Si/Al igual a 6) (b).

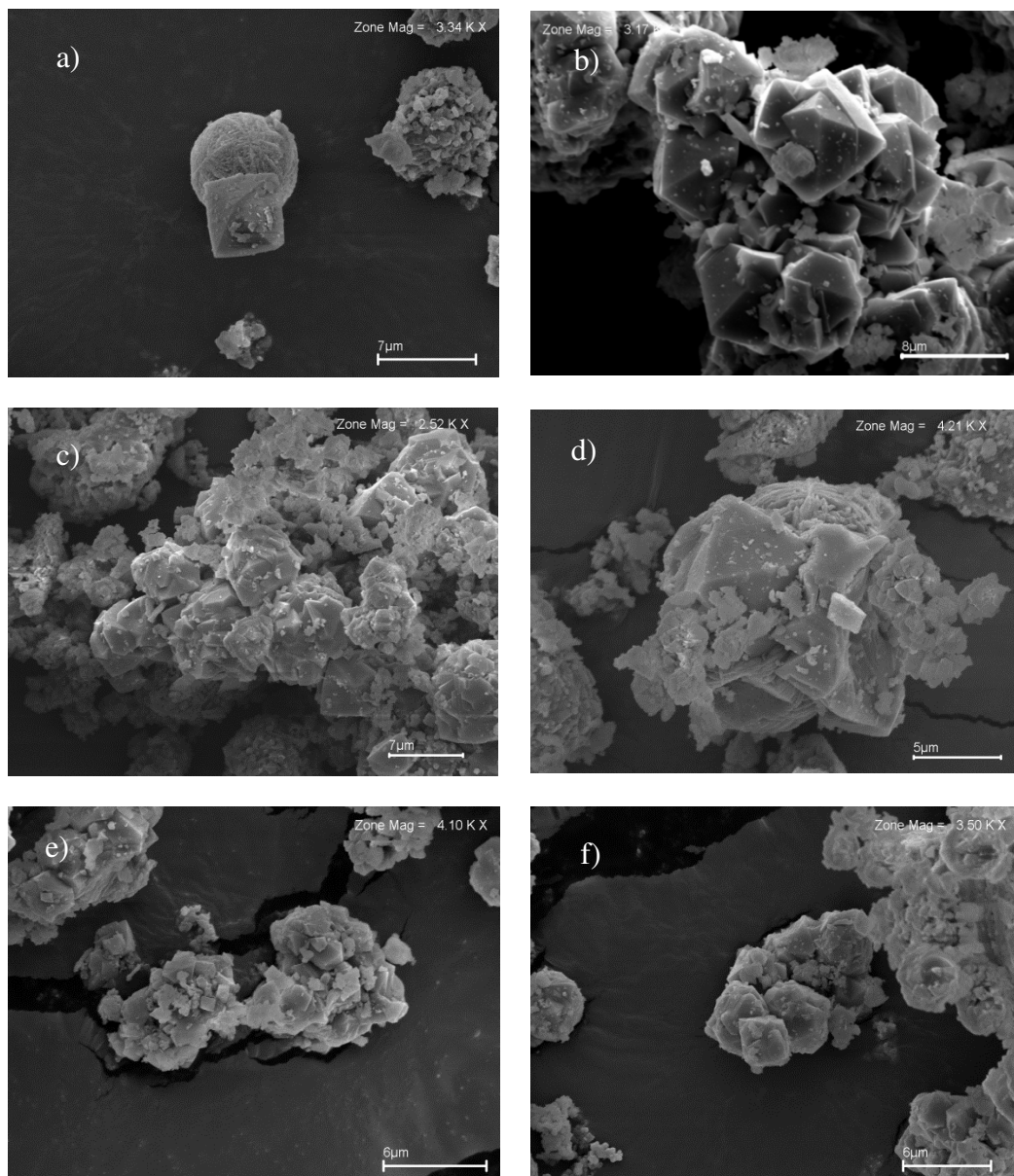


Figura 5. 26: Fotomicrografia dos pontos 13 (a, b), 14 (c, d) e 9 (e, f) do planejamento experimental.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 5.27, mostra a cinética de adsorção do íon NH_4^+ em zeólita Y. Podemos observar que houve uma rápida remoção do adsorbato e equilíbrio do processo de adsorção em menos de 5 minutos. De acordo com Rabo (1976) as zeólitas do tipo faujasita por apresentar uma grande abertura de poro (8 a 9 Å), demonstram uma baixa resistência à difusão do adsorbato. Isso, possivelmente justificaria a rápida adsorção do íon NH_4^+ .

No trabalho de Arslan & Veli (2011) esta remoção foi mais discreta, observando-se uma curva ascendente de adsorção, alcançando o equilíbrio próximo a 30 min. Esta diferença pode estar relacionada a uma maior ordem estrutural ou menor tamanho de partícula da zeólita Y sintetizada neste trabalho, uma vez que o processo difusivo do íon NH_4^+ foi muito mais eficiente, na qual não se observou este perfil curvilíneo ascendente. Com relação a capacidade de remoção do adsorbato, tanto no presente trabalho como no de Arslan & Veli (2011) mostram valores próximos a 85% partindo de concentrações em torno de 20 ppm.

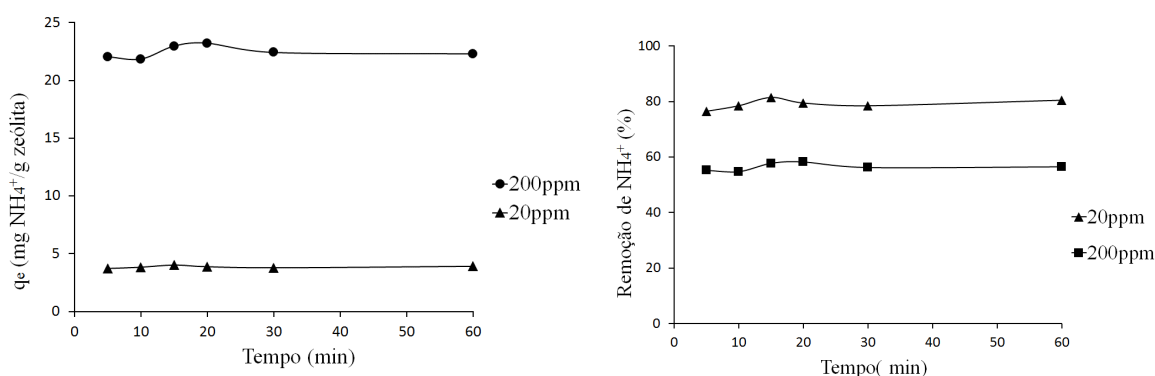


Figura 5. 27: Cinética de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y a 25°C.

A capacidade de adsorção q_e da zeólita Y em relação a concentração de equilíbrio C_e é mostrado na Figura 5.28. Podemos observar que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento em (q_e), seguida de um platô, representando a saturação do adsorbato no adsorvente. Esta alta capacidade em baixas concentrações, que também pode ser visto na Figura 5.29, possivelmente está relacionada a existência de uma maior quantidade de sítios expostos na superfície do adsorvente no início do processo de adsorção. Porém, essa quantidade de sítios disponíveis diminui com a elevação da concentração de NH_4^+ até a saturação do adsorvente.

Os valores experimentais de q_e nas três temperaturas de adsorção (25, 47 e 60 °C) estão próximos a 28 mg/g, capacidade de adsorção acima de outros trabalhos como por exemplo os de Zheng *et al.* (2008) e Arslan & Veli (2011) que obtiveram valores de 8,61 e 17,36 mg/g,

respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada, como já foi descrito, a uma maior ordem estrutural ou menor tamanho de partícula da zeólita Y utilizada neste trabalho.

De acordo com a resolução Conama nº 430 (Brasil 2011) os efluentes industriais contendo íon NH_4^+ , só poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de $21,18 \text{ mg/L NH}_4^+$ (20 mg/L de NH_3). Tal fato torna a aplicação do material zeolítico sintetizado neste trabalho bastante promissor, uma vez que para concentrações iniciais até 60 ppm de NH_4^+ , a concentração após a adsorção (Figura 5.28) fica abaixo do valor limite estabelecido pela resolução. Já para concentrações iniciais acima de 60 ppm e menores que 300 ppm , dois ou três ciclos de adsorção serão necessários, o que não diminui sua aplicabilidade já que o processo adsorptivo alcança o equilíbrio em aproximadamente 5 minutos.

Uma outra aplicação tomando como base os resultados de capacidade de adsorção, está relacionado ao possível uso da zeólita Y na agricultura, visando a diminuição das perdas de nitrogênio no solo, principalmente processos de lixiviação e volatilização, atuando este material zeolítico como fertilizante de liberação lenta de amônia para o solo.

De acordo com Ciola (1981) um aumento de temperatura, isto é, introdução de calor no sistema de adsorção, origina uma diminuição na quantidade de material adsorvido. Porém, esta afirmativa somente é válida para certas faixas de temperatura. No trabalho de Zheng *et al.* (2008), observou-se um aumento na eficiência da remoção de NH_4^+ em zeólita Y com o aumento da temperatura até a ambiente (25°C), acima deste valor houve uma redução na eficiência de remoção do íon NH_4^+ . Nas Figuras 5.28 e 5.29, podemos observar este perfil de queda na capacidade q_e e percentual de remoção, dentro da faixa de temperatura estuda (25 , 47 e 60°C).

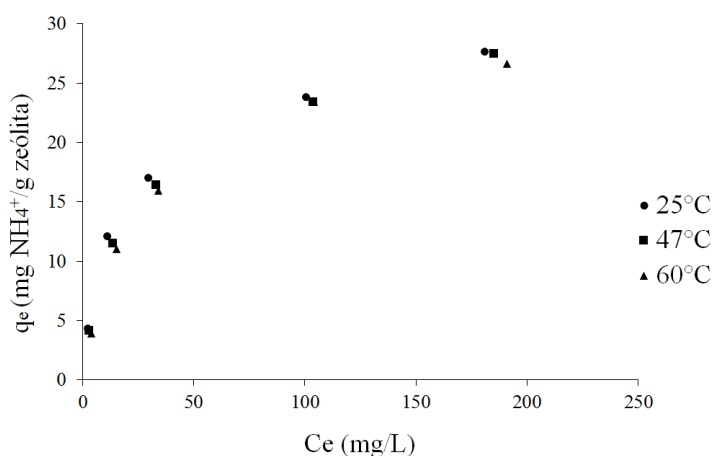


Figura 5. 28: Isotermas de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y em diferentes temperaturas.

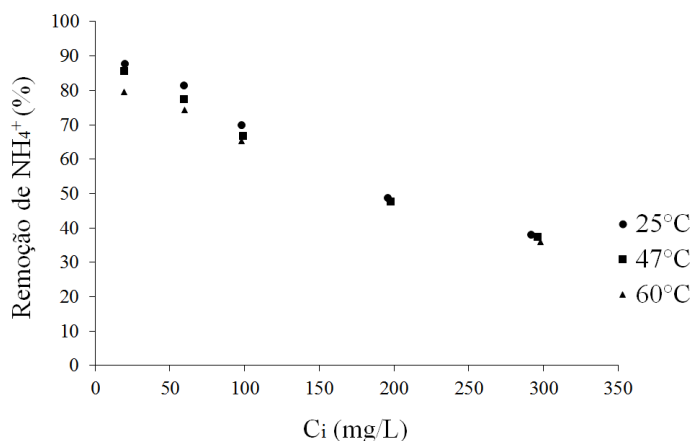


Figura 5. 29: Relação entre a remoção de NH_4^+ em zeólita Y a concentração inicial (C_i).

Na análise de Rietveld aplicada a zeólita Y de cada ponto do estudo de equilíbrio a 25 °C (20 a 300 ppm), observou-se uma elevação do parâmetro de cela **a** (Figura 5.30) em relação a quantidade de íon NH_4^+ adsorvido. Esta modificação está diretamente ligada a substituição do íon sódio, originalmente presente na zeólita, pelo íon NH_4^+ . De acordo com Rabo (1976) isso é possível, pois a zeólita é afetada pela natureza e quantidade de cátions trocáveis presentes em sua constituição.

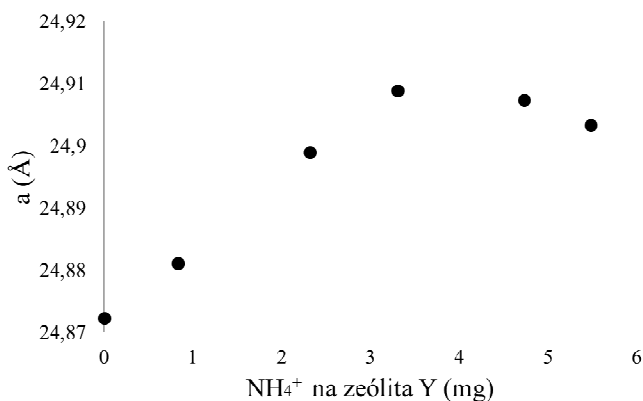


Figura 5. 30: Variação do parâmetro de cela (**a**) em relação a NH_4^+ adsorvido.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas tais como, a constante de adsorção e a quantidade máxima de adsorção que um adsorvente pode reter, foram utilizados os modelos não linear de Langmuir, Freundlich e Sips. A escolha dos modelos matemáticos na forma não linear em detrimento a linear, está no inconveniente de que a transformação traz a perda da interpretação intrínseca dos parâmetro de cada modelo, além de poder ser alterado a estrutura e distribuição do erro, ou seja,

se os erros do modelo original satisfizerem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfarão tais suposições (Mazucheli & Achcar 2002)

Na Tabela 5.5 estão os valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, além do coeficiente de determinação R^2 . De acordo com Werkema & Aguiar (1996) e Hines *et al.* (2006) o valor de R^2 não pode ser o único fator para a escolha do modelo matemático aos dados experimentais, uma vez que este parâmetro pode ter o seu valor maximizado, simplesmente pela adição de mais variáveis ao modelo. Como os modelos utilizados não apresentam o mesmo número de variáveis, utilizou-se também como parâmetro de escolha o erro médio relativo (EMR) e os gráficos dos resíduos em relação ao valor predito (q_e determinado pelo modelo) (Figura 5.31, 5.32 e 5.33).

A partir dos valores de R^2 e EMR na Tabela 5.5, podemos observar melhores valores para o modelo de Sips. A presença de três variáveis neste modelo pode ter gerado melhores R^2 , uma vez que em Langmuir e Freundlich há apenas duas. Também, nota-se que o modelo de Sips é tendencioso, pois mostra uma redução da dispersão dos resíduos (converge) para valores altos de q_e . O modelo de Freundlich mostra menores R^2 , maiores percentuais de EMR e maior variabilidade dos resíduos, assim como uma tendência parabólica, que indica uma inadequação deste ajuste. Já o modelo de Langmuir (Figura 5.34) demonstra valores de coeficiente de determinação próximos a unidade, EMR e resíduos relativamente baixos, além de uma randomização dos resíduos em relação ao valor q_e calculado pelo modelo, deste modo demonstrando um melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 5. 5: Parâmetros das Isotermas.

Modelo	Parâmetros	25°C	47°C	60°C
Langmuir	K (L/mg)	0,0571	0,0420	0,0333
	q _m (mg/g)	29,0069	29,9158	30,7208
	R ²	0,9849	0,9879	0,9976
	EMR (%)	8,2343	8,6752	3,4743
Freundlich	K _f	5,0629	4,2962	3,7625
	n	3,0101	2,7680	2,6201
	R ²	0,9717	0,9797	0,9656
	EMR (%)	15,4861	13,3842	17,3915
Sips	q _m ((mg/g)	35,0184	37,5982	32,2988
	b _s (L/mg)	0,0321	0,02132	0,02914
	m	0,7086	0,7029	0,8886
	R ²	0,9954	0,9980	0,9991
	EMR (%)	5,1654	3,4234	2,6141

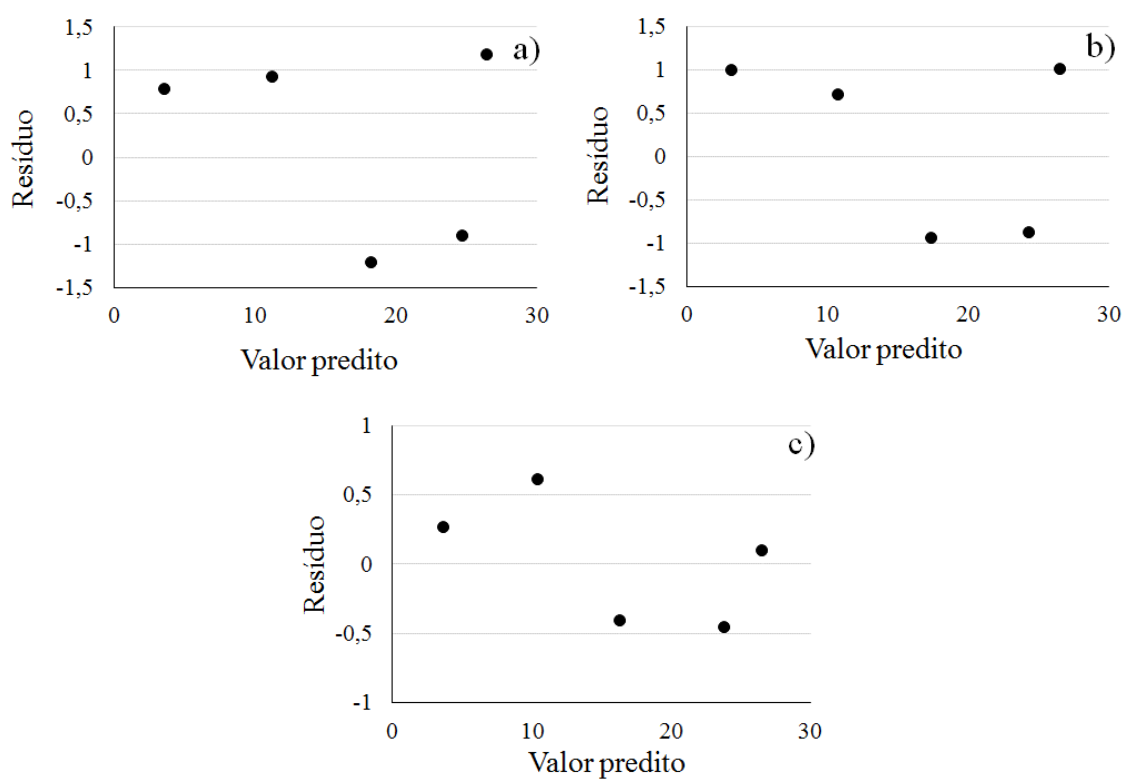


Figura 5. 31: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

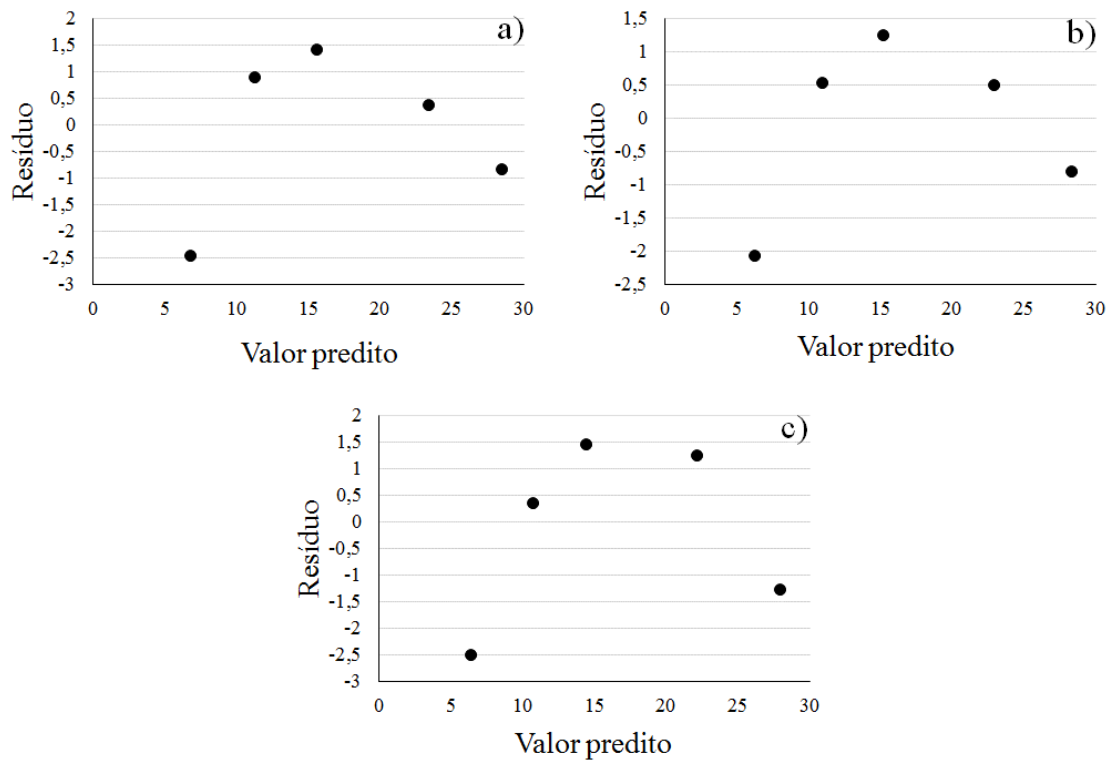


Figura 5. 32: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

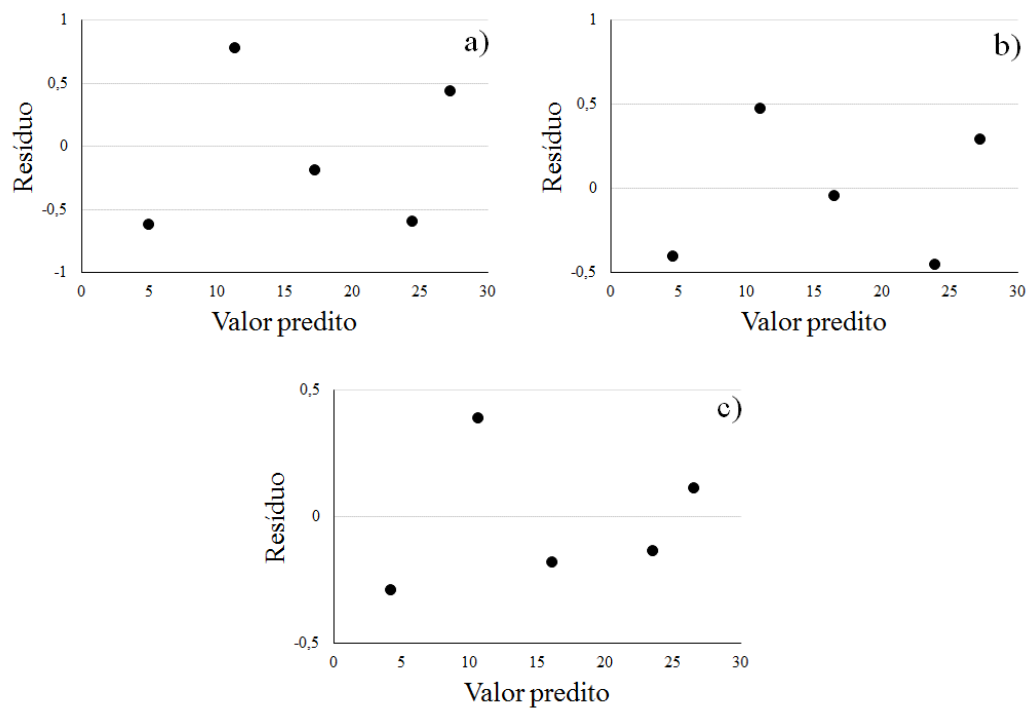


Figura 5. 33: Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Sips nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

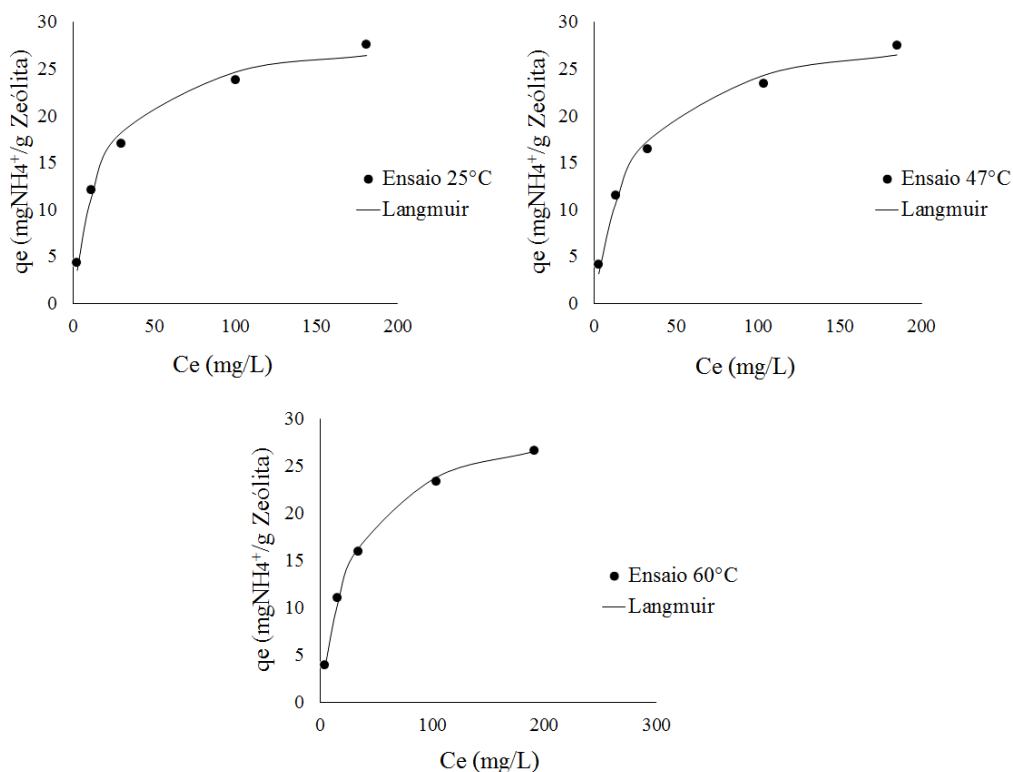


Figura 5. 34: Ajuste do modelo de Langmuir aos ensaios de adsorção.

5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE NH_4^+

Os parâmetros termodinâmicos na Tabela 5.5 foram determinados a partir da equação da energia livre de Gibbs e, ΔH e ΔS da regressão linear da equação de Van't Hoff (Figura 5.35), utilizando a constante K (L/g) do modelo de Langmuir. O valor negativo de ΔH (-12,5092 kJ.mol^{-1}) caracteriza o processo de adsorção de NH_4^+ como exotérmico. De acordo com Ciola (1981) e Atkins e Paula (2008) valores de entalpia entre 8 a 20 kJ.mol^{-1} caracterizam um processo de adsorção física.

O valor negativo da entropia (-8,2633 J.mol^{-1}), de acordo com Breck (1974) e Zheng *et al.* (2008) sugere a redução da randomicidade na interface sólido-solução, em decorrência da configuração mais ordenada dos íons NH_4^+ na zeólita Y.

Na Tabela 5.5 podem-se observar valores negativos de ΔG , indicando que o processo de adsorção estudado é espontâneo. Além disso, o aumento de ΔG em função da elevação da temperatura, indica que a capacidade de adsorção diminui levemente com o aumento da temperatura (Figura 5.28 e 5.29). O que é bastante razoável, uma vez que o processo de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y foi caracterizado neste trabalho como exotérmico.

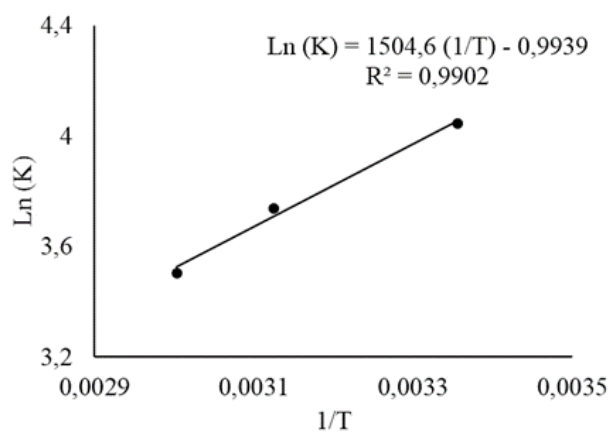


Figura 5. 35: Variação da constante K de equilíbrio em função da temperatura.

Tabela 5. 6: Parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
25	-10,0209		
47	-9,2623	-12,5092	-8,2633
60	-8,6828		

6. CONCLUSÕES

Os caulins analisados neste trabalho mostram-se como boas matérias primas para a síntese de zeólita, uma vez que apresentam elevados teores de silício e alumínio em suas constituições.

A metodologia de Mehar e Jackson utilizada para a remoção do ferro presente no caulim CD, mostrou-se bastante promissora, removendo em média 80% nas três formas de extração. Também, verificou-se uma diminuição nesta remoção, com o tratamento térmico realizado no caulim CD *in natura*.

O tratamento do caulim ao longo do processo de beneficiamento para sua utilização na indústria do papel, mostrou-se influente quanto à formação da zeólita X, uma vez que dois produtos deste beneficiamento, o caulim CTP e CE mostraram comportamentos inversos quanto a cristalinidade desta zeólita com variação de Si/Al no meio reacional.

O tipo de zeólita faujasita (X e Y) obtida neste trabalho, mostrou-se relacionada a origem do caulim utilizado como matéria prima.

O baixo conteúdo de ferro no caulim CD mostrou-se prejudicial somente para sínteses zeolíticas com relações de Si/Al igual 2. Nas outras relações pode ter contribuído para o aumento da cristalinidade da zeólita formada.

Os resultados do planejamento experimental foram satisfatórios, pois a partir deste foi possível a síntese de zeólita do tipo faujasita com um conteúdo mínimo de impurezas, no que se refere a outras fases zeolíticas. O ponto 13 do planejamento estatístico demonstrou um maior grau de ordem estrutural dentre os 8 pontos da região ótima.

A zeólita Y sintetizada a partir do ponto 13 do planejamento, mostrou-se promissora quanto a adsorção de íon NH_4^+ . Mostrando uma possível aplicabilidade no tratamento de efluentes contendo o adsorbato. Uma outra utilização aceitável desde adsorvente seria como fertilizante de liberação lenta. O modelo de Langmuir é o que mais se adequa ao ajuste dos dados experimentais. A partir dos parâmetros termodinâmicos foi possível caracterizar a adsorção do íon amônio como um processo espontâneo, exotérmico e física. O efeito da elevação da temperatura de 25 a 60 °C sobre o processo adsortivo, mostrou uma implicação de queda na capacidade de adsorção, porém de maneira discreta.

REFERÊNCIAS

- Akolekar, D., Chaffee, A., Howe, R. F. 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*, **19**, p. 359-365.
- Araujo, A. S. 1992. Influência de terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y. 1992. 187p. Tese (Tese em Química) Instituto de Química da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP.
- Arslan, A., Veli, S., 2011. Zeolite 13X for adsorption of ammonium ions from aqueous solutions and hen slaughterhouse wastewaters. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **43** (3): 393-398.
- Atkins, P., Paula, J. 2008. Físico-Química, 8ª ed, Vol. 2, Rio de Janeiro, LTC.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. 2005. Handbook of Zeolite Science and Technology. Taylor & Francis e-Library.
- Barata, M. S. & Dal Molin, D. C. C. 2002. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, **2**: 69-78.
- Barata, M. S. 2007. Aproveitamento dos resíduos caulínicos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para a fabricação de um material de construção (pozolanas). 2007. 396 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Barrer, R. M. 1957. *Trans. Faraday Soc.*, **53**, p. 1112.
- Barrer, R. M. 1978. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. London: Academic Press.
- Bernardi, A. C. C.; Monte, M. B. M.; Paiva, P. R. P.; Werneck, C. G.; Haim, P. G.; Polidoro, J. C. 2008. Potencial de uso de zeólitas na agropecuária. São Carlos, Embrapa Pecuária Sudeste. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CPPSE-2009/18336/1/Documentos85.pdf>>
- Brasil. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (Conama). Resolução Conama Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial Nº 92. Brasília, DF. 16 de maio de 2011, Seção 1, p. 89.
- Breck, D. W. 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Byrappa, K.; Yoshimura, M. 2001. Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. New Jersey: Noyes Publications.

- Cantinolle, P., Didier, P., Meunier, J. D., Prron, C., Guendon, J. L., Bocquier, G., Et Nahon, D. 1984. Kaolinites Ferriferes et Oxy-hydroxides de fer et d'alumine dans les bauxites des canonnettes (S.E de la France). *Clay Miner.* **19**, p. 125-135.
- Carceller, J. V., Soler, A., Nebot, A., Garcia-Belmonte, G., Fab-Regat, F., Carda, J. B. 1998. Influence of Variations in Kiln Atmosphere on Fired Tile Quality in Ceramic Processes in General, and in Porous Single Fired in Particular. *Int. Ceram. J.* (2), p.22-29.
- Carneiro, B. S., Angélica, R. S., Scheller, T., Castro, E. A. S., Neves, R. F., 2003. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, (49), 237-244.
- Castelein, O., Aldon, L., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J.C., Bonnet, J.P., Blanchart, P. 2002.⁵⁷ Fe Mossbauer Study of Iron Distribution in a Kaolin Raw Material: Influence of the Temperature and the Heating Rate. *J. Eur. Ceram. Soc.* (22), p. 1767-1773.
- Caulim. Disponível em:
<http://www.imerysnopara.com.br/Informacoes/publica%C3%A7%C3%B5es.html>
 Acesso em: 11 set. 2012.
- Cavalcante Junior, C. L. 1998. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC - Fortaleza.
- Cejka, J.; Bekkum, H. V.; Corma, A.; Schuth, F. (Eds.). 2007. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. 3rd ed. rev. Amsterdam: Elsevier.
- Chandrasekhar, S. 1996. Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin. *Clay Minerals*, (31), 253-261.
- Chandrasekhar, S., Pramada, P. N. 2004. Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. *Applied Clay Science*. **27**, p.187- 198.
- Christidis, G. E., Papantoni, H. 2008. Synthesis of FAU Type Zeolite Y from Natural Raw Materials: Hydrothermal SiO₂-Sinter and Perlite Glass. *The Open Mineralogy Journal*, **2**, 1-5.
- Cincotti, A.; Lai, N.; Orrù, R.; Cao, G. 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chem. Eng. J.*, **84** (3), 275-282.
- Ciola, R. 1981. *Fundamentos de Catálise*. 1 ed. São Paulo, Editora Moderna.
- Coulson, J.M.; Richardson, J.F. 1979. *Tecnologia Química*. 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian. v.3, p.573-688.
- Criscuolo, P. S. R., 2008. Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

- Cundy, C. S.; Cox, P. A. 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, p. 1-78.
- Dantas, T. L.P., Luna, F. M. T., Silva Jr, I. J., Torres, A. E. B, Azevedo, D. C.S., Rodrigues, A. E., Moreira, R. F.P.M. 2011. *Chem. Eng. J.* **172**, 698– 704.
- Do, D. D. 1998. *Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics*; Series on Chemical Engineering Vol. 2; Imperial College Press: Singapore, p. 892.
- Drag, E. B., Miecznikowski, A., Abo-Lemon, F., Rutkowski, M. 1985. Synthesis of A, X and Y Zeolites from Clay Minerals. In: *Zeolites Synthesis, Structure, Technology and Application*. **24**, p. 147–154.
- Dyer, A. 1988. *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Farias, J. O. G. 2012. Produto 28 outras Rochas e Minerais Industriais: Relatório Técnico 39Perfil do Caulim. 2009. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf> Acesso em: 10 out 2012.
- Fitch, A. N., Jobic, J., Renouprez, A. J. 1985. *Chem. Soc. Chem. Comm*, **284**.
- Flores, S. M. P. 2000. Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria. 2000. 191 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Gianneto, P. 1989. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. In: *Síntese de Zeolitas*. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica.
- Gomes, C. F. 1986. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomide, R. 1988. *Operações Unitárias: Transferência de Massa*. São Paulo. v.4, p.311-369.
- Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy*. 2ª ed. New York: McGraw Hill.
- Guilarduci, V. V. S.; Mesquita, J. P.; Martelli, P. B.; GORGULHO, H. F. 2006. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, **29**, (6), 1226 -1232.
- Guisnet, M., Ribeiro, F. R. 2004. *Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Herbillion, A. J., Mestdagh, M. M., Vielvoye, L., Derouane, E. G. 1976. Iron in Kaolinite with Special Reference to Kaolinite from Tropical Soils. *Clay Miner.* **11**, p.201-220.
- Hildebrando, E. A. 2012. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: Aplicação como adsorvente. 2012. 142p. Tese (Tese em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP.

- Hines, A.L.; Maddox, R.N. 1985. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Hines, W. W.; Montgomery, D. C.; Goldsman, D. M.; Borror, C. M. 2006. *Probabilidade e estatística na engenharia*. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- Hougen, O. A., Watson, K. M., Ragatz, R. A. 1973. *Princípios dos Processos Químicos – I Parte: Balanços materiais e energéticos*. Porto: Lopes da Silva.
- Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L. 2010. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **175**, (1): 247-252
- Huo, H.; Lin, H.; Dong, Y.; Cheng, H.; Wang, H.; Cao, L., (2012). Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.* (229): 292-297
- Imerys. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/?hl=pt-BR>> Acesso em: 10 out. 2012.
- Ismael, I. S. 2010. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn (II). *Chin. J. Geochem.* **29**, 130–136.
- Kotschoubey, B., Truckenbrodt, W., Hieronymus, B. 1996. Depósitos de caolim e argila semi-flint no Nordeste do Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, **26** (21), p.71-80.
- Kovo, A. S.; Hernandez, O.; Holmes, S. M. 2009. Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, p. 6207-6212.
- Kulprathipanja, S. 2012. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Great Britain, 2010. Disponível em: <<http://ebookbrowse.com/zeolites-in-industrial-separation-and-catalysis-pdf-d283436239>> Acesso em: 04 out. 2012.
- Lechert, H.; Staelin, P.; Kuntz, C. 1996. Quantitative relations of the batch composition and the Si/Al ratio in the product of zeolites. *Zeolites*, **16** (2-3), p. 149- 156.
- Liu, X M., Yan, Z. F., Wang, H. P., *et al.* 2003. In situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **12** (1), p. 63-70.
- Lucas, A., Uguina, M. A., Coviln, I., Rodriguez, L. 1992. Synthesis of 13X Zeolite from Calcined Kaolins and Sodium Silicate for Use in Detergents. *Znd. Eng. Chem. Res.*, **31**, p. 2134-2140.
- Luz, A. B. e Chaves, A, P. 2000. *Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel*, 72p., Série Rochas e Minerais Industriais no 1, CETEM/MCT.
- Luz, A. B. 1995. *Zeólitas: Propriedades e usos industriais*. 1ª ed., CETEM / CNPq, (Série Tecnologia Mineral 68), Rio de Janeiro.

- Luz, A. B., Campos, A. R., Carvalho, E. A. Bertolino, L. C. 2005. *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*. Cetem.
- Luz, A. B., Damasceno, E. C. 1993. *Caulim: Um Mineral Industrial Importante*. Série Tecnologia Mineral. n. 65.
- Maia, A. A. B. 2007. Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.
- Maia, A. A. B., Angélica, R. S., Neves, R. F. 2011. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, (46), 127–136.
- Maia, A. A. B., Saldanha, E., Angélica, R. S., Souza, C. A., Neves, R. F. 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, **53**: 319-324.
- Maia, A. A. B., Saldanha, E., Angélica, R. S., Souza, C. A., Neves, R. F. 2008. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, **54**: 345-350.
- Martelli, M. C. 2006. Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil. Tese de Doutorado em Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 148p.
- Mártires, R. A. C. 2011. Caulim. In: Sumário Mineral 2011-Brasília-DF: DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral).
- Mazucheli, J.; e Achcar, J. A. 2002. Algumas considerações em regressão não linear. *Acta Scientiarum*. **24**, (6), p. 1761-1770.
- Mccabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P.1985. *Unit Operations of Chemical Engeneering*, 4 ed., New York: McGraw-Hill.
- Mckay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A. G. 1980a. The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: rate processes. *Water Research*, **14**.
- Mckay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A. G. 1980b. The removal of colour from effluent using various adsorbents. IV. Silica: equilibria and column studies. *Water Research*, **14**.
- Mehra, G. P., Jackson, M. L. 1960. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clay and Clay Minerals*, **7**, p.317-327.
- Meier, W.M., Olson, D.H. 1992. *Atlas of Zeolites Structure Types*; 3.ed. rev. London, Butterworth; Heinemann.
- Menezes, R. A. 2010. Cinética de Obtenção de Zeólita 5A a Partir de Zeólita NaA Derivada de um Caulim Amazônico. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.

- Monte M. B. M., Carvalho E. A., Ferreira O., Cabo, S. S. 2001. Cadam. In: J. A. Sampaio, A. B. Luz, F. F. Lins (eds.). Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), Rio de Janeiro, p. 16-23.
- Monte, M.B.M.; Resende, N.G.A.M. 2005. *Zeólitas naturais*. In: Luz, A.B.; Lins, F.F. (Ed). Rochas e Minerais industriais: usos e especificações. Rio de Janeiro: Editora CETEM. p. 699-720.
- Moraes, C. G. 2010. Desenvolvimento de processo para produção de zeólita analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio. 2010. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.
- Moraes, M. C. 2008. Adsorção de Cromato em Materiais Sintetizados a Partir de Rejeito de Caulim do Rio Capim. 2008. 71p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Moraes, E. P., Machado, N. R. C. F., Pergher, S. B. C. 2003. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. *Maringá*, **25**, (1), p. 63-69.
- Mortier, W. J. 1982. Compilation of extra framework sites in zeolites. *Zeolites*. Special Issue.
- Muenier, A. 2005. *Clays*. Springer-verlag, Berlin.
- Murad, E.,Wagner, U. 1996. The thermal behaviour of an Fe-rich illite. *Clay Minerals*, (31), p.45-52.
- Murat, M.; Amorkrane, A.; Bastide, J. P.; Montanaro, L. 1992. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, **27**, p. 119-130.
- Murray, H. H. Applied Clay Mineralogy. 2007. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Elsevier, Amsterdam, 180 p.
- Murray, H. H., Keller, W. D. 1993. *Kaolins, kaolins and kaolins*. In: Murray, H. H., et al. (Eds.), Chapter in kaolin genesis and utilization, Special Publ. No. **1**. *The Clay Minerals Society*, p. 1-24.
- Neves, C. F. C., Schwartzman, M. M. A. M. 2005. *Quim. Nova*, **28**, (4), 622-628.
- Norton, F.H. 1975. *Cerâmica Fina*. Barcelona: Ediciones Omega S.A.
- Olphen, H. Van., Fripiart, J. J. 1979. *Date Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals*. Pergamon Press, New York.

- Otal, E.; Vilches, L.F.; Luna, Y.; Poblete, R.; García-Maya, J.M.; Fernández-Pereira, C., 2013. Ammonium Ion Adsorption and Settability Improvement Achieved in a Synthetic Zeolite-Amended Activated Sludge, *Chin. J. Chem. Eng.*, **21** (9): 1062-1068.
- Paz, S. P. A. 2008. Influência dos Ânions OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- e NO_3^- na Síntese de Zeólita A e Sodalita, a Partir de Rejeito Caulinítico via Processo Hidrotermal. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.
- Paz, S.P. A., Angélica R. S. & Neves R. F. 2010. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeitode caulim termicamente ativado. *Química Nova*, **33**, 579-583.
- Qiang, L., Ying, Z., Zhijun, C., Wei, G., Lishan, C. 2010. Influence of Synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY Zeolite Synthesized from Kaolin. *Pet. Sci.* **7**, p. 403-409.
- Melo, C. R., Riella, H. G. 2010. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, **56**, 340-346.
- Rabo, J.A. 1976. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph. Washington, American Chemical Society.
- Rigo, R. T., Pergher, S. B. C. 2009. *Quím. Nova*, **32**, (1), p. 21-25.
- Robson, H. 2001. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2nd Edition. Elsevier Science. Amsterdam.
- Rocha Junior, C. A. F. 2011. Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} . 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado) –Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing K. 1999. *Adsorption by Powders & Porous Solids*. Academic Press, San Diego.
- Ruthven, D. M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: Wiley.
- Saldanha, E. 2007. Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.
- Santos, S. C. A. 2011. Síntese de Zeólitas A e 5A a Partir de Caulim: uma Comparação dos Métodos de Síntese Estático e Dinâmico. 2011. 112p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Schwertmann, U. 1973. Use of Oxalate for Fe Extraction from Soils. *Can. J. Soil.* **53**, p. 244-246.

- Sena, L. F. 2005. Adsorção de Pb por Caulinita Tratada com Ácidos Acético e Cítrico. 67p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Silva, L.N. 2010. Cinética da Transformação Hidrotermal de Rejeito Caulínítico em Sodalita com Base nos Dados de DRX Ex Situ. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém.
- Silva, S. P. 2001. *Caulim. Balanço Mineral Brasileiro*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierrotti, R., Rouquerol, J., Siemienieswka, T. 1985. *Pure Applied Chemical*, **55**, (57), p. 603-619.
- Souza Santos, P. 1992. Ciência e tecnologia de argilas. Vol. 2 e 3. São Paulo: Edgard Blucher.
- Souza Santos, P. 1989. Ciência e tecnologia de argilas. Vol.1. São Paulo: Edgard Blucher.
- Stamires, D. N. 1973. Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series: a review with new data. *Clays and Clay Minerals*, **21**, p. 379-389.
- Stoch, L. 1987. Iron in kaolins - Mineralogical crystallo-chemical and technological aspects. *Interceram*. **6**, 21-25.
- Thorez, J., 1976. *Identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay minerals*. Dison: Lelotte.
- Tschernich, R. W. 1992. *Zeolites of the World*. Arizona: Geoscience Press.
- Vassileva, P.; Voikova, D., (2009). Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater*, **170**, (2): 948-953.
- Weaver, C. E., Wampler, J.M., Pecuil, T. E. 1967. Mossbauer Analysis of Iron in Clay Minerals. *Science*, n. 156, p. 504-508.
- Werkema, M. C. C.; Aguiar, S. 1996. *Análise de regressão: como entender o relacionamento entre as variáveis de um processo*. v. 7. Belo Horizonte, Fundação Christiano Ottoni.
- Werneck, C. G. *et al.* 2012. Volatilização de amônia proveniente de ureia com zeólita natural. *Pesq. agropec. bras.* **47**, (3), pp. 466-470.
- Yang, R. T. 1990. *Adsorbentes. Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience, 2003. SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo.
- Zhao, Z., Cui, X., Ma, J., Li, R. 2007. Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents, *Int. J. Greenhouse Gas Control*. **1** (3). 355–357.

- Zheng H, Han L, Ma H, Zheng Y, Zhang H, Liu D, *et al.* 2008. Adsorption characteristics of ammonium ion by Zeolite 13X. *J Hazard Mater*; **158**, (2), p.577.
- Zi, G., Dake, T., Ruiming, Z. 1988. Hydrothermal Crystallization of Zeolite Y from Na_2O - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O System. *Zeolites*, **8**.

APÊNDICE

25/02/2015

Gmail - Cerâmica Ref. 1900 - recebimento e solicitação



Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior <augustorocha2@gmail.com>

Cerâmica Ref. 1900 - recebimento e solicitação

3 mensagens

ceramica@ipen.br <ceramica@ipen.br>

27 de janeiro de 2015 13:59

Para: Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior <augustorocha2@gmail.com>

Prezado Autor

Recebemos o artigo, Ref. 1900 (citar sempre este número)

Solicitamos enviar para ceramica@ipen.br:

1- e-mail de todos os autores

2- títulos das dissertações e teses citadas nas Referências.

3- nome e e-mail de pelo menos dois possíveis Relatores.

Atenciosamente

Editoria Científica

Cerâmica

Quoting Carlos Augusto Ferreira da Rocha Junior <augustorocha2@gmail.com>:

Bom dia,
 enviei um e-mail com dois anexos referente ao trabalho intitulado Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim *flint **para que seja *submetido a análise dos relatores da revista Cerâmica, para uma futura publicação nesta revista. Porém, os arquivos não estavam completos...por isso estou reenviando novos documentos.
 deste já obrigado.
 aguardo resposta

—

* _____ M. Eng. Químico Carlos
 Augusto F. da R. Junior*
 Universidade Federal do Pará-UFPA

SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA: COMPARAÇÃO ENTRE CAULIM BENEFICIADO E CAULIM *FLINT*

Carlos A. F. Rocha Junior ^{1,*}, Rômulo S. Angélica¹ e Roberto F. Neves ^{1,2}

¹Instituto de Geociências (IG-UFPA)

²Faculdade de Engenharia Química (FEQ-UFPA).

FEQ/UFPA - Rua Augusto Corrêa, 01 - Guamá. CEP 66075-110. Caixa postal 479

*e-mail: augustorocha2@gmail.com

RESUMO

O trabalho tem como objetivo a síntese de zeólita faujasita a partir de três tipos de caulim da região amazônica: dois caulins provenientes do processo de beneficiamento de caulim para cobertura de papel e caulim duro, um caulim não processado originado da lavra do caulim. Produtos da zeolitização dos caulins mostraram a formação de zeólita do tipo faujasita. O caulim duro mostrou baixo potencial de zeolitização na relação de Si/Al igual a 2 em comparação com os caulins beneficiados, possivelmente relacionado a presença de compostos de ferro no caulim não processado. Após a remoção do ferro, novos resultados mostraram uma completa mudança quanto a formação de zeólita faujasita, passando esta para a fase mineralógica dominante.

Palavras-chave: Faujasita, Síntese, Caulim, Ferro.

SYNTHESIS OF ZEOLITE FAUJASITE TYPE: COMPARISON BETWEEN PROCESSED KAOLIN AND FLINT KAOLIN AS STARTING MATERIALS

The main purpose of this work is the synthesis of faujasite zeolite using three different kinds of kaolin from the amazon region: two kaolin from the beneficiation process for paper coating and hard or flint kaolin, a non-processed kaoling from the mining site. Analysis of the reaction products of kaolin showed the formation of faujasite zeolite. Flint kaolin showed a lower potential with respect to zeolitization ratio Si/Al equal to 2, compared to processed kaolins, probably related to the iron present in the structure. New results show a complete change in the formation of faujasite, which turns to be the main mineralogical phase after iron removal.

Keywords: faujasite, synthesis, kaolin, iron.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um país que apresenta enorme potencial geológico, apresentando uma extensa área territorial, propícia à exploração mineral. Dentro deste cenário, a região amazônica apresenta-se com ampla potencialidade para a exploração de recursos minerais tais como, o ferro, manganês, cobre, ouro, estanho, bauxita, caulim entre outros.

As reservas brasileiras relacionadas ao caulim estão avaliadas em 28 % da estimativa mundial, sendo que dentro do território nacional estas reservas concentram-se em sua quase totalidade (93 %) nos depósitos sedimentares dos três maiores distritos caulíniferos do país: Rio Capim, no estado do Pará; Jari, no Estado do Amapá e no município de Manaus, no Estado do Amazonas [1].

No Estado do Pará estes depósitos são propriedades de três empresas exploradoras de caulim, a Imerys Rio Capim Caulim S/A-IRCC, Pará Pigmentos S/A-PPSA e a Companhia Brasileira de Equipamento-CBE. As duas primeiras utilizam o caulim na indústria do papel, para revestimento e cobertura e a última, na indústria de cimento como pozolana.

No âmbito econômico brasileiro, estas empresas apresentam uma clara importância. Porém, o processo de beneficiamento do caulim nestas empresas traz um grande impacto ambiental, gerando grandes quantidades de resíduos durante a transformação do caulim bruto, para um produto comercial. Neste processamento três resíduos são gerados: um rico em quartzo, outro constituído principalmente de caulim com granulometria grosseira e o terceiro formado por caulim com alto teor de ferro.

No caso do caulim ferruginoso existe um aproveitamento de 15 % para ser usado com o caulim industrialmente aproveitável, quando o mesmo apresenta um teor baixo em ferro, ficando o restante disposto na mina após a exploração. Os outros dois resíduos são depositados em extensas lagoas de rejeito, que necessitam de grandes áreas desmatadas para sua construção. Estas lagoas trazem enormes perdas ao ecossistema regional, apesar de serem implantados projetos de reflorestamento em parte destas áreas, mas como se saber, uma completa recuperação da área afetada jamais será alcançada.

Para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos da industrial do caulim, vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de aproveitar estes materiais em diversos processos tecnológicos como, na produção de zeólitas [2-8], material adsorvente [9], cerâmica e refratários [10, 11] e cimento [12,13].

A semelhança na composição química destes resíduos caulíniferos, com o material vulcânico precursor das zeólitas naturais foi a principal razão do desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima. Breck em seus trabalhos reportar a obtenção de inúmeros tipos de zeólitas a partir de caulim calcinado como: zeólita X, Y, A, P, S, L, K-F, D entre outras [14]. As duas primeiras apresentam destaque quanto à utilização em processos de craqueamento catalítico, bem como adsorção.

As zeólitas X e Y apresentam estruturas cristalinas idênticas (isoestruturais), porém mostra características diferentes, tanto na sua composição química quanto nas suas propriedades físicas e químicas. Estas diferenças residem principalmente na relação Si/Al, na qual esta varia de 1 a 1,5 para a zeólita X e 1,5 a 3 para Y. Esta maior quantidade de alumínio na estrutura da zeólita X, confere uma maior capacidade de troca catiônica, já a maior quantidade de silício na zeólita Y, reflete uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica [14, 15].

A igualdade quanto a estrutura das zeólitas X e Y acarreta uma dificuldade na distinção desta através de uma simples análise de difração de raios-x, no entanto outras técnicas químicas

e físicas podem auxiliar como, por exemplo, análise térmica, química, capacidade de adsorção, superfície específica, troca iônica, condutividade iônica, infravermelho entre outras [16].

Tomando como base o que foi exposto acima, este trabalho objetiva a utilização de três tipos de caulim para a síntese de zeólita do tipo faujasita (X e Y). Dois destes, o caulim de enchimento (CE) e *tube press* (CTP), produto e semi-produto do beneficiamento na indústria do papel e um terceiro, um resíduo caulínico denominado caulim *flint* ou duro (CD). A escolha dos caulins beneficiados e residual tem como objetivo a comparação entre estes, bem como seus produtos zeolíticos, a fim de avaliar o potencial do resíduo industrial, frente a matérias primas já tratadas. Pois, a utilização de material de partida de baixo custo oferece vantagens econômicas sobre material beneficiado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Difração de raios-x (DRX)

Para a análise mineralógica através de Difração de Raios-X, houve uma prévia pulverização de cada uma das amostras em um gral de ágata, sendo posteriormente transferido para portas-amostra de aço inox, utilizados como suporte na análise de DRX. As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60) da *PANalytical*, com Goniômetro PW3050/60 (*Theta/Theta*), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$). A faixa angular de varredura utilizada foi entre 4° a 75° (2θ), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA; tamanho do passo de $0,02^\circ$ (2θ), e tempo/passos de 20 s, fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 10 mm e *spinning* com 1 rps.

Espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX)

As composições químicas de cada caulim foram obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando-se um espectrômetro sequencial *Axios Minerals* da *PANalytical*. Para cada uma das análises foi feito um disco de vidro com aproximadamente 1 g de cada amostra e 8 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica foram realizadas em um microscópio *Zeiss* modelo LEO 1430. A metalização das amostras foi feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02 ' 30'', utilizando a platina como metalizante. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG)

O equipamento modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, foi utilizado nas análises Térmicas Diferenciais e

Gravimétricas. As amostras foram submetidas a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera estática.

Caulim

Os caulins utilizados neste trabalho são provenientes da região amazônica, a partir do processo de beneficiamento do caulim para a indústria do papel. O caulim duro ou *flint* (CD) é um rejeito, *tube press* (CTP) um subproduto do processo e o de enchimento (CE) um dos produtos finais.

Análise do teor de ferro no caulim duro

Para a análise de ferro total presente no caulim duro, tanto *in natura* quanto calcinado a 600 e 700 °C, utilizou-se a metodologia de abertura para solos e rochas. Que consistiu na pesagem de 0.2 g de cada amostra em um cadinho de teflon, adicionando-se 5 ml de HCl concentrado. Posteriormente, cada cadinho foi aquecido em um banho de areia até a secura total, após resfriamento foi adicionado 7 ml da mistura HF:HClO₄ (10+1), e novamente aquecido até a secura total, sendo repetido este processo por mais duas vezes, com 5 ml e 3 ml da mistura HF:HClO₄ (10+1). Por fim, após novo resfriamento no cadinho foi adicionado 5 ml de HCl (1+1) para dissolver qualquer material presente no mesmo, transferindo-se todo este conteúdo para um balão de 100 ml, para posterior análise.

Tratamento do caulim duro (extração de ferro)

Este tratamento foi realizado segundo a metodologia de Mehra e Jackson [17], aplicado tanto em amostras *in natura*, quanto calcinada a 600 °C e 700 °C, a fim de se avaliar a melhor forma de extração.

As extrações de ferro de cada caulim foram realizadas em triplicata, cada ensaio constituído de 1 g de amostra. O procedimento de extração foi repetido 4 vezes em cada amostra, realizado em um tempo de 15 min cada processo. Posteriormente o líquido sobrenadante foi transferido para um frasco de polietileno, para posterior análise do ferro extraído.

A análise colorimétrica do ferro em solução foi utilizada nos líquidos sobrenadantes. Os resultados obtidos para as triplicatas de cada caulim foram comparadas estatisticamente, através do teste de *Tukey*, para avaliar possíveis variações em cada extração. Em seguida, tirou-se uma média para cada triplicata, e comparou-se os resultados a fim de obter a melhor forma de extração do ferro.

Análise colorimétrica do ferro em solução

A análise do teor de ferro nas soluções estoque do caulim duro *in natura*, calcinado a 600 e 700 °C obtidos a partir da abertura ácida e do tratamento destes caulins pelo método de Mehra e Jackson foram feitas em um espectrofotômetro de UV-Visível da *Varian* modelo *Cary 50 Probe* utilizando-se um comprimento de onda de 510 nm.

Em cada análise, tomou-se uma alíquota de cada solução estoque e transferiu-se para um balão de 100 ml, posteriormente 5 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina (10%) foi adicionada ao balão, deixando-o repousar por 10 min. Após este período 10 ml de solução de citrato de sódio (10%) e 10 ml de ortofenantrolina (0,1%) foram adicionadas ao balão, completando-se o volume com água deionizada. Após homogeneização e período de repouso de 1 h, para reação dos constituintes da solução, foi feita a leitura do teor de ferro.

Processo de síntese zeolítica

Para o estudo de síntese da zeólita do tipo faujasita utilizou-se como fonte de silício e alumínio três diferentes tipos de caulim: duro ou *flint* (CD), *tube press* (CTP) e enchimento (CE) calcinados a 600 °C e 700 °C. Estes foram escolhidos a fim de avaliar o potencial de zeolitização de uma matéria prima in natura (CD) em relação a uma beneficiada (CE e CTP).

Adicionalmente, foram utilizados água destilada, metassilicato de sódio sólido (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio sólido (NaOH). O metassilicato foi empregado para modificar a relação Si/Al e em conjunto com o hidróxido fornecer sódio para formação da zeólita.

O sistema reacional consistiu na mistura de cada tipo de caulim com metassilicato de sódio, hidróxido de sódio e água em reatores de aço inox com revestimento de teflon, submetido à temperatura de 110 °C por um período de 13 h, em uma estufa com atmosfera estática.

A quantidade de cada componente da mistura foi calculada estequiometricamente para estudar as relações de Si/Al de 2, 4 e 6 sendo mantido o meio reacional com relações fixas de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ com valores de 40 e 1,9, respectivamente. Pois, de acordo com Lucas *et al.*, [18] são valores promissores para a formação da zeólita faujasita.

Após o período de síntese, os reatores foram retirados da estufa e resfriados. Todos os materiais reacionais foram filtrados e lavados com água deslilada até pH igual 7. O resíduo sólido de cada filtração foi seco em estufa a 110 °C por 24 h, e guardados para posterior análise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caulim

Análise de difração de raios-x

A partir das análises de difração de raios-x do CTP, CE e CD mostradas na Figura 1 observamos a presença de 4 fases mineralógicas: o argilomineral caulinita (K), como fase principal, caracterizado pela presença dos seus principais picos em 7,15 (001) e 3,56 Å (002). Assim, como a presença de minerais acessórios com picos de baixa intensidade como quartzo (Q), anatásio (A) e hematita (H), este último somente observado para o caulim duro. Estes resultados também foram apresentados por Maia *et al.*, [3] e Carneiro *et al.*, [19] que estudaram caulins da mesma região amazônica.

Com relação ao grau de ordem ou desordem estrutural dos caulins, tal característica de acordo com Thorez pode ser feita tomando-se como base um triplete formado pelas reflexões contidas entre 4,45 e 3,73 Å (19,9 a 23,8° 2 θ) e outros dois entre 35 e 40° (2 θ). Naqual, uma caulinita com alto grau de ordem ao longo do eixo b, apresenta tais tripletes com picos bem desenvolvidos [18]. Para as amostras CTP e CE observamos um alto grau de ordem, uma vez

que demonstram picos bem agudos e de alta intensidade nestas regiões. Já para o caulim CD isso não é observado, mostrando que o mesmo possui baixo grau de ordem estrutural. De acordo com Kotchoubey *et al.*, e Duarte estas modificações podem ocorrer pela substituição parcial do Al pelo Fe na folha octaédrica da caulinita [21, 22].

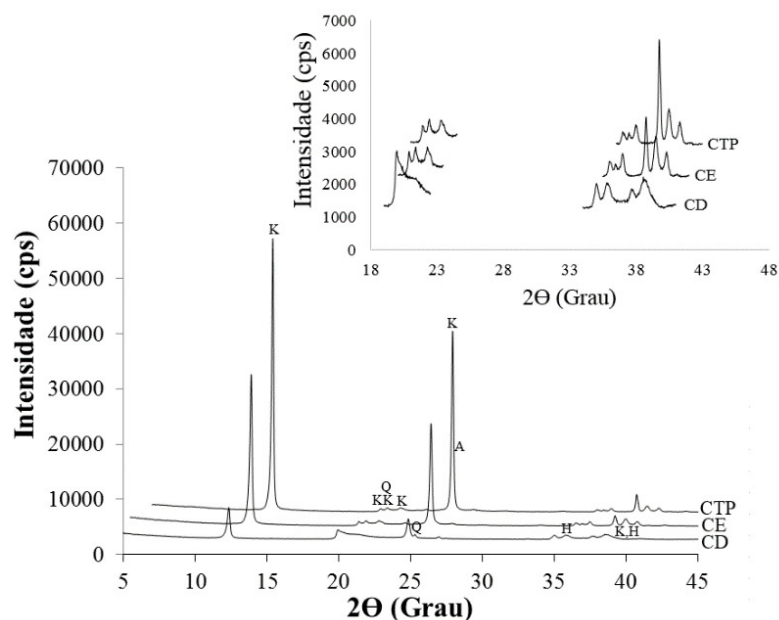


Figura 1- Difratoograma dos caulins in natura CD, CTP e CE

Caulinita (K), Anatásio (A), Hematita (H) e Quartzo (Q)

[Figure 1- XRD pattern of kaolin in nature CD, CTP and CE.

Kaolinite (K), anatase (A), hematite (H) and quartz (Q).]

Análise química por fluorescência de raios-x

A Tabela I mostra os resultados químicos para os Caulins CD, CTP e CE. Podemos observar que os percentuais dos óxidos de Si e Al, bem como perda ao fogo (PF) estão próximos ao teórico. Os dois primeiros óxidos apresentam-se com alta concentração, aproximadamente 82 %, característica favorável para utilização como matéria-prima zeolítica, uma vez que estes são constituídos principais destes compostos [14]

Os valores encontrados para o Fe_2O_3 e TiO_2 no CD, diferem substancialmente dos caulins CTP e CE, provocadas principalmente pela maior presença de minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3) e anatásio (TiO_2), fato relacionado ao não beneficiamento deste material frente aos outros dois.

O percentual de ferro no CD também pode estar relacionado a possíveis substituições isomórficas de Al^{+3} por Fe^{+3} no horizonte mineralógico deste caulim [19, 23].

Tabela I- Análise química por FRX do CD, CTP e CE.
 [Table I- XRF of CD, CTP and CE.]

Óxidos	CD (%)	CTP (%)	CE (%)	Caulinita Teórica (%)
SiO ₂	43,92	46,714	47,08	46,3
Al ₂ O ₃	37,7	37,995	37,32	39,8
Fe ₂ O ₃	1,63*	0,53	0,53	-
Na ₂ O	<0,01	0,227	0,19	-
TiO ₂	2,05	0,273	0,42	-
ZrO ₂	0,15	0,013	0	-
PF	14,3	14,04	14,36	13,9

*obtido a partir de análise espectrofotométrica.

Extração de ferro

Os dados da extração de ferro (em base seca) dos caulins CD *in natura*, calcinados a 600 °C (CD600) e 700 °C (CD700) estão dispostos na Tabela II. Nesta, podemos observar que a maior parte do ferro foi removido na primeira lixiviação, aproximadamente 70 % nas formas *in natura* e calcinada a 600 °C e 60 % a 700 °C, o percentual remanescente foi posteriormente removido nas lixiviações subsequentes.

De acordo com Chandrasekhar e Stoch, o tratamento térmico até 500°C em um caulim contendo ferro promove uma difusão parcial deste metal da estrutura do argilomineral para a sua superfície, seguido de uma oxidação e formação de compostos férricos coloridos. Calcinações realizadas entre 500°C a 1350°C, o ferro vai para a estrutura da fase formada e, assim, dá uma diminuição na coloração vermelha da amostra [24, 25].

Como podemos observar na Tabela II, as extrações realizadas com os materiais termicamente tratados demonstraram um menor percentual quando comparados com a amostra *in natura*, possivelmente relacionadas a difusão do ferro para a estrutura do caulim, uma vez que utilizou-se temperaturas de 600 e 700 °C na calcinação, com isso um menor teor de ferro foi exposto a solução lixiviante. Da mesma forma, podemos notar uma maior extração de ferro em 600 °C em comparação com 700°C, novamente podendo estar relacionada ao processo difusivo do ferro em relação a temperatura de calcinação.

Tabela II- Dados da extração de ferro dos caulins CD, CD600 e CD700.

[Table II- Iron removal data kaolins CD, CD600 e CD700.]

Lixiviação	CD (% Fe ₂ O ₃)			CD600 (% Fe ₂ O ₃)			CD700 (% Fe ₂ O ₃)		
1 ^a	1,4665	1,4835	1,4755	1,3921	1,3268	1,2678	1,0921	1,0905	1,1143
2 ^a	0,1119	0,1339	0,0937	0,1573	0,1654	0,2251	0,2887	0,2799	0,2792
3 ^a	0,0168	0,0161	0,0117	0,0202	0,0230	0,0296	0,0604	0,0563	0,0579
4 ^a	0,0141	0,0056	0,0067	0,0096	0,0079	0,0087	0,0197	0,0205	0,0170
Total	1,6095	1,6394	1,5877	1,5791	1,5231	1,5311	1,4610	1,4472	1,4684

Extração em relação ao percentual de Fe₂O₃ inicial *

Base seca	84,38	85,95	83,24	83,45	80,50	80,92	77,13	76,40	77,53
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

*percentual de Fe₂O₃ inicial: CD (1,63014 % base úmida, 1,9074 % base seca), CD600°C (1,89207 % base seca) e CD 700°C (1,89402 % base seca)

O resultado do teste de *Tukey* apresentado na Tabela III descreve uma igualdade entre os três ensaios, ou replicas (níveis) de extração de ferro nos caulins CD, CD600 e CD700. Uma vez que, a um nível de significância (α) de 0,05 os comparativos dos três níveis de cada caulim apresentam uma probabilidade de significância (P-Valor) maior que este valor.

Tabela III- Valores estatísticos do teste de Tukey.

[Table III- statistical values of the Tukey test.]

	Níveis	Centro	Lim.Inferior	Lim.Superior	P-Valor
CD	2-1	0,00745	-1,40695	1,42185	0,99988
	3-1	-0,00542	-1,41983	1,40898	0,99993
	3-2	-0,01287	-1,42728	1,40153	0,99964
CD600	2-1	-0,01400	-1,26625	1,23825	0,99946
	3-1	-0,01200	-1,26424	1,24025	0,99961
	3-2	0,00200	-1,25024	1,25425	0,99999
CD700	2-1	-0,00346	-0,99677	0,98986	0,99995
	3-1	0,00185	-0,99146	0,99516	0,99999
	3-2	0,00531	-0,98800	0,99862	0,99988

Análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (ATD)

Na curva térmica diferencial (Figura 2) do CE próximo a 300 °C nota-se um pequeno pico exotérmico, provavelmente relacionado à combustão do dispersante (poliacrilato) adicionado a este material [26]. Também, observa-se na Figura 2 um pico endotérmico referente

a reação termal de desidroxilação da caulinita para a formação de metacaulinita iniciando em 476 °C e terminando em 663 °C para o CTP e 704 °C para o CE. Essa diferença na temperatura final poder estar relacionada a presença de *booklets* no CTP (Figura 4), onde uma maior temperatura para o final da reação termal é necessária, a fim de compensar a diminuição da área exposta a transferência de calor [27]. Outra hipótese, para esta diferença pode estar voltada a fragilização das partículas do caulim ao longo do seu beneficiamento, pois como já apresentado o CE é o produto final, assim este pode ter sofrido tal fragilização gerando desta forma, uma diminuição na sua temperatura final de desidroxilação em comparação ao CTP.

Um pico exotérmico também se observa na Figura 2, na região entre 970 °C e 1029 °C, este relacionado a nucleação da mulita a partir da recristalização da metacaulinita [27,28].

Na análise termogravimétrica observa-se uma perda de massa em torno de 14,4 % para o CTP e CE, próximo ao valor teórico da caulinita de 13,96 %.

A partir da Figura 3 podemos observar a análise TG/DTA do CD, nesta assim como já apresentado para os outros dois caulins, há um perfil típico de transformação térmica da caulinita. O pico endotérmico característico da desidroxilação está na região entre 419 °C e 612 °C e o pico exotérmico referente à recristalização da metacaulinita em mulita ocorre entre 981 °C e 1026 °C. A diferença na amplitude do pico endotérmico encontrado neste caulim, com relação aos dois primeiros pode estar relacionada à diferença no grau de ordem cristalina entre estes, pois de acordo com Grim e Souza Santos, uma caulinita bem cristalizada apresenta um alargamento neste pico endotérmico e o oposto em caulinitas mal cristalizadas [27, 28].

Assim como para o CTP e CE o CD, também apresenta em sua análise térmica um valor bem próximo a perda de massa teórica da caulinita, em torno de 14,60 %.

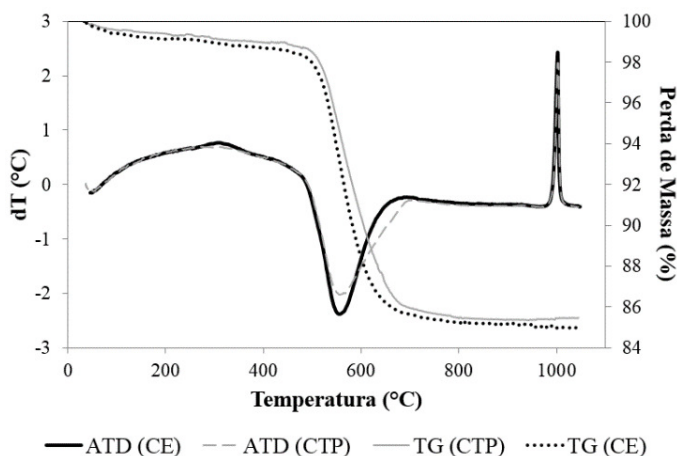


Figura 2- Análise termogravimétrica e Térmica diferencial dos caulins tube *press* e enchimento.

[Figure 2- TGA and DTA of tube *press* and coating kaolins.]

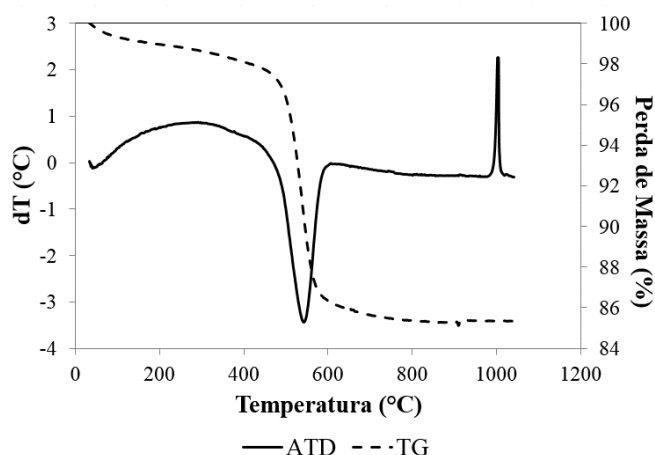


Figura 3- Análise termogravimétrica e Térmica diferencial do caulim duro.
[Figure 3- TGA and DTA of hard kaolin.]

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia do CTP mostrada na Figura 4 observa-se uma massa heterogênea com aglomerados de partículas sem forma definida e porções pontuais com estruturas vermiculares (*booklets*) ambas com diâmetros que variam de 2 até 10 μm . A microscopia do CE (Figura 5) mostra a ausência destas estruturas e uma ligeira diminuição das porções de aglomerados, tal mudança está ligada ao seu beneficiamento, na qual este passa por um processo de delaminação para a remoção dos *booklets* a fim de melhorar a sua utilização como cobertura e/ou carga de papel [26].

O CD mostra em sua análise, aglomerados de diferentes tamanhos, caracterizando um material extremamente heterogêneo. Segundo Souza Santos partículas de caulinita com desordem estrutural, o perfil hexagonal e geralmente menos nítido e apresentam granulometria extremamente fina [28]. Porém, estas se aglomeram formando corpos maiores e bastante densos que não se dispersam facilmente em água e apresentam uma grande resistência mecânica [29]. Como já apresentado na análise de DRX do CD este mostra um alto grau de desordem, refletindo diretamente na granulometria e morfologia de suas partículas como mostra a Figura 6.

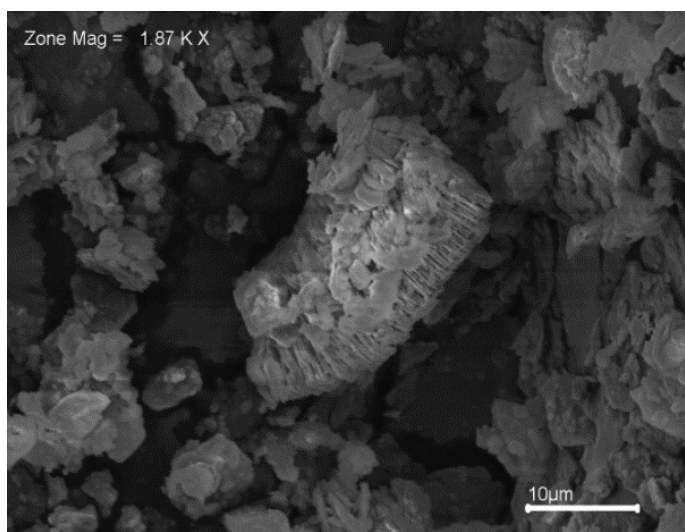


Figura 4- Fotomicrografia do CTP in natura.

[Figure 4- SEM micrograph of CTP in nature.]

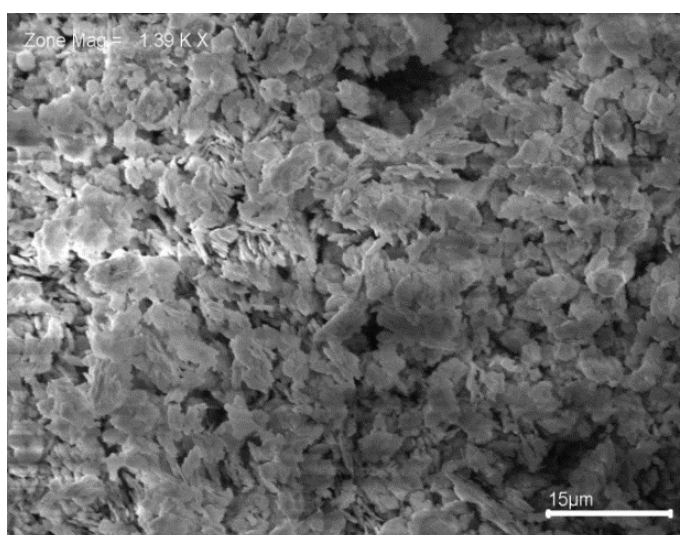


Figura 5- Fotomicrografia do caulim CE.

[Figure 5- SEM micrograph of CE kaolin.]

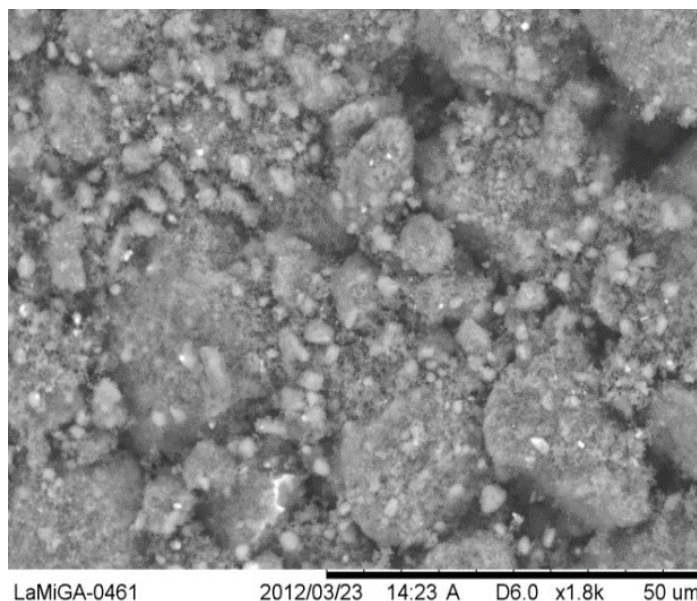


Figura 6- Fotomicrografia do caulim CD.
[Figure 6- SEM micrograph of CD kaolin.]

Zeólita

Ensaio de síntese da faujasita

Nas Figuras 7 a 10, são apresentados os resultados de DRX da síntese zeolítica a partir dos caulins calcinados CTP, CE e CD nas condições reacionais de 110 °C, 13 h e relações de Si/Al de 2, 4 e 6. Nestas podemos observar a formação de zeólitas do tipo faujasita (X e Y) em todas as condições reacionais adotadas, assim como a presença de outras fases com menor intensidade de pico como: zeólita A, P, sodalita e chabazita. Para que houvesse uma distinção mais exata entre os tipos faujasita, foi utilizado em conjunto a análise térmica.

No DRX do caulim CTP (Figura 7), podemos observar que o aumento na relação de Si/Al no meio reacional promoveu uma diminuição na intensidade dos picos da zeólita X, possivelmente relacionados a redução da sua cristalinidade, sendo este evento também observado por Hildebrando e Drag *et al.*, [30, 31]. De acordo com Qiang *et al.*, e Lechert *et al.*, este incremento na concentração de silício na solução, gera um excesso que pode não ser incorporado na estrutura da zeólita, mas precipitado como silicato amorfo, que dilui os cristais desta zeólita causando um decréscimo na intensidade dos seus picos, além de favorecer a formação de outros tipos zeolíticos [32, 33].

Para os caulins CE (Figura 8) e CD (Figura 9) a diminuição na intensidade dos picos de suas zeólitas X e Y respectivamente, com a elevação da razão de Si/Al não foi observada, mas sim um aumento. De acordo com Robson, a química da síntese de zeólita é sujeita a perturbações causadas pela presença de impurezas no material de partida [34]. No caso do CE, este por apresentar um maior número de processos de beneficiamento que o CTP, possíveis adições de reagentes como defloculantes, dispersantes, branqueadores e outros, podem ter interferido no meio reacional. Da mesma forma, que as impurezas relacionadas ao ferro no material bruto CD, podem ter causado a mesma perturbação no processo de síntese.

Para o caulim CD é possível observar (Figura 9), que apenas a relação de Si/Al igual a 2 não formou zeólita Y como fase dominante. O trabalho de Zi *et al.*, mostra a existência de

uma relação específica entre o Fe, Al e Si capaz de modificar a cristalinidade desta zeólita [35]. Dessa maneira, observa-se na Figura 10 que, após o tratamento do caulim CD para a remoção de ferro, houve uma total modificação quanto à intensidade dos picos da zeólita Y, que passou a ser a fase principal. Porém, o percentual retirado não foi capaz de alterar significativamente a cristalinidade nas relações maiores de Si/Al.

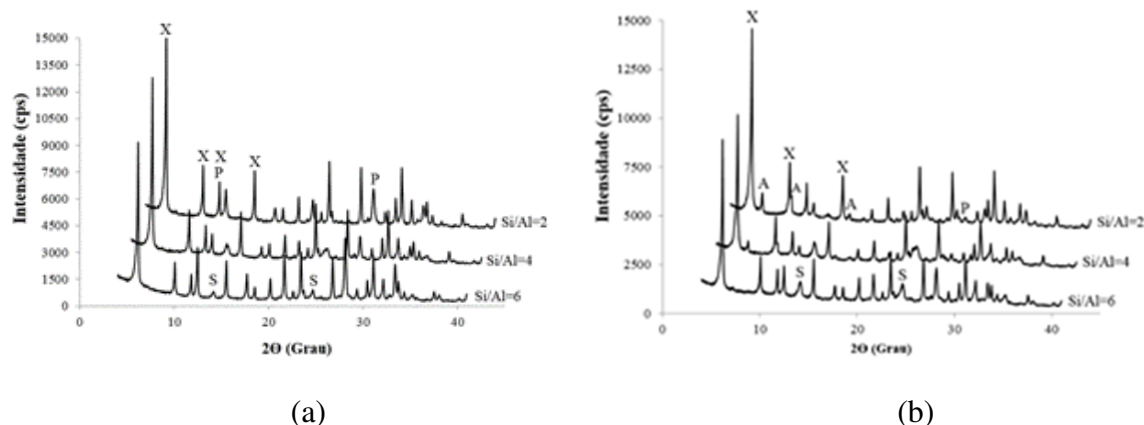


Figura 7- DRX dos produtos zeolíticos a partir do a) caulim CTP calcinado a 600 °C e b) 700 °C com relações de Si/Al igual a 2, 4 e 6. Zeólita X (X), zeólita Y (Y), sodalita (S), zeólita P (P).

[Figure 7- XRD of zeolite product from a) CTP kaolin calcined at 600 °C and b) 700 °C with ratios Si / Al equal 2, 4 and 6. Zeolite X (X), zeolite Y (Y), sodalite (s), zeolite P (P).]

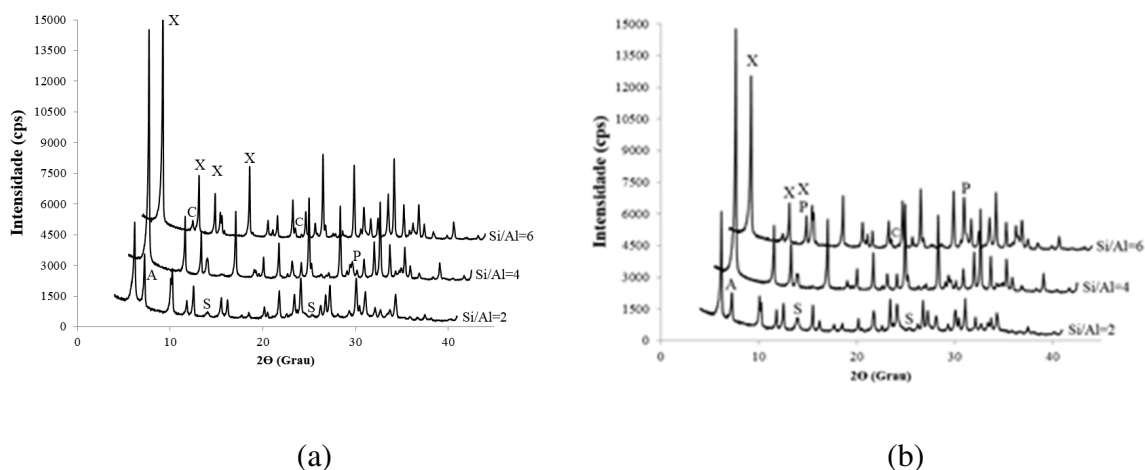


Figura 8- DRX dos produtos zeolíticos a partir do a) caulim CE calcinado a 600 °C e b) 700 °C com relações de Si/Al igual a 2, 4 e 6. Zeólita chabazita (C).

[Figure 8- XRD of zeolite product from a) CE kaolin calcined at 600 °C and b) 700 °C with ratios Si / Al equal 2, 4 and 6. chabazite zeolite (C).]

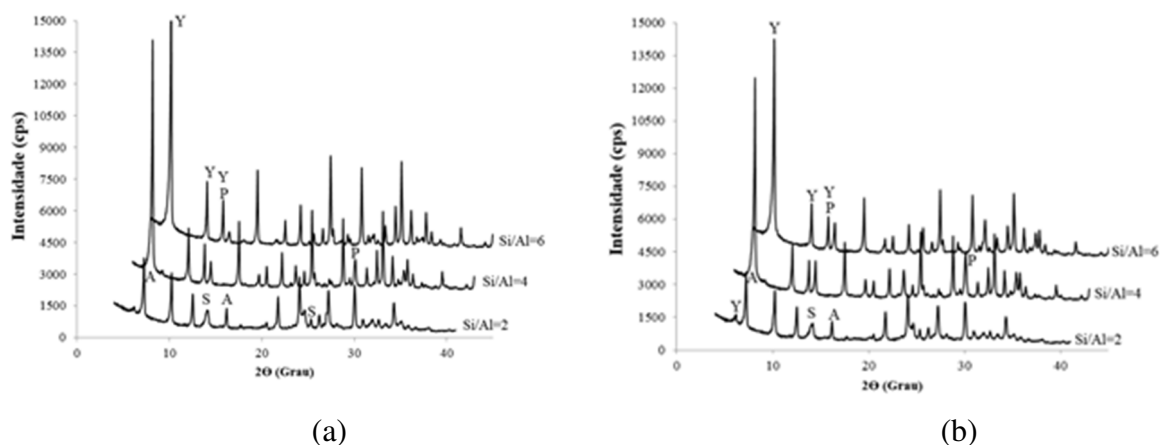


Figura 9- DRX dos produtos zeolíticos a partir do a) caulim CD calcinado a 600 °C e b) 700 °C com relações de Si/Al igual a 2, 4 e 6.

[Figure 9. XRD of zeolite product from a) CD kaolin calcined at 600 °C and b) 700 °C with ratios Si / Al equal 2, 4 and 6.]

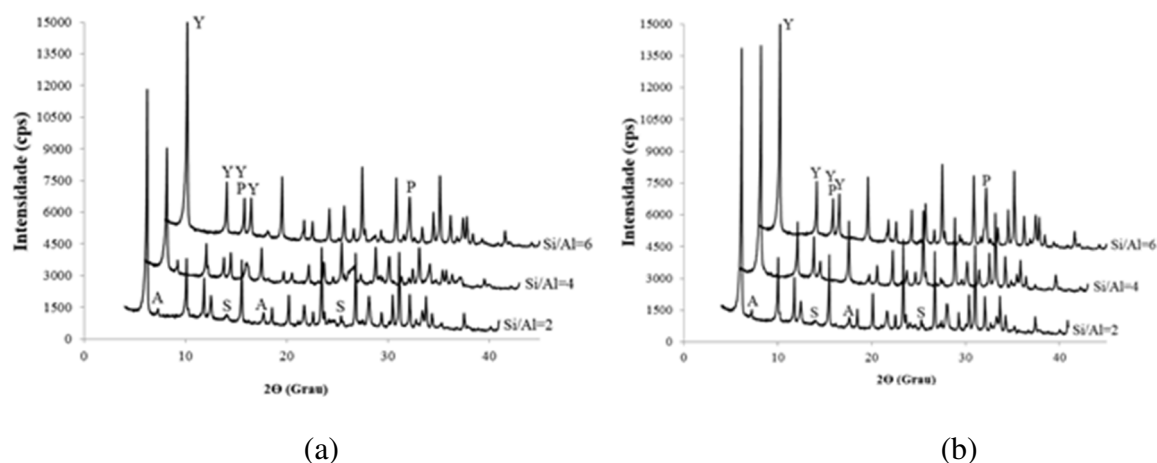


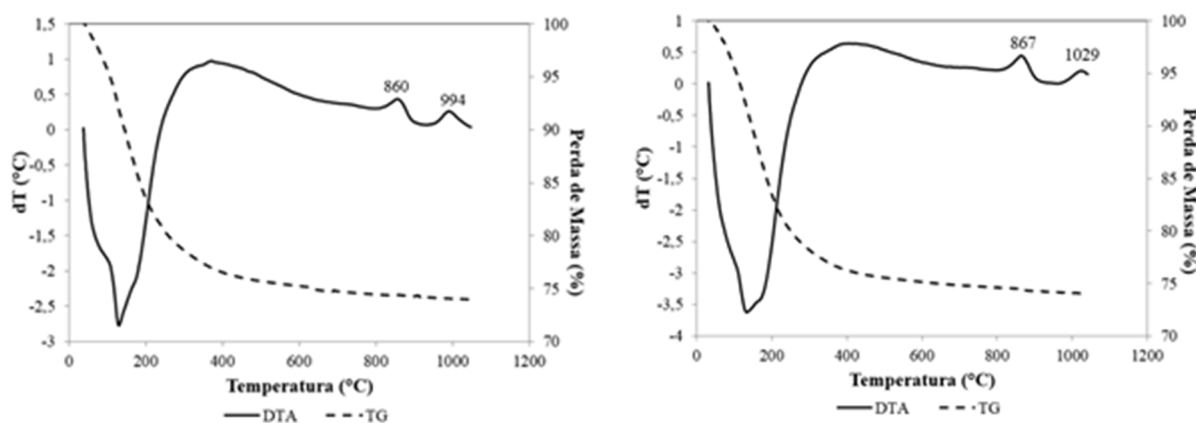
Figura 10- DRX dos produtos zeolíticos a partir do a) caulim CD tratado, calcinado a 600 °C e b) 700 °C com relações de Si/Al igual a 2, 4 e 6.

[Figure 10- XRD of zeolite product from a) CD leached kaolin, calcined at 600 °C and b) 700 °C with ratios Si / Al equal 2, 4 and 6.]

Análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA)

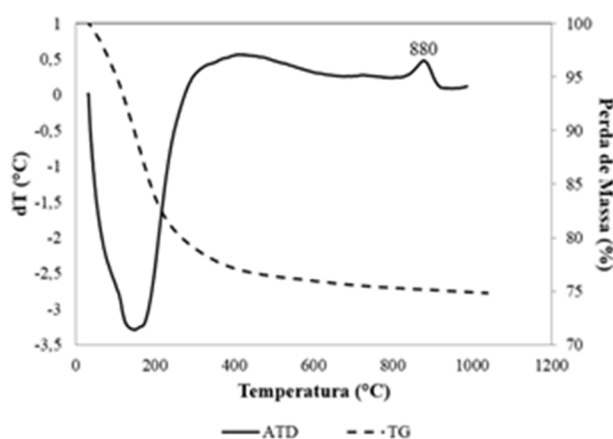
Na Figura 11 apresenta-se a análise térmica de alguns produtos zeolíticos dos caulins CTP, CE e CD. Nestas análises podemos observar uma continua perda de água superficial e água zeolítica na faixa de temperatura aproximadamente de 30 a 300 °C, evidenciada pela presença do pico endotérmico na curva térmica diferencial (DTA) de todos os produtos.

De acordo com Breck as zeólitas X e Y, apresentam picos distintos nas regiões de alta temperatura da análise térmica [14]. A zeólita X tem como característica dois picos nesta região, um próximo a 800 °C e outra a 940 °C, referentes a sua decomposição e em seguida a recristalização em uma outra fase mineralógica. Enquanto, que a zeólita Y apresenta um único pico próximo a 800 °C, decorrente do colapso estrutural para a formação de um material amorfo.



(a)

(b)



(c)

Figura 11- Análise térmica dos produtos do a) CTP (600 °C, Si/Al igual a 2) b) CE (600 °C, Si/Al igual a 4) c) e CD (600 °C, Si/Al igual a 2).

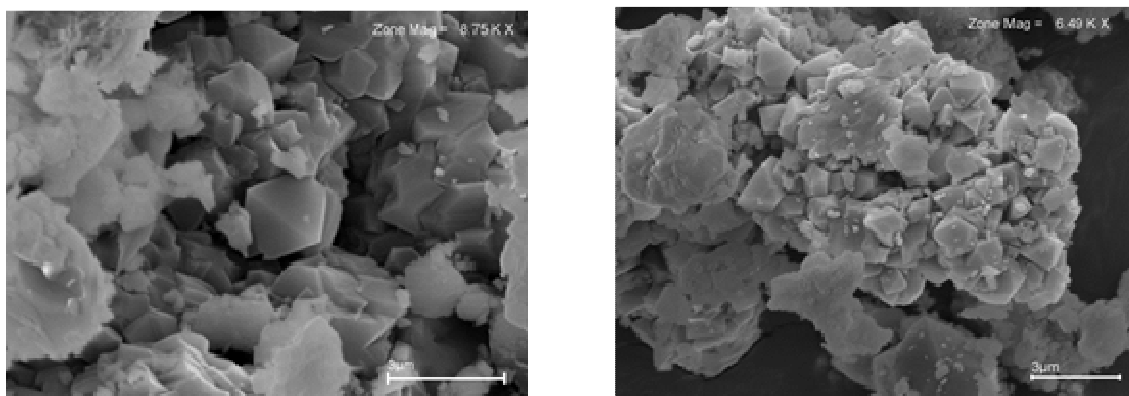
[Figure 11. Thermal analysis of the products of a) CTP (600 °C, Si/Al equal 2) b) SC (600 °C, Si/Al equal 4), c) and CD (600 °C, Si/Al equal 2).]

Vale ressaltar, que possíveis variações nas posições dos picos de cada uma destas zeólitas podem ocorrer, uma vez que Grim e Breck mostram que a análise térmica diferencial (ATD) sofre a influência de alguns fatores como, tamanho de partícula da amostra, cristalinidade, taxa de aquecimento do equipamento e atmosfera ao redor da amostra [14, 27].

As análises termogravimétricas (TG) da Figuras 11 mostra uma perda de massa de aproximadamente 25% para os produtos zeolíticos a partir dos caulins CTP e CE. Este valor está bem próximos ao descrito por Breck para as zeólitas X e Y [14].

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de alguns produtos de síntese do ensaio preliminar são mostrados na Figuras 12. Nesta podemos observar cristais de zeólita faujasita, apresentando morfologia octaédrica e feições geminadas (intercrescidos). Estas morfologias também foram observadas por Hildebrando *et al.*, [36] que sintetizou faujasita a partir de caulim.



a)

b)

Figura 12- Fotomicrografia produtos de síntese a) CE (700 °C, Si/Al igual a 4) e b) CD (600 °C, Si/Al igual a 6).

[Figure 12. SEM of synthesis products) CE (700 ° C, Si / Al equal 4) and b) CD (600 ° C, Si / Al equal 6).]

CONCLUSÕES

Os caulins de enchimento (CE), *tube press* (CTP) e duro (CD) estudados neste trabalho mostram-se boas matérias primas para a síntese de zeólita faujasita, uma vez que em todas as condições reacionais foi possível a obtenção deste material zeolítico.

Os produtos obtidos com os caulins beneficiados não demonstraram diferenças significativas entre si. Estes em comparação com o material zeolítico obtido com o CD, também não demonstraram diferença apreciável com relação as maiores razões de Si/Al (4 e 6). Porém, para a relação igual a 2 há uma notória diferença relacionada a formação da zeólita faujasita, nos caulins beneficiados houve um domínio mineralógico desta fase, em quanto que no caulim duro a formação não foi expressiva. Para a modificação deste cenário houve a necessidade de remover o ferro presente no caulim CD.

A metodologia de Mehar e Jackson [17] utilizada para a remoção do ferro presente no caulim CD mostrou-se bastante promissora, removendo em média 80 %. Porém, observa-se um pequeno incremento nesta remoção, quando aplicado no caulim *in natura* frente ao tratamento térmico.

O beneficiamento do caulim na indústria do papel, também mostrou-se influente quanto à formação da zeólita faujasita, uma vez que os caulins CTP e CE mostraram comportamentos inversos com a variação de Si/Al no meio reacional, refletindo na intensidade dos picos desta zeólita.

O conteúdo de ferro (1,63 % base úmida, 1,91 % base seca) no caulim CD mostrou-se prejudicial somente nas sínteses com relação de Si/Al igual 2. Nas outras relações pode ter contribuído para o aumento da cristalinidade da zeólita faujasita formada.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado do primeiro autor.

REFERÊNCIAS

1. http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P28_RT39_Perfil_do_Caulim.pdf, acessada em outubro (2012).
2. E. Saldanha; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2007).
3. A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. Souza, R. F. Neves, *Ceramica* (Sao Paulo, Braz.) **53**, (2007) 319.
4. Maia, A. A. B.; Saldanha, E.; Angélica, R. S.; Souza, C. A.; Neves, R. F.; *Ceramica* (Sao Paulo, Braz.) **54**, (2008) 345.
5. A. A. B. Maia, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Clay Miner.* **46**, (2011) 127.
6. C. G. Moraes, E. C. Rodrigues, R. S. Angélica, E. N. Macêdo, R. F. Neves, *Ceramica* (Sao Paulo, Braz.) **59**, 352 (2014) 563.
7. S. P. A. Paz, R. S. Angélica, R. F. Neves, *Quím. Nova* **33**, (2010) 579.
8. E. A. Hildebrando, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, (2012).
9. L. F. Sena, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2005).
10. S. M. P. Flores, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2000).
11. M. C. Martelli, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2006).
12. M. S. Barata, D. C. C. Dal Molin, *Ambiente Construído* **2**, (2002) 69.
13. M. S. Barata, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2007).
14. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley & Sons, New York, EUA (1974).
15. A. S. Araujo, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. (1992).
16. D. N. Stamires, *Clays and Clay Minerals* **21**, (1973) 379.
17. G. P. Mehra, M. L. Jackson, *Clays Clay Miner.* **7**, (1960) 317.
18. A. Lucas, M. A. Uguina, I. Coviln, L. Rodriguez, *Znd. Eng. Chem. Res.* **31**, (1992) 2134.
19. B. S. Carneiro, R. S. Angélica, T. Scheller, E. A. S. Castro, R. F. Neves, *Ceramica* (Sao Paulo, Braz.) **49**, (2003) 237.
20. J. Thorez, *Identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay minerals*. eds.; Dison: Lelotte, (1976).
21. B. Kotschoubey, A. L. S. Duarte, W. Truckenbrodt, *Rev. Bras. de Geociênc* **29** (1999) 331
22. A. L. Duarte, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Brasil, (1996).
23. P. S. R. Criscuolo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, (2008).

24. S. Chandrasekhar, *Clay Miner.* **31**, (1996) 253.
25. L. Stoch. *Interceram.* **6**, (1987) 21.
26. http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_srmi/srmi-01.pdf, acessado em Agosto (2011).
27. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*. 2nd ed., McGraw Hill: New York, (1968).
28. P. Souza Santos, *Ciência e tecnologia de argilas*. eds., Vol.1. Edgard Blucher: São Paulo, (1989).
29. D. J. L. Souza, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, (2000).
30. E. A. Hildebrando, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, (2012a).
31. E. B. Drag, A. Miecznikowski, F. Abo-Lemon, M. Rutkowski, doi: 10.1016/S0167-2991(08)65279-9
32. L. Qiang, Z. Ying, C. Zhijun, G. Wei, C. Lishan; *Pet. Sci.* **7**, (2010) 403.
33. H. Lechert, P. Staelin, C. Kuntz, *Zeolites* **16**, (1996) 149.
34. H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*. 2nd ed., Elsevier Science: Amsterdam, (2001).
35. G. Zi, T. Dake, Z. Ruiming, *Zeolites* **8**, (1988) 245.
36. E. A. Hildebrando, R. S. Angélica, R. F. Neves, F. R. Valenzuela-Diaz, R.; *Cerâmica (Sao Paulo, Braz.)* **58**, 348 (2012) 453.

UTILIZAÇÃO DE REJEITO DE CAULIM AMAZÔNICO COMO MATÉRIA-PRIMA NA SÍNTESE DE ZEÓLITA Y: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DE ÍON AMÔNIO EM SOLUÇÃO AQUOSA

ROCHA JUNIOR, C. A. F.¹, NEVES, R. F.^{1,2}, ANGÉLICA, R. S.¹

¹Programa de Pós-Graduação em geologia e Geoquímica-UFPA

²Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFPA

Resumo

Este trabalho objetiva a síntese de zeólita faujasita, a partir de um rejeito do beneficiamento de caulim (caulim *Flint* ou duro), utilizando o planejamento composto central rotacional (PCCR), para avaliar as melhores condições reacionais. Para a caracterização do caulim e dos produtos de síntese foram utilizados métodos químicos e mineralógicos. Os ensaios de síntese foram realizados modificando-se 4 variáveis reacionais: relação Si/Al, H₂O/Na₂O, tempo e temperatura, cada uma em 5 níveis diferentes. Os resultados da caracterização do caulim demonstram o potencial de utilização como matéria-prima para a síntese de zeólita, pois apresenta um elevado percentual de SiO₂ e Al₂O₃ e fases mineralógicas bem definidas. Análises de DRX dos produtos reacionais mostraram a formação de zeólita faujasita como uma única fase mineralógica em 8 pontos (condições) do planejamento estatístico. A zeólita Y sintetizada a partir do ponto 13 do planejamento estatístico demonstrou uma alta capacidade de adsorção de íon NH₄⁺. Este processo de adsorção foi caracterizado como física, espontâneo e exotérmico. O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou os dados de equilíbrio.

Palavras-chave: Zeólita Y, Planejamento estatístico, Caulim, Rejeito, Adsorção, amônio.

1. INTRODUÇÃO

No âmbito mundial quanto a produção de caulim, o Brasil segundo o último Sumário Mineral 2013 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) ocupa a 5ª posição, ficando atrás dos Estados Unidos, Uzbequistão, Alemanha e República Tcheca. No cenário nacional, o estado do Pará teve a maior participação quanto a produção, aproximadamente 70% da produção interna. Este percentual se deve principalmente a duas mineradoras instaladas no estado a Imerys Rio Capim Caulim S/A-IRCC e a Pará Pigmentos S/A-PPSA, que são consideradas as maiores do país (Soeiro, 2014).

A importância destas duas empresas para a economia estadual e nacional é notória. Porém, a grande quantidade de resíduos gerados durante o processo de beneficiamento do caulim é bastante preocupante, uma vez que extensas lagoas de sedimentação são construídas para o acondicionamento destes rejeitos.

Estas construções demandam grandes áreas desmatadas o que altera o ecossistema local. Para minimizar os impactos ambientais causados pelos resíduos da indústria do caulim, vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de aproveitar estes materiais em diversos processos tecnológicos, por exemplo, na produção de zeólitas (Saldanha, 2007; Maia *et al.*, 2007, 2008 e 2011; Moraes, 2008; Paz *et al.*, 2010; Paz, 2008; Moraes, 2010; Menezes, 2010; Silva, 2010; Santos, 2011 e Hildebrando *et al.*, 2012).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com elementos do grupo I e II da tabela periódica. Sua estrutura está baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ e [AlO₄]⁵⁻ unidos pelos vértices por oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades especiais das zeólitas. A substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ nos tetraedros explica a carga negativa da estrutura, o que gera uma alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais permitem o acesso dos cátions (Breck, 1974). Como consequência desta peculiar estrutura das zeólitas, estas podem ser usadas em uma ampla faixa de aplicações industriais como material para troca iônica, adsorvente, catalisador, dentre outras, todas baseadas em sua seletividade eletrônica (Umaña, 2002).

A composição química dos resíduos caulínicos gerados nas indústrias de papel tem uma grande semelhança ao material vulcânico precursor das zeólitas naturais. Esta particularidade vem sendo explorada no desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima. De acordo com

Breck (1974) a diversificação dos tipos de zeólitas obtidas a partir do caulim, depende em parte do tratamento térmico deste material, pois sem esse tratamento os produtos de síntese são feldspatóides hidratados e hidroxissodalita. Porém, com a ativação térmica é possível a obtenção de inúmeros tipos de zeólitas como: zeólita X, Y, A, P, S, L, K-F, D, W, Ba-N, Ba-M entre outras.

A utilização de zeólitas sintéticas produzidas a partir de resíduos industriais, em processos de adsorção, vem ao longo dos anos tomando grande força. Principalmente pela sua alta eficiência e baixo custo econômico. Na agricultura a utilização deste material vem ganhando notoriedade, pois minimizar as perdas de nitrogênio por lixiviação e volatilização no solo, assim como funciona como fertilizante de liberação lenta deste nutriente.

A amônia que na agricultura é benéfica, quando presente em concentração elevada nos efluentes tanto industriais quanto municipais, poderá causar uma importante degradação quando em contato com rios e lagos. Um dos principais efeitos é a eutrofização destes mananciais, isto é, uma alta disponibilidade de nutrientes neste ambiente aquático, provocando um aumento excessivo de algas. Este crescimento acelerado pode gerar a uma redução do oxigênio dissolvido, provocando a morte e consequente decomposição de muitos organismos, diminuindo a qualidade da água e alterando profundamente o ecossistema. Em alguns casos a degradação é tão acentuada que transforma estes ambientes aquáticos em esgotos a céu aberto.

Existem diferentes métodos para o tratamento de efluentes com alta concentração de amônio, como por exemplo, tratamento químico, troca iônica seletiva, adsorção e nitrificação-desnitrificação biológica. No entanto, a aplicação de zeólitas como adsorvente deste íon é uma das tecnologias mais eficazes (Arslan e Veli 2011). Diversos trabalhos como de Cincotti *et al.* (2001), Zheng *et al.* (2008), Vassileva e Voikova (2009), Huang *et al.* (2010), Arslan e Veli, (2011), Huo *et al.* (2012) e Otalet *al.* (2013) mostram uma grande eficiência das zeólitas na remoção do íon amônio em solução aquosa.

Tomando como base as questões descritas acima, este trabalho tem como objetivo a utilização de resíduos do beneficiamento do caulim, para a síntese de zeólita Y, assim como estudar o processo de adsorção do íon amônio (NH_4^+) no material zeolítico obtido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para a análise mineralógica através de Difração de Raios-X, houve uma prévia pulverização de cada uma das amostras em um gral de ágata, sendo posteriormente transferido para portas-amostra de aço inox, utilizados como suporte na análise de DRX. As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$). A faixa angular de varredura utilizada foi entre 4° a 75° (2θ), voltagem de 40 kV e corrente de 30mA; tamanho do passo de $0,02^\circ$ (2θ), e tempo/passos de 20s, fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 10 mm e spinning com 1 rps.

2.2. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As composições químicas de cada caulim foram obtidos por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando-se um espectrômetro sequencial *Axios Minerals* da *PANalytical*. Para cada uma das análises foi feito um disco de vidro com aproximadamente 1 g de cada amostra e 8 g do fundente tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. A metalização das amostras foi feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante $02'30''$, utilizando a platina como metalizante. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV, e registrados em alta resolução.

2.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para a análise granulométrica utilizou-se o equipamento *Laser Particle Sizer analysette 22* da *Fritsch GmbH*, bem como o software *MaScontrol* também da *Fritsch GmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica.

2.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E GRAVIMÉTRICA (ATD E TG)

O equipamento modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, foi utilizado nas análises Térmicas Diferenciais e Gravimétricas. As amostras foram submetidas a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática.

2.6. CAULIM

O caulim utilizado neste trabalho é um rejeito do processo de beneficiamento do caulim para a indústria do papel, este denominado de caulim *flint* ou duro.

Previamente a zeolitização do caulim duro foi realizado uma calcinação deste material a uma temperatura de 600°C por 2h, esta realizada a fim de aumentar a sua reatividade no processo de síntese da zeólita faujasita.

2.7. TRATAMENTO DO CAULIM DURO (EXTRAÇÃO DE FERRO)

A metodologia de extração de ferro a partir do caulim duro foi realizada segundo a metodologia de Mehra e Jackson (1960).

2.8. PROCESSO DE SÍNTESE ZEOLÍTICA

Na síntese de zeólita do tipo faujasita utilizou-se como fonte de silício e alumínio o caulim duro ou *flint* (CD) tratado pelo método de Mehar e Jackson (1960) e calcinado a 600°C. Também utilizou-se água destilada, metassilicato de sódio sólido (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio sólido (NaOH), sendo estes acondicionados em reatores de aço inox.

O metassilicato foi empregado para modificar a relação Si/Al e em conjunto com o hidróxido fornecer sódio para formação da zeólita. As relações de Si/Al, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, tempo e temperatura de síntese foram determinadas a partir de um planejamento experimental denominado planejamento composto central rotacional (PCCR) (Tabela 1) tomando como base os resultados de Rocha Junior *et al.* (2014) que sintetizou zeólita faujasita a partir de diferentes caulins. Tal planejamento foi utilizado para buscar otimizar os resultados obtidos para o caulim duro.

Tabela 1: Planejamento experimental para a zeolítização do CD tratado.

Pontos	Si/Al	Tempo (h)	Temperatura (°C)	H ₂ O/Na ₂ O
1	2	7	100	40
2	3	7	100	40
3	2	13	100	40
4	3	13	100	40
5	2	7	120	40
6	3	7	120	40
7	2	13	120	40
8	3	13	120	40
9	2	7	100	80
10	3	7	100	80
11	2	13	100	80
12	3	13	100	80
13	2	7	120	80
14	3	7	120	80
15	2	13	120	80
16	3	13	120	80
17	1,5	10	110	60
18	3,5	10	110	60
19	2,5	4	110	60
20	2,5	16	110	60
21	2,5	10	90	60
22	2,5	10	130	60
23	2,5	10	110	20
24	2,5	10	110	100
25	2,5	10	110	60
26	2,5	10	110	60
27	2,5	10	110	60
28	2,5	10	110	60
29	2,5	10	110	60
30	2,5	10	110	60
31	2,5	10	110	60
32	2,5	10	110	60

2.9. PROCESSO DE ADSORÇÃO DE NH₄⁺ EM ZEÓLITA Y

Para os ensaios de cinética de adsorção utilizou-se a zeólita Y obtida a partir do ponto 13 do planejamento estatístico. Como adsorbato empregou-se 50 mL de solução de íon NH₄⁺ a 20 ppm e outros 50 mL a 200 ppm, a partir do reagente NH₄Cl da Merck. Estes ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) sob agitado a 140 clios/min por um período de 60 min. Para os ensaios de equilíbrio foram utilizadas 5 soluções do íon NH₄⁺, nas concentrações de 20, 60, 100, 200 e 300 ppm, sendo usada a mesma taxa de agitação e período de tempo da cinética.

O aquecimento do sistema solução/zeólita em 47 e 60 °C foi feito através de uma banho termostático. Nos ensaios com aquecimento foram utilizadas duas soluções contendo 20 e 300 ppm sem a presença de zeólita, para assegurar que a diminuição na concentração de amônio não fosse em decorrência da volatilização da amônia. A quantidade adsorvida de íon NH₄⁺ na zeólita, bem como seu percentual de remoção foram calculadas usando as equações (1) e (2):

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\text{Remoção de NH}_4^+ (\%) = \frac{(C_o - C_e) \cdot 100}{C_o} \quad (2)$$

Onde C_o é a concentração inicial do íon NH_4^+ (mg/L), C_e é a concentração de NH_4^+ no equilíbrio (mg/L), m é a massa da zeólita (g) e V é o volume da solução (L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. CAULIM

3.1.1. Análise de difração de raios-x.

A partir da análise de difração na Figura 1, podemos observar que o caulim CD é contido principalmente pelo argilomineral caulinita (K), seguido por outras fases mineralógicas como quartzo (Q), anatásio (A) e hematita (H). Estudos de Carneiro *et al.* (2003) com caulim CD da mesma região, também reportaram as mesmas fases mineralógicas.

Na Figura 2 podemos observar a análise de DRX do CD após o processo de calcinação a 600°C por 2h. Nesta nota-se uma total destruição da estrutura da caulinita evidenciada pelo desaparecimento dos seus picos característicos. Este colapso da estrutura da caulinita está associada ao seu processo de desidroxilação entre 450 a 600°C formando um material amorfo denominado de metacaulim (Souza Santos, 1989). Os picos de quartzo, anatásio e hematita mesmo após a calcinação ainda são observados, isso ocorre pois os mesmos apresentam estruturas resistentes a temperatura utilizada para a calcinação.

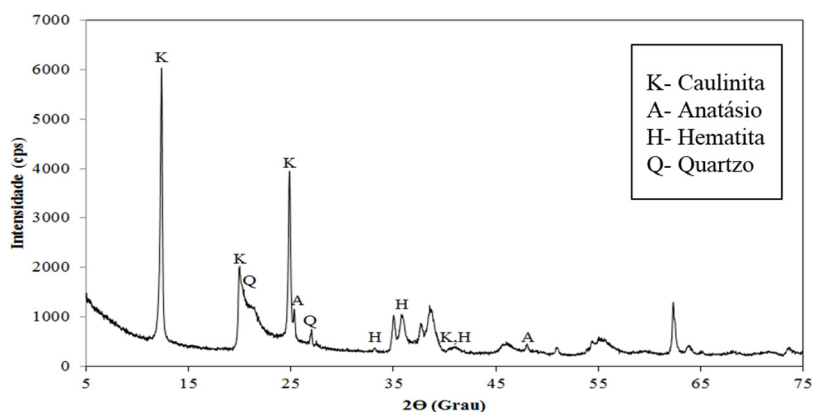


Figura 1: Difração de Raios-X do caulim CD

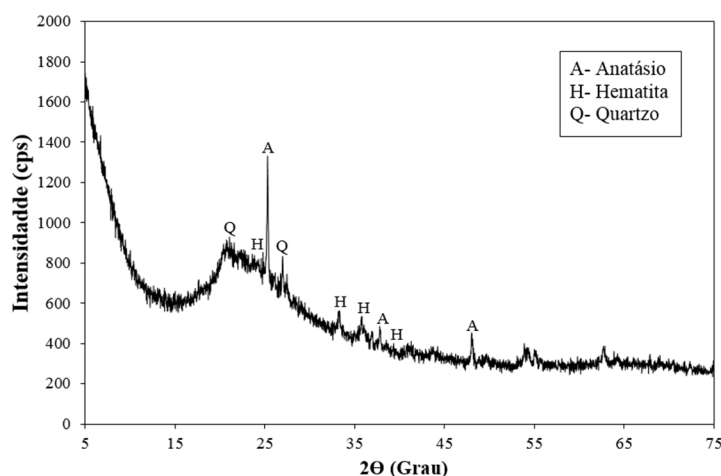


Figura 2: DRX do caulim CD calcinado a 600°C

3.1.2. Análise química por fluorescência de raios-x

A análise química do Caulim CD é mostrada na Tabela 2. Nesta podemos observar um alto teor de óxido de Si e Al, característica favorável a síntese de zeólita, uma vez que este é constituído essencialmente por estes óxidos (Breck, 1979).

Os valores encontrados para o Fe_2O_3 e TiO_2 no CD, estão relacionados aos minerais acessórios como hematita (Fe_2O_3) e anatásio (TiO_2), fases não cristalinas de ferro, bem como possíveis substituições isomórficas de Al^{+3} por Fe^{+3} no horizonte do caulim duro (Carneiro *et al.*, 2003, Criscuolo, 2008).

Tabela 2: Análise química por FRX do CD.

Óxidos	(%)
SiO_2	43,92
Al_2O_3	37,7
Fe_2O_3	1,84
Na_2O	<0,01
TiO_2	2,05
ZrO_2	0,15
PF	14,3

3.1.3. Análise granulométrica

Na distribuição granulométrica do CD na forma *in natura* (figura 3), nota-se uma ampla faixa de distribuição de partículas, desde 0,04 a 125 μm , bem como a presença de duas modas, caracterizando este material como bastante heterogêneo.

Segundo Souza Santos (1989) e Souza (2000) partículas de caulinita no caulim CD apresentam granulometria extremamente fina, que aglomeram formando corpos maiores e bastante densos que não se dispersam facilmente em água e apresentam uma grande resistência mecânica. Esta característica leva a uma ampla faixa de granulometria, como observado na Figura 3.

A calcinação realizada no caulim CD causou uma sinterização e/ou glomeração das frações mais finas (< 5 μm) deslocando tais partículas para valores maiores de granulometria, como podemos ver na Figura 4.

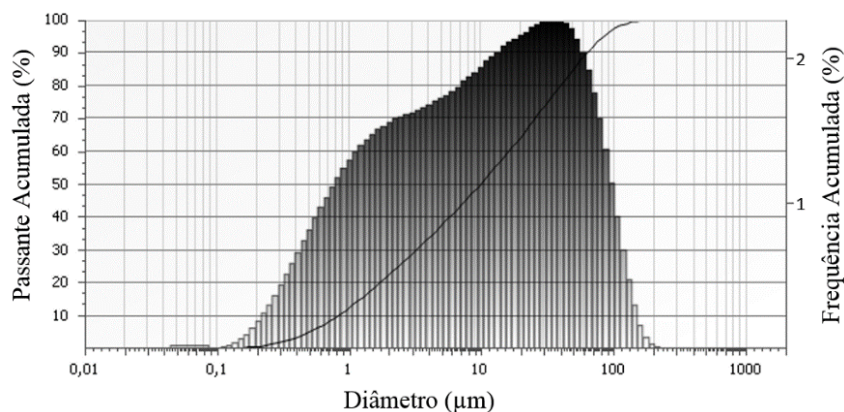


Figura 3: Análise granulométrica do caulim CD.

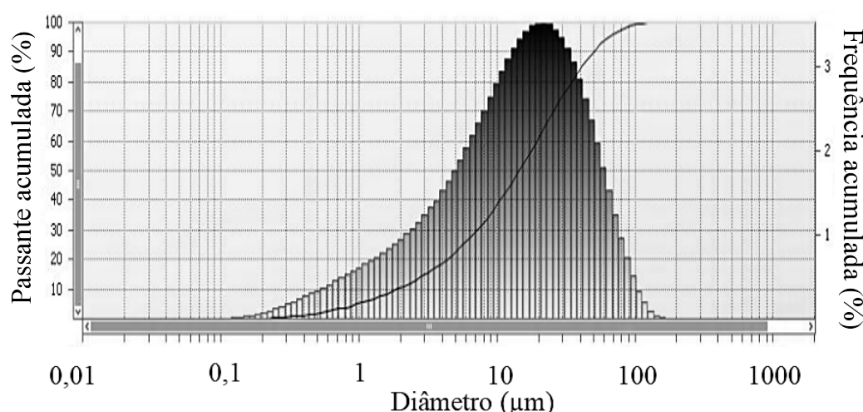


Figura 4- Análise granulométrica do caulim CD calcinado a 600°C

3.2. ZEÓLITA

A Figura 5 mostra os resultados de difração de raios-x de alguns pontos do planejamento experimental. Nesta, observar-se uma região ótima quanto a formação de zeólita faujasita, composta por 8 pontos. Fora desta região há formação significativa de outras fases zeolíticas como A, P e sodalita, como mostra o ponto 18.

Dentro da região ótima do planejamento, nos pontos 21 (90°C), 9, 10, 11 e 12 (100°C) podemos notar uma elevação na intensidade dos picos da zeólita Y, que de acordo com Qiang *et al.* (2010) está ligada ao aumento da cristalinidade desta fase zeolítica, frente a elevação de temperatura de 90 para 100°C. Ainda segundo o trabalho de Qiang *et al.* (2010) temperaturas de 110°C e 120°C favoreceriam a diminuição desta cristalinidade, porém os pontos obtidos dentro e fora da região ótima (pontos 24 e 18 (110°C) e 14 e 13 (120°C)) não seguiram o mesmo padrão. Este aumento pode estar ligado a combinação da temperatura com as outras variáveis reacionais adotadas no planejamento estatístico.

Uma outra análise bastante importante que podemos fazer através da Figura 5, está relacionada ao tempo mínimo de síntese da zeólita do tipo faujasita. Dentro da região ótima foram obtidos produtos zeolíticos com tempos de 7 e 10 h (pontos 9, 10, 13, 14, 18, 21 e 24), que em contraste com trabalhos de Hildebrando *et al.* (2012) e Rocha Junior (2012), são resultados bastante promissores, uma vez que estes reportam sínteses com tempo reacional de 48 e 13 h, respectivamente.

Embora Hildebrando *et al.* (2012) e Rocha Junior (2012) tenham utilizado caulins da mesma região que o caulim CD, empregado neste trabalho, os mesmos investigaram quantidades de variáveis e níveis reacionais abaixo do número utilizado para as sínteses realizadas no presente estudo. Esta maior quantidade de pontos estatísticos foi fundamental para a investigação de um maior número de zonas reacionais e obtenção de zonas ótimas.

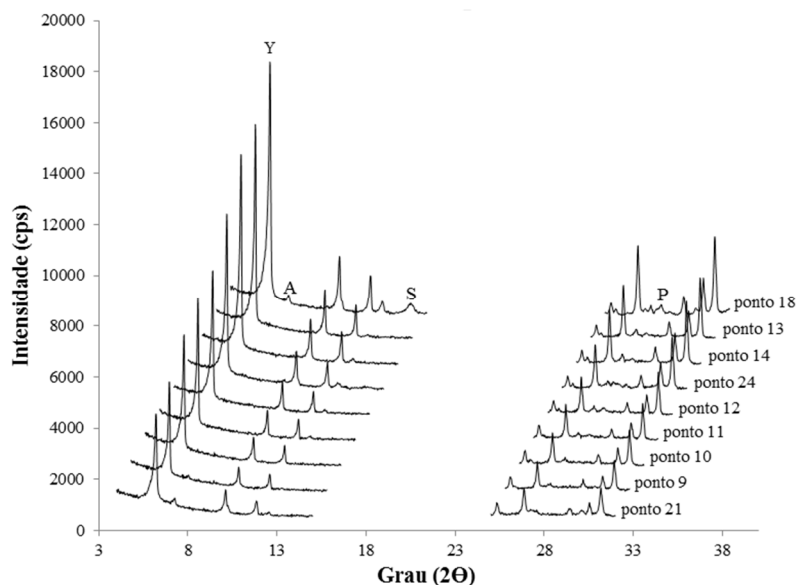


Figura 5: Pontos do planejamento estatístico aplicado a síntese zeolítica a partir do caulim CD.

3.2.1. Análise química

Na tabela 3 estão dispostos as análises químicas dos pontos presentes na região ótima do planejamento estatístico. Das oito relação de Si/Al encontradas para estes pontos, sete encontram-se abaixo da região esperada para a zeolita faujasita do tipo Y, que de acordo com Breck (1974) está entre 1,5 e 3. Como as relações foram determinadas a partir da Fluorescência de Raios-X, não foi possível separar os percentuais de Si e Al na zeolita Y e material amorfo (metacaulim não reagido), uma vez que esta análise leva em consideração o material como um todo, assim esses valores de Si/Al encontrados para cada ponto podem ter sofrido uma diminuição pela inserção da fase amorfa.

O percentual de óxido de ferro encontrado nos produtos zeolíticos (tabela 3) está relacionado ao ferro encontrado no caulim CD. Como podemos observar houve uma redução do valor inicial no caulim (1,63%) para valores próximos a 0,40% como podemos ver na Tabela 3. Esta redução está intimamente ligada ao processo de extração do ferro aplicada ao caulim CD, realizada para minimizar o efeito deste metal durante a síntese zeolítica, uma vez que Rocha Junior (2012) demonstrou um efeito negativo do ferro para sínteses com relações de Si/Al próximas a 2 a partir deste caulim.

A presença de TiO₂ no produto zeolítico apresentado na Tabela 3, relaciona-se ao mineral acessório anatásio presente inicialmente no caulim CD.

Tabela 3- Análise química da região ótima do planejamento estatístico.

Ponto do planejamento	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Perda ao fogo (%)
13	25,74	39,9	0,41	14,49	1,32	18,14
14	24,19	43,15	0,42	13,21	1,43	17,61
24	23,23	39,95	0,35	14,81	1,33	20,33
21	25,30	39,58	0,44	15,26	1,55	17,88
12	25,00	42,42	0,43	12,67	1,47	18,01
11	26,22	40,20	0,35	14,25	1,39	17,60
10	24,78	40,75	0,43	14,35	1,55	18,14
9	26,39	38,43	0,38	15,25	1,51	18,04

3.2.2. Análises termogravimétricas (TG) e térmica diferenciais (ATD)

Na análise térmica (Figuras 6) de dois pontos do planejamento estatístico (11 e 13) podemos observar uma continua perda de água superficial e água zeolítica na faixa de temperatura próxima a ambiente até 300°C, evidenciada pela presença do pico endotérmico na curva térmica diferencial (ATD). Também, observa-se na Figura 6 um pico exotérmico próximo a temperatura de 880 °C para ambos os pontos do planejamento. Segundo Breck (1974) este pico é característico da zeólitas Y, referente ao colapso estrutural desta fase mineralógica para a formação de um material amorfo.

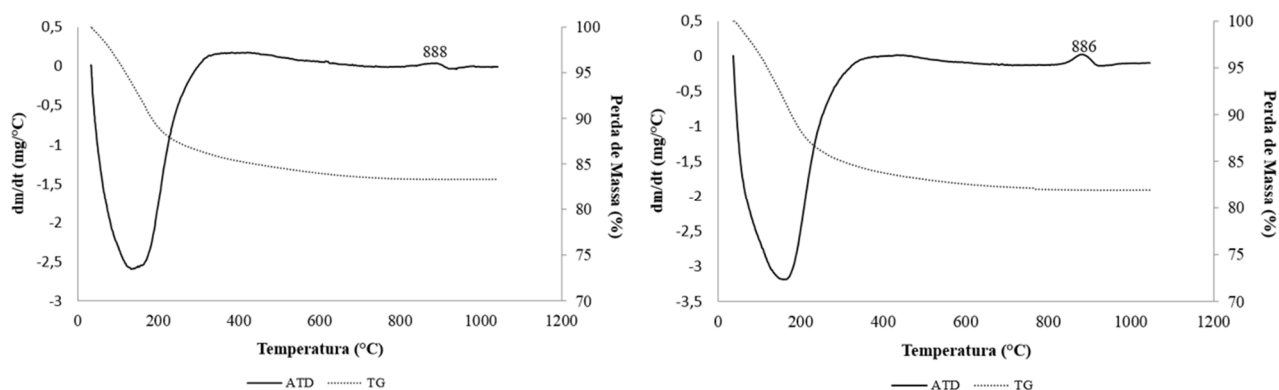


Figura 6: Análise térmica dos pontos 11 e 13 do planejamento estatístico.

3.2.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de alguns produtos do planejamento experimental é mostrada na Figura 7. Nestas, podemos observar cristais com morfologia octaédrica típicas de zeólita do tipo faujasita. De acordo com Covarrubias *et al.* (2006) esta morfologia bem definida não é comumente observada na síntese de faujasita a partir de caulim.

Na Figura 7, também podemos observar cristais esféricos de zeólita P. Segundo Liu *et al.* (2003) e Christidis e Papantoni (2008) essa formação em conjunto com a zeólita Y (Figura 7) está ligada a competição destas fases no meio reacional, sendo possível a formação de zeólita P à custa dos cristais de zeólita Y.

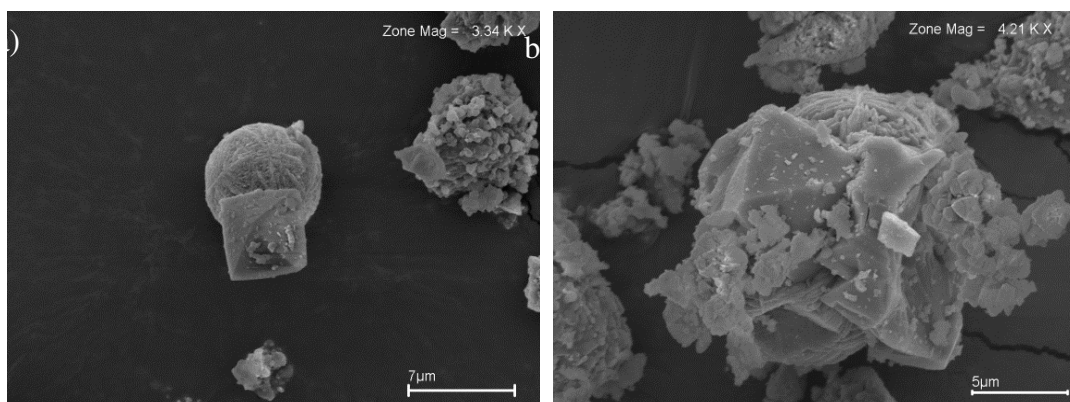


Figura 7: Fotomicrografia dos pontos 13 (a) e 14 (b) do planejamento experimental.

3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 8, mostra a cinética de adsorção do íon NH_4^+ em zeólita Y. Podemos observar que houve uma rápida remoção do adsorbato e equilíbrio do processo de adsorção em menos de 5 minutos. De acordo com Rabo (1976) as zeólitas do tipo faujasita por apresentar uma grande abertura de poro (8 a 9 Å), demonstram uma baixa resistência à difusão do adsorbato. Isso, possivelmente justificaria a rápida adsorção do íon NH_4^+ .

No trabalho de Arslan e Veli (2011) esta remoção foi mais discreta, observando-se uma curva ascendente de adsorção, alcançando o equilíbrio próximo a 30 min. Esta diferença pode estar relacionada a uma maior ordem estrutural ou menor tamanho de partícula da zeólita Y sintetizada neste trabalho, uma vez que o processo difusivo do íon NH_4^+ foi muito mais eficiente, na qual não se observou este perfil curvilíneo ascendente. Com relação a capacidade de remoção do adsorbato, tanto no presente trabalho como no de Arslan e Veli (2011) mostram valores próximos a 85% partindo de concentrações em torno de 20 ppm.

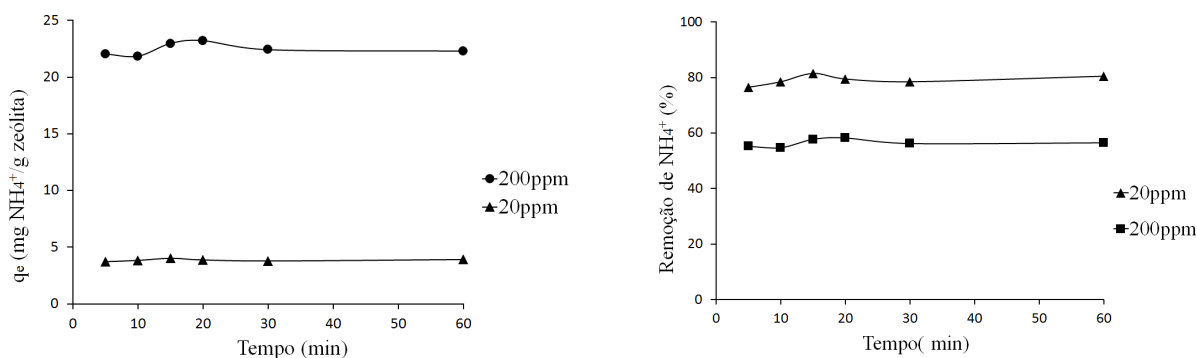


Figura 8. Cinética de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y a 25°C.

A capacidade de adsorção q_e da zeólita Y em relação a concentração de equilíbrio C_e é mostrado na Figura 9. Podemos observar que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento em (q_e), seguida de um platô, representando a saturação do adsorbato no adsorvente. Esta alta capacidade em baixas concentrações, que também pode ser visto na Figura 10, possivelmente está relacionada a existência de uma maior quantidade de sítios expostos na superfície do adsorvente no início do processo de adsorção. Porém, essa quantidade de sítios disponíveis diminui com a elevação da concentração de NH_4^+ até a saturação do adsorvente.

Os valores experimentais de q_e nas três temperaturas de adsorção (25, 47 e 60 °C) estão próximos a 28 mg/g, capacidade de adsorção acima de outros trabalhos como por exemplo os de Zheng *et al.* (2008) e Arslan e Veli (2011) que obtiveram valores de 8,61 e 17,36 mg/g, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada, como já foi descrito, a uma maior ordem estrutural ou menor tamanho de partícula da zeólita Y utilizada neste trabalho.

De acordo com a resolução Conama nº 430 (BRASIL, 2011) os efluentes industriais contendo íon NH_4^+ , só poderão ser lançados direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de 21,18 mg/L NH_4^+ (20 mg/L de NH_3). Tal fato torna a aplicação do material zeolítico sintetizado neste trabalho bastante promissor, uma vez que para concentrações iniciais até 60 ppm de NH_4^+ , a concentração após a adsorção (Figura 9) fica abaixo do valor limite estabelecido pela resolução. Já para concentrações iniciais acima de 60 ppm e menores que 300 ppm, dois ou três ciclos de adsorção serão necessários, o que não diminui sua aplicabilidade já que o processo adsorptivo alcança o equilíbrio em aproximadamente 5 minutos.

Uma outra aplicação tomando como base os resultados de capacidade de adsorção, está relacionado ao possível uso da zeólita Y na agricultura, visando a diminuição das perdas de nitrogênio no solo, principalmente processos de lixiviação e volatilização, atuando este material zeolítico como fertilizante de liberação lenta de amônia para o solo.

De acordo com Ciola (1981) um aumento de temperatura, isto é, introdução de calor no sistema de adsorção, origina uma diminuição na quantidade de material adsorvido. Porém, esta afirmativa somente é válida para certas faixas de temperatura. No trabalho de Zheng *et al.* (2008), observou-se um aumento na eficiência da remoção de NH_4^+ em zeólita Y com o aumento da temperatura até a ambiente (25°C), acima deste valor houve uma redução na eficiência de remoção do íon NH_4^+ . Nas Figuras 9 e 10, podemos observar este perfil de queda na capacidade q_e e percentual de remoção, dentro da faixa de temperatura estudada (25, 47 e 60°C).

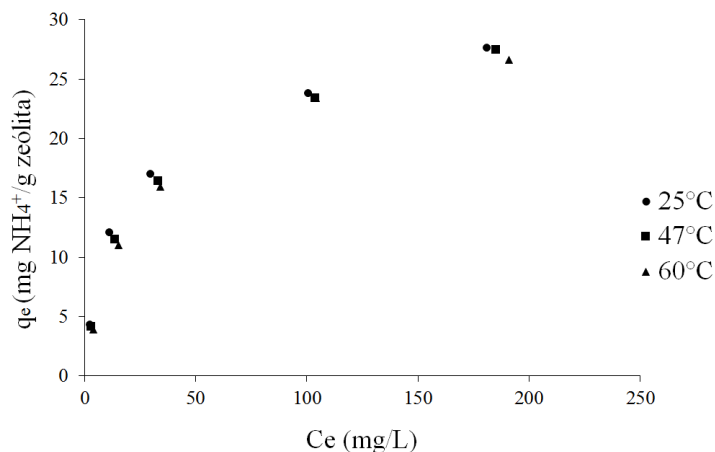


Figura 9. Isotermas de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y em diferentes temperaturas.

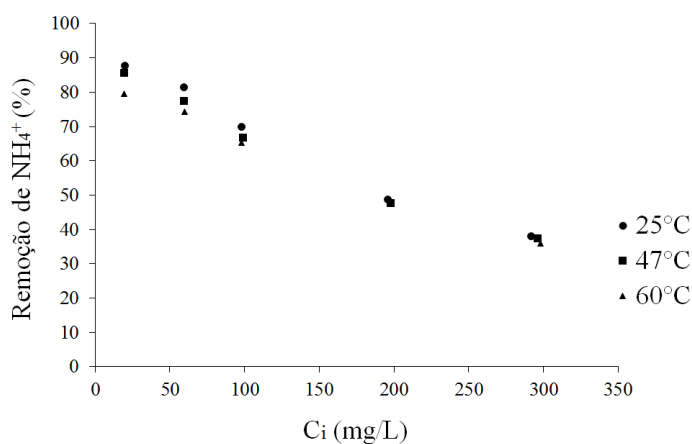


Figura 10. Relação entre a remoção de NH_4^+ em zeólita Y a concentração inicial (C_i).

Na análise de Rietveld aplicada a zeólita Y de cada ponto do estudo de equilíbrio a 25 °C (20 a 300 ppm), observou-se uma elevação do parâmetro de célula **a** (Figura 11) em relação a quantidade de íon NH_4^+ adsorvido. Esta modificação está diretamente ligada a substituição do íon sódio, originalmente presente na zeólita, pelo íon NH_4^+ . De acordo com Rabo (1976) isso é possível, pois a zeólita é afetada pela natureza e quantidade de cátions trocáveis presentes em sua constituição.

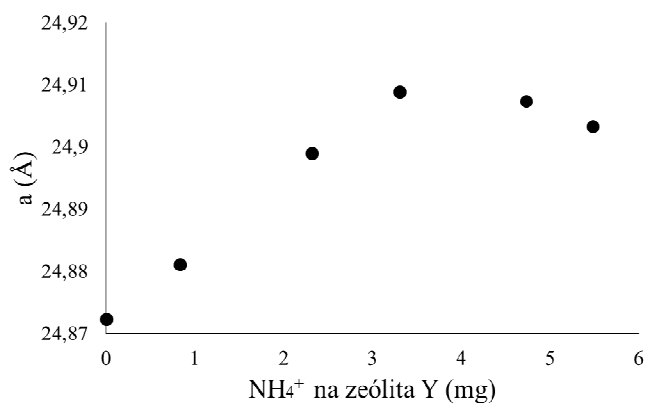


Figura 11. Variação do parâmetro de célula (a) em relação a NH_4^+ adsorvido.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas tais como, a constante de adsorção e a quantidade máxima de adsorção que um adsorvente pode reter, foram utilizados os modelos não linear de Langmuir (3), Freundlich (4) e Sips (5). A escolha dos modelos

matemáticos na forma não linear em detrimento a linear, está no inconveniente de que a transformação traz a perda da interpretação intrínseca dos parâmetro de cada modelo, além de poder ser alterado a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfizerem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfarão tais suposições (Mazucheli e Achcar, 2002)

$$q_e = \frac{q_m \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (3)$$

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$q_e = \frac{q_m \cdot (b_s \cdot C_e)^m}{(1 + (b_s \cdot C_e)^m)} \quad (5)$$

Onde: q_e é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente); C_e concentração da solução no equilíbrio (mg/L); q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K , K_f e b_s constantes de equilíbrio, m parâmetro de heterogeneidade e n constante.

Na Tabela 4 estão os valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, além do coeficiente de determinação R^2 . De acordo com Werkema e Aguiar (1996) e Hines *et al.*, (2006) o valor de R^2 não pode ser o único fator para a escolha do modelo matemático aos dados experimentais, uma vez que este parâmetro pode ter o seu valor maximizado, simplesmente pela adição de mais variáveis ao modelo. Como os modelos utilizados não apresentam o mesmo número de variáveis, utilizou-se também como parâmetro de escolha o erro médio relativo (EMR) (6) e os gráficos dos resíduos em relação ao valor predito (q_e determinado pelo modelo) (Figura 12, 13 e 14).

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|q_{e,exp} - q_{e,calc}|}{q_{e,exp}} \quad (6)$$

Onde, $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$ são os valores experimentais e calculado pelo modelo, respectivamente.

A partir dos valores de R^2 e EMR na Tabela 4, podemos observar melhores valores para o modelo de Sips. A presença de três variáveis neste modelo pode ter gerado melhores R^2 , uma vez que em Langmuir e Freundlich há apenas duas. Também, nota-se que o modelo de Sips é tendencioso, pois mostra uma redução da dispersão dos resíduos (converge) para valores altos de q_e . O modelo de Freundlich mostra menores R^2 , maiores percentuais de EMR e maior variabilidade dos resíduos, assim como uma tendência parabólica, que indica uma inadequação deste ajuste. Já o modelo de Langmuir (Figura 15) demonstra valores de coeficiente de determinação próximos a unidade, EMR e resíduos relativamente baixos, além de uma randomização dos resíduos em relação ao valor q_e calculado pelo modelo, deste modo demonstrando um melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 4. Parâmetros das Isotermas.

Modelo	Parâmetros	25°C	47°C	60°C
Langmuir	K (L/mg)	0,0571	0,0420	0,0333
	q_m (mg/g)	29,0069	29,9158	30,7208
	R^2	0,9849	0,9879	0,9976
	EMR (%)	8,2343	8,6752	3,4743
Freundlich	K_f	5,0629	4,2962	3,7625
	n	3,0101	2,7680	2,6201
	R^2	0,9717	0,9797	0,9656
	EMR (%)	15,4861	13,3842	17,3915
Sips	q_m ((mg/g)	35,0184	37,5982	32,2988
	b_s (L/mg)	0,0321	0,02132	0,02914
	m	0,7086	0,7029	0,8886
	R^2	0,9954	0,9980	0,9991
	EMR (%)	5,1654	3,4234	2,6141

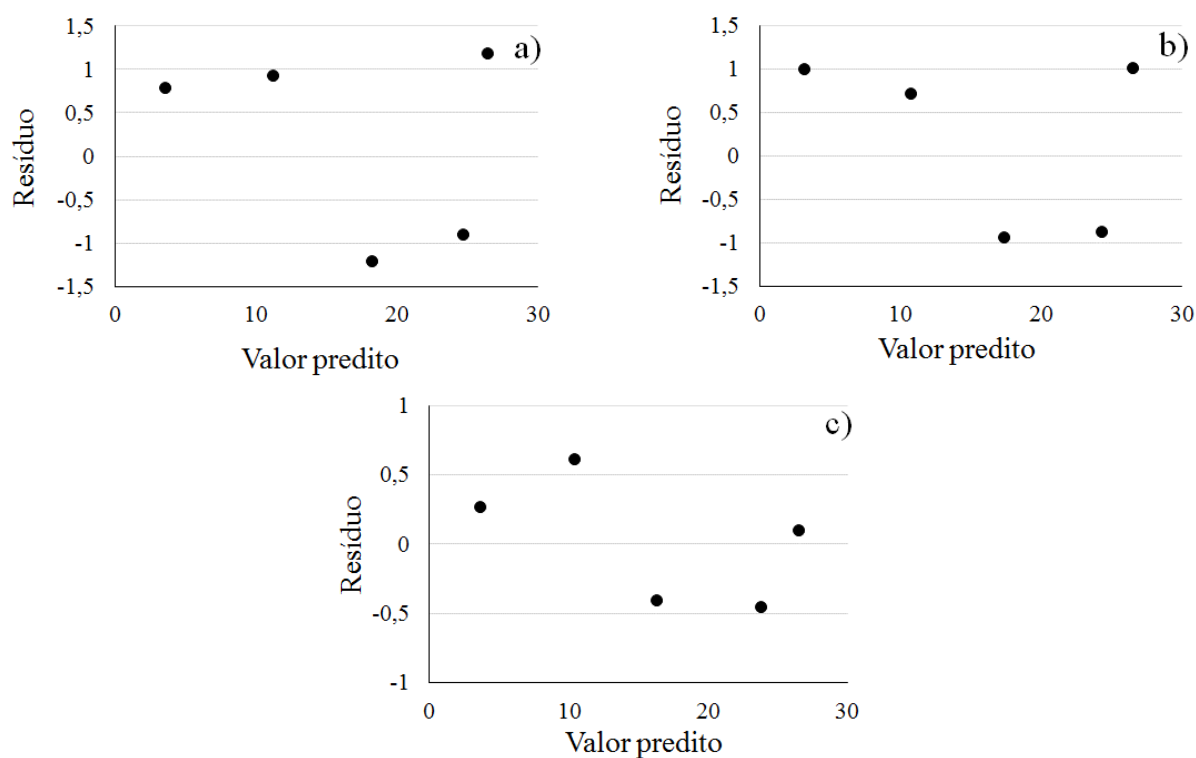


Figura 12. Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

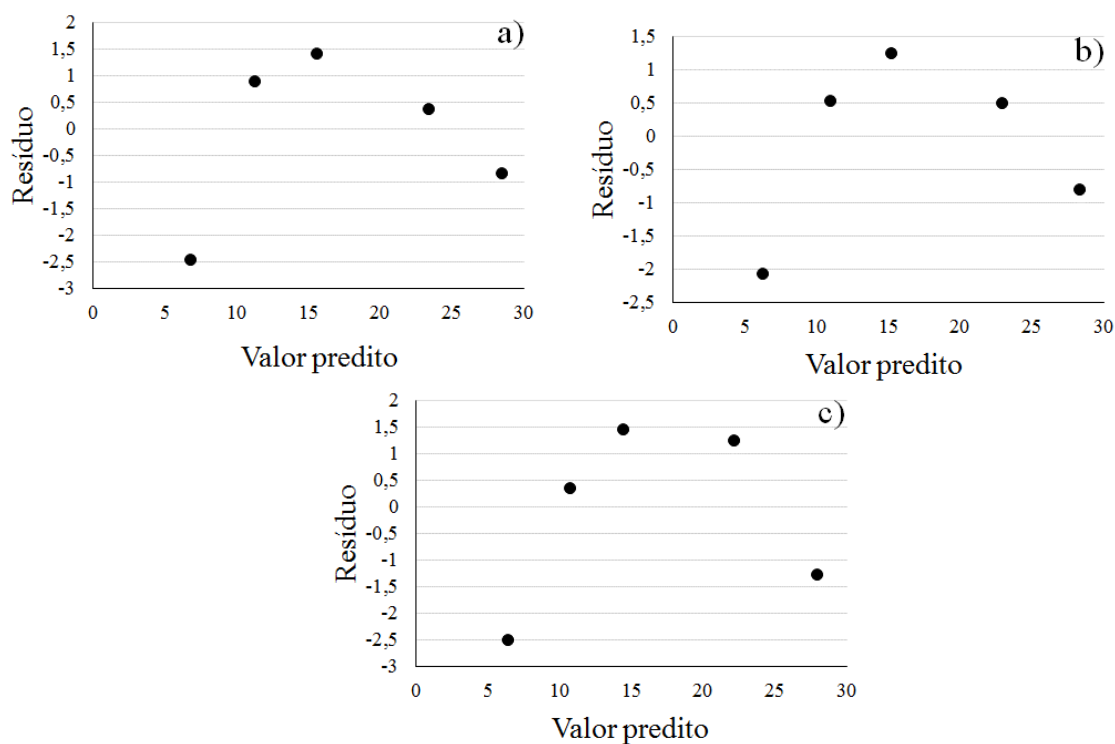


Figura 13. Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Freundlich nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

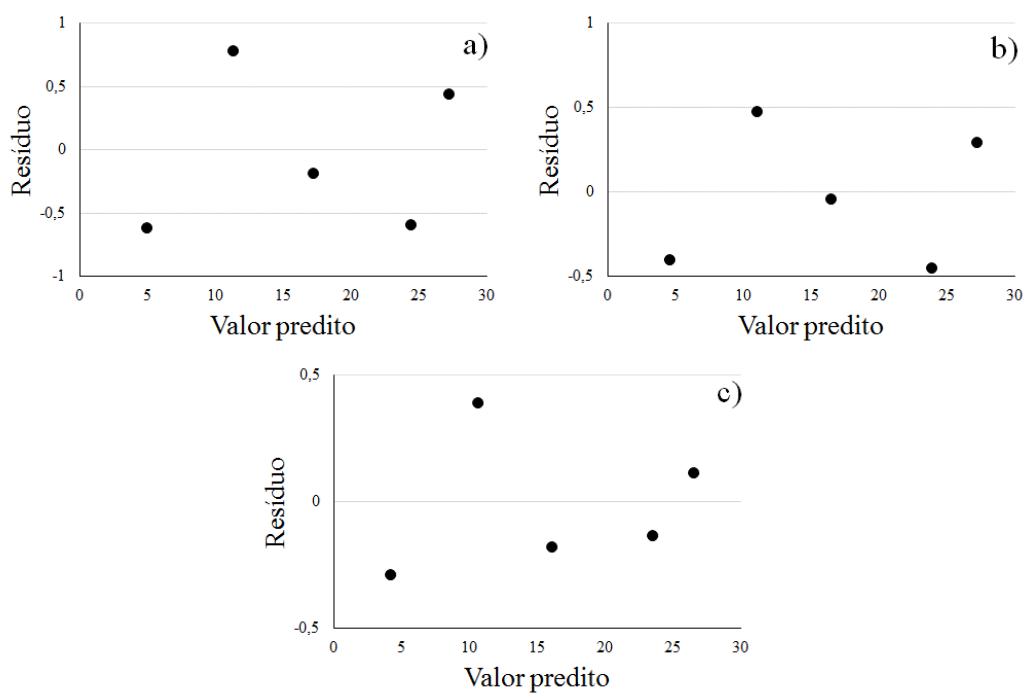


Figura 14. Relação entre os resíduos e os valores preditos do modelo de Sips nas temperaturas de 25 °C (a), 47 °C (b) e 60 °C (c).

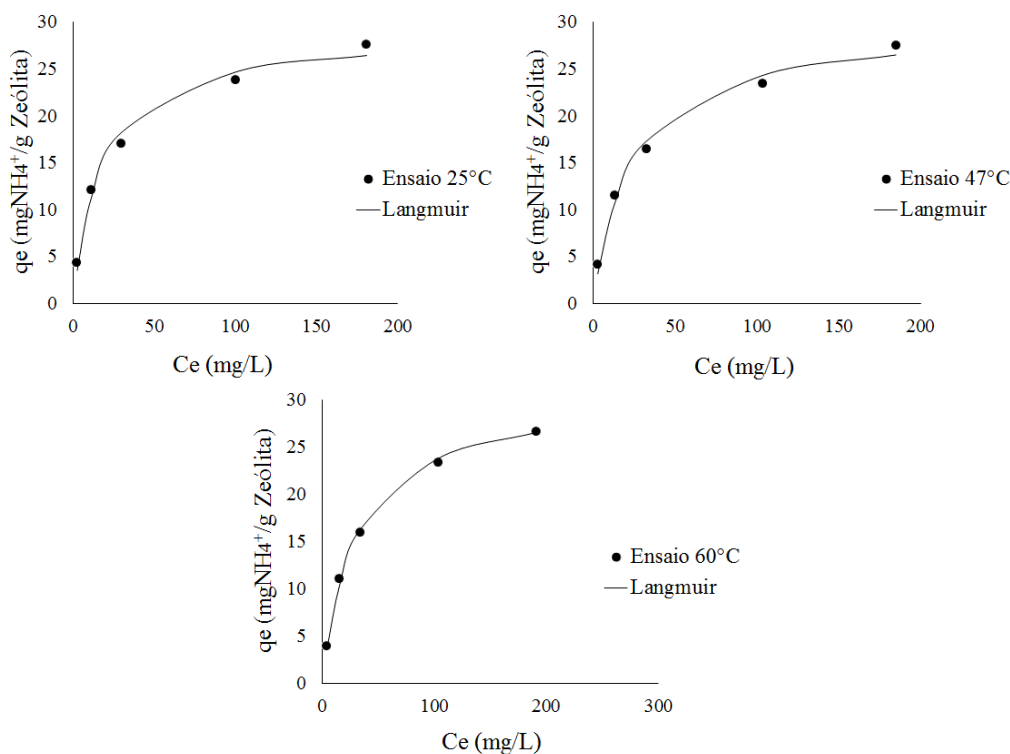


Figura 15. Ajuste do modelo de Langmuir aos ensaios de adsorção.

3.3.1. Parâmetros Termodinâmicos da Adsorção de NH_4^+

Os parâmetros termodinâmicos na Tabela 5 foram determinados a partir da equação da energia livre de Gibbs (7) e, ΔH e ΔS da regressão linear da equação de Van't Hoff (Figura 16) (8), utilizando a constante K (L/g) do modelo de Langmuir. O valor negativo de ΔH (-12,5092 kJ.mol⁻¹) caracteriza o processo de adsorção de NH_4^+ como exotérmico. De acordo com Ciola (1981) e Atkins e Paula (2008) valores de entalpia entre 8 a 20 kJ.mol⁻¹ caracterizam um processo de adsorção física.

O valor negativo da entropia (-8,2633 J.mol⁻¹), de acordo com Breck (1974) e Zheng *et al.* (2008) sugere a redução da randomicidade na interface sólido-solução, em decorrência da configuração mais ordenada dos íons NH_4^+ na zeólita Y.

Na Tabela 5 podem-se observar valores negativos de ΔG , indicando que o processo de adsorção estudado é espontâneo. Além disso, o aumento de ΔG em função da elevação da temperatura, indica que a capacidade de adsorção diminui levemente com o aumento da temperatura (Figura 9 e 10). O que é bastante razoável, uma vez que o processo de adsorção de NH_4^+ em zeólita Y foi caracterizado neste trabalho como exotérmico.

$$\Delta G = -R.T.Ln(K) \quad (7)$$

$$Ln(k) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

Onde, K é a constante de equilíbrio termodinâmico (L/g), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T é a temperatura (K)

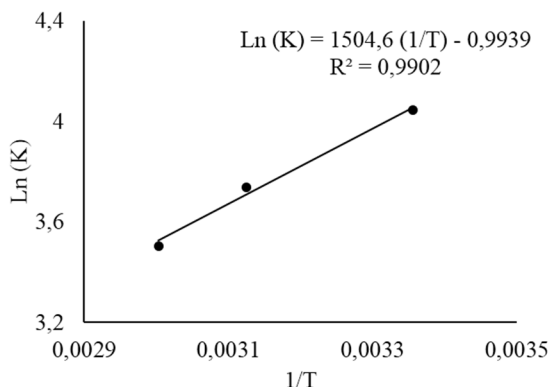


Figura 16. Variação da constante K de equilíbrio em função da temperatura.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/K.mol)
25	-10,0209		
47	-9,2623	-12,5092	-8,2633
60	-8,6828		

4. CONCLUSÕES

O caulim duro demonstrou um excelente potencial como matéria-prima para síntese de zeólita do tipo faujasita, uma vez que em todos os pontos do planejamento estatístico foi possível a obtenção desta zeólita.

Com o planejamento experimental foi possível a detecção de uma zona ótima com oito pontos reacionais, o que é bastante significativo, pois amplia as escolhas de condições químicas para futuros trabalhos de síntese de zeólita do tipo faujasita.

A partir da combinação das variáveis reacionais adotadas neste trabalho, foi possível a minimização dos tempos de síntese em relação a algumas pesquisas que utilizaram caulim da região amazônica como matéria-prima zeolítica.

A zeólita Y proveniente do ponto 13 do planejamento experimental, mostrou-se promissora quanto a adsorção de íon NH_4^+ . Mostrando uma possível aplicabilidade no tratamento de efluentes contendo o adsorbato. Uma outra utilização aceitável desde adsorvente seria como fertilizante de liberação lenta de NH_4^+ . O modelo de Langmuir é o que mais se adequa ao ajuste dos dados experimentais. A partir dos parâmetros termodinâmicos foi possível caracterizar a adsorção do íon amônio como um processo espontâneo, exotérmico e física. O efeito da elevação da temperatura de 25 a 60 °C sobre o processo adsorptivo, mostrou uma implicação de queda na capacidade de adsorção, porém de maneira discreta.

5. REFERÊNCIAS

- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
- CARNEIRO, B. S., ANGÉLICA, R. S., SCHELLER, T., CASTRO, E. A. S., NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica, n. 49, 237-244. 2003.
- CHRISTIDIS, G. E., PAPANTONI, H. Synthesis of FAU Type Zeolite Y from Natural Raw Materials: Hydrothermal SiO_2 -Sinter and Perlite Glass. The Open Mineralogy Journal, v.2, 1-5, 2008.
- COVARRUBIAS, C., GARCÍA, R., ARRIAGADA, R., YÁNEZ, J., GARLAND, M. T., Micropor. Mesopor. Mater. 88. 220-231. 2006.

CRISCUOLO, P. S. R., Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva. 2008. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; F. R. VALENZUELA-DIAZ, R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica*, v. 58, n°. 348, p. 453-458, 2012.

LIU, X M., YAN, Z. F., Wang, H. P., et al. In situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 12(1), p. 63-70, 2003.

MAIA, A. A. B., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. Use of industrial kaolin waste from the Brazilian Amazon region for synthesis of zeolite A. *Clay Minerals*, n. 46, 127-136, 2011.

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

MAIA, A. A. B., SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A., NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, 54: 345-350, 2008.

MEHRA, G. P., JACKSON, M. L. Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate. *Clay and Clay Minerals*, v. 7, p.317-327, (1960).

PAZ, S. P. A. Influência dos Ânions OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻ na Síntese de Zeólita A e Sodalita, a Partir de Rejeito Caulínico via Processo Hidrotermal. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2008.

PAZ, S. P. A., Angélica R. S. & Neves R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. *Química Nova*, 33, 579-583, 2010.

QIANG, L.; YING, Z.; ZHIJUN, C.; WEI, G.; LISHAN, C. Influence of synthesis parameters on the crystallinity and Si/Al ratio of NaY zeolite synthesized from kaolin. *Petroleum Science*, v. 7, p. 403-409, 2010.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento utilizado em papel, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente. 2012. 94p. Qualificação de Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SALDANHA, E. Síntese e caracterização da analcima a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

SANTOS, S. C. A. Síntese de Zeólitas A e 5A a Partir de Caulim: uma Comparação dos Métodos de Síntese Estático e Dinâmico. 2011. 112p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

SILVA, L.N. Cinética da Transformação Hidrotermal de Rejeito Caulínico em Sodalita com Base nos Dados de DRX Ex Situ. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

SOEIRO, E. R. Sumário Mineral 2013. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=8973> Acesso em: 05 mai. 2014.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. Vol.1. São Paulo: Edgard Blucher, 1989.

SOUZA, D. J. L. Caracterização geológica, mineralógica, química e física do caulim da mina da RCC- Rio Capim Caulim (PA). 116 p. Dissertação (Mestrado em Geologia e Petrologia) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 2000.

Umaña, J. C. Tese Dr, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha (2002).