



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

EDINELSON SALDANHA CORREA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANALCINA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO
CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO

BELÉM
2006



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

EDINELSON SALDANHA CORREA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANALCINA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO
CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO**

**BELÉM
2006**

EDINELSON SALDANHA CORREA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANALCINA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO
CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO**

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

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos
Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves**

**BELÉM
2006**

EDINELSON SALDANHA CORREA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ANALCINA OBTIDA A PARTIR DE REJEITO
CAULIM COM APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO**

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

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos
Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves**

Data de da Avaliação: ___/___/___
Conceito: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr Roberto de Freitas Neves
(FEQ - IT – UFPA – Orientador)

Dra. Marlice Cruz Martelli
(FEQ - IT – UFPA – Orientador)

Dr. José Augusto Martins Corrêa
(CG – UFPA – Orientador)

**BELÉM
2006**

À minha mãe TEREZA CRISTINA
SALDANHA CORREA pelo amor
incondicional, e apoio em todos os momentos da
minha vida, obrigado simplesmente por existir,
meu anjo da guarda.

Agradecimentos

Este talvez seja um dos momentos mais marcantes, pois é neste ponto que paramos e lembramos da importância de cada pessoa na construção deste trabalho. Sou muito grato a todos que ajudaram de forma direta ou indireta, seja com palavra às quais servem de alimento para a alma, ou mesmo de forma concreta, pois ninguém se constrói sozinho. Por isso agradeço:

- Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Neves de Freitas, pela dedicação, confiança, amizade e pelas horas de discussão.
- Ao Prof. Dr. Rômulo S. Angélica, pela confiança, orientação, amizade e pelo acréscimo de conhecimento repassado.
- Ao Prof. Dr Thomas Scheller pelas discussões, orientação e pelo repasse de conhecimento sobre o análise de estrutura, indispensáveis neste trabalho.
- Ao Prof. Dr Emanuel Negrão, João Nazareno e Marlice Martelli pelos ensinamentos transmitidos.
- Aos alunos do laboratório de simulação da Engenharia química Carlos Alexandre Morreira, Simone Aranha, Herica Araujo e Wanderson Rodrigues pela receptividade e apoio.
- Ao curso de mestrado em engenharia química pela oportunidade, e a todos os professores que contribuíram adicionando conhecimento e principalmente pela receptividade com que fui acolhido.
- Ao Centro de Geociências pelas análises principalmente ao Laboratório de Difração de Raios X.
- Ao Museu Paraense Emilio Goeldi pelas análises química de adsorção.
- Aos amigos do curso Rogério Lemos, Edílson Magalhães, Paulo Adão Santos e Ana Áurea Maia.

“Única derrota da vida é a fuga diante das dificuldades o homem que morre lutando é um vencedor” Irmãs Paulinas

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: LOCALIZAÇÃO DAS JAZIDAS DE CAULIM DA AMAZÔNIA.....	25
FIGURA 2: DESTINO DAS EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS (DNPM; MINERAL COMMODITY SUMMARIES -2005)	26
FIGURA 3 : LAGOAS DE SEDIMENTAÇÃO (OSCAR CABRAL, REVISTA VEJA, 13 DE NOV. DE 1991)	28
FIGURA 4: AS UNIDADES SECUNDÁRIAS DE CONSTRUÇÃO (SECONDARY BUILDING UNIT- SBU) (LUZ, 1995).....	31
FIGURA 5: UNIDADE BÁSICA DE CONSTRUÇÃO PARA ALUMINOSILICATOS (LUZ, 1995).	33
FIGURA 6: ESTRUTURA DE VIGAMENTO DA ANALCINA (BRECK, 1974).....	37
FIGURA 7: TRAPEZOHEDRICA (TSCHERNICH, 1992).....	39
FIGURA 8: MORFOLOGIA TRAPEZOHEDRICA COM MUITOS CUBOS (TSCHERNICH, 1992).....	39
FIGURA 9: MORFOLOGIA CÚBICA DOMINANTE (TSCHERNICH, 1992)	40
FIGURA 10: TRAPEZOHEDRICA ENTALHADA (TSCHERNICH, 1992)	40
FIGURA 11: TRAPEZOHEDRICA DOMINANTE COM TRIOCTAHEDRON (TSCHERNICH, 1992)...	40
FIGURA 12: TRAPEZOHEDRICA COM CUBOS E OCTAHEDRICO (TSCHERNICH, 1992)	41
FIGURA 13: TRAPEZOHEDRICA COM RAROS OCTAEDROS (TSCHERNICH, 1992).....	41
FIGURA 14: TRAPEZOHEDRICA DODECAEDRO E CUBOS (TSCHERNICH, 1992).....	41

FIGURA 15: TRAPEZOHEDRICA DOMINANTE COM RAROS TRETRAHEXAHEDROS (TSCHERNICH, 1992).....	41
FIGURA 16: TRAPEZOHEDRICA COM MINÚSCULOS OCTAEDROS (TRIOCTAHEDRON) (TSCHERNICH, 1992)	41
FIGURA 17: TRAPEZOHEDRICA DODECAEDRO (TSCHERNICH, 1992).....	41
FIGURA 18: PORTA AMOSTRA UTILIZADO NO EQUIPAMENTO DE DIFRAÇÃO.	52
FIGURA 19: REATOR UTILIZADO NO PROCESSO DE SÍNTESE.....	56
FIGURA 20: FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE SÍNTESE DESENVOLVIDO NESTE TRABALHO	57
FIGURA 22: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA DE CAULINITA FIGURA 22A E DA METACAULINITA FIGURA 22B	67
FIGURA 23: MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA DO REJEITO DE CAULIM.....	68
FIGURA 24: ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO REJEITO DE CAULINITA	69
FIGURA 25: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DE ALGUMAS FONTES DE SÍLICA UTILIZADAS NESTE TRABALHO CRISTOBALITA, AEROSIL, SIOCLAY E DIATOMITO	71
FIGURA 26: ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO AEROSIL	72
FIGURA 27: ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DA CRISTOBALITA....	72
FIGURA 28: ANALISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA DO DIATOMITO	73
FIGURA 29: DRX DOS ENSAIOS PRELIMINARES PARA AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES PROPOSTAS	75
FIGURA 30: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MC-7,0-0,01Na	76

FIGURA 31: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MC-7,2-0,02Na	77
FIGURA 32: DRX COMPARATIVO ENTRE AS DIVERSAS COMPOSIÇÕES DOS ENSAIOS PRELIMINARES	78
FIGURA 33: INFLUÊNCIA DA DISPONIBILIDADE DE SÓDIO NA FORMAÇÃO DE ANALCINA AMOSTRA A=MC-D-7,2-0,075Na; B=MC-D-7,2-0,01Na; C=MC-D-7,2-0,02Na E D= MC-D-7,2-0,04Na	81
FIGURA 34: GRÁFICO COMPARATIVO DOS DRX PARA OS ENSAIOS DA VARIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SÓDIO NO MEIO REACIONAL	82
FIGURA 35: VARIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SÍLICA NO MEIO REACIONAL PARA AS AMOSTRAS A=MC-2,5-0,02Na; B= MC-4,0-0,02Na; C=MC-5,0-0,02Na E D=MC-6,0-0,02Na	84
FIGURA 36: MICROGRAFIAS DA AMOSTRA MC-2,5-0,02Na	85
FIGURA 37: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA VARIAÇÃO DO TEOR DE SILÍCIO NO MEIO REACIONAL NA QUAL SE PERMANECEU CONSTANTE A DISPONIBILIDADE DE SÓDIO EM 0,02 MOLES EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO.....	86
FIGURA 38: INFLUÊNCIA DO POTENCIAL HIDROGÊNIO IÔNICO NA FORMAÇÃO DA ANALCINA	87
FIGURA 39: DRX DOS PRODUTOS SINTETIZADOS COM AS DIFERENTES FONTES DE SÍLICA	90
FIGURA 40: MICROGRAFIAS DA ANALCINA SINTETIZADA COM FONTE SÍLICA O SILICATO DE SÓDIO (MC-7,2-0,02Na-SILICATO DE SÓDIO).....	91
FIGURA 41: MICROGRAFIAS DA SINTETIZADA REALIZADA COM FONTE DE AEROSIL (MC-7,2-0,02Na-AEROSIL)	92
FIGURA 42: MICROGRAFIAS DA SÍNTESE QUE TEVE COMO FONTE DE SÍLICA GEL (MC-7,2-0,02Na-SÍLICA GEL)	93

FIGURA 43: INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AUTOCLAVAGEM NA FORMAÇÃO DA ANALCINA.....	94
FIGURA 44: : ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA DA ANALCINA.....	96
FIGURA 45: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ANALCINA A TEMPERATURA AMBIENTE E CALCINADAS 200°C, 400°C, 600°C, 800°C E 1000°C POR UM PERÍODO CONSTANTE DE 2 HORAS	96
FIGURA 46: MICROGRAFIA DA ANALCINA CALCINADA Á 200°C	97
FIGURA 47: GRÁFICO COMPARATIVO COM AUMENTO DE ZOOM DA ANALCINA E DAS AMOSTRAS CALCINADAS A 400° E 600°C	98
FIGURA 48: MICROGRAFIA DA ANALCINA CALCINADA Á 400°C	98
FIGURA 49: MICROGRAFIA DA ANALCINA CALCINADA Á 400°C	99
FIGURA 50: DIFERENÇAS ENTRE O DIFRATOGRAMAS, CALCULADO E OBSERVADO PARA ANALCINA ISOMÉTRICA E TETRAGONAL.....	101
FIGURA 51: DIFERENÇAS ENTRE O DIFRATOGRAMAS, CALCULADO E OBSERVADO PARA ANALCINA-600 ISOMÉTRICA.....	102
FIGURA 52: MICROGRAFIA DA AMOSTRA E ESPETROS DE FLORESCÊNCIA DA ANALCINA.....	103
FIGURA 53: MICROGRAFIA DA AMOSTRA E ESPETROS DE FLORESCÊNCIA DA ANALCINA-600	104
FIGURA 54: ESQUEMA DA ESTRUTURA CRISTALINA DA ANALCINA EXPOSTA EM A E DA ANALCINA CALCINADA A 600°C EXPOSTA EM B.....	105
FIGURA 55: MICROGRAFIA DA ANALCINA CALCINADA Á 800°C	106
FIGURA 56: MICROGRAFIA DA ANALCINA CALCINADA Á 1000°C	107

FIGURA 57: CURVA DE DESSORÇÃO DE SÓDIO EM ANALCINA.....	108
FIGURA 58: ESPECTRO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO DA ZEÓLITA ANALCINA (A) Na^+ -ANA, H^+ -ANA (GONDIN, 2005)	109
FIGURA 59: CONFRONTOS DOS DRX DA ANALCINA APÓS TRATAMENTO ÁCIDO	110
FIGURA 60: CURVA DE DESSORÇÃO DE SÓDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO	113
FIGURA 61: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2} EM COMPARAÇÃO COM OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA ANALCINA	115
FIGURA 62: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2}	116
FIGURA 63: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2} EM CONFRONTO COM OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA ANALCINA-600	118
FIGURA 64: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2} EM CONFRONTO COM OS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA ANALCINA-600	119
FIGURA 65: : ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2}	120
FIGURA 66: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2} QUE MOSTRAM A SELETIVIDADE DA ANALCINA.....	122
FIGURA 67: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} E Cd^{+2} QUE MOSTRAM A SELETIVIDADE DA ANALCINA-600	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRODUÇÃO MUNDIAL DE CAULIM.....	24
TABELA 2: CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS SEGUNDO BRECK	32
TABELA 3: CLASSIFICAÇÃO IUPAC DAS ZEÓLITAS	34
TABELA 4: CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE ANALCINA	42
TABELA 5: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PRELIMINARES.....	59
TABELA 6: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PARA SER VERIFICADA A INFLUÊNCIA DA DISPONIBILIDADE DE SÓDIO NO MEIO REACIONAL	59
TABELA 7: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PARA SER VERIFICADA A INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO SILÍCIO/ALUMÍNIO NO MEIO REACIONAL	60
TABELA 8: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PARA SER VERIFICADA A INFLUÊNCIA DO PH NO MEIO REACIONAL.....	61
TABELA 9: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PARA SER VERIFICADA A INFLUÊNCIA DO TIPO DE FONTE DE SÍLICA SOBRE O PROCESSO DE SÍNTESE.....	61
TABELA 10: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS PARA SER VERIFICADA A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE AUTOCLAVAGEM SOBRE O PROCESSO DE SÍNTESE	62
TABELA 11: ANÁLISE QUÍMICA DO REJEITO DE CAULINITA.....	69
TABELA 12: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS INICIAIS	74
TABELA 13: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SÓDIO	80
TABELA 14: DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS COM VARIAÇÃO DA DISPONIBILIDADE DE SÓDIO	83
TABELA 15: DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS PARA VARIAÇÃO DA NATUREZA DA FONTE DE SÍLICA	88
TABELA 16: PERDA AO FOGO DA ANALCINA (PF).....	95
TABELA 17: PARÂMETRO ESTIMADOS PELO MÉTODO DE RIETVELD.....	100
TABELA 18: PRINCIPAIS ELEMENTOS CONSTITUINTES DA ANALCINA GERADAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	104
TABELA 19: PRINCIPAIS ELEMENTOS CONSTITUINTES DA ANALCINA-600 GERADAS PELA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	105
TABELA 20: TAXA DE DESSORÇÃO VIA ÍONS DE H ⁺	108
TABELA 21: DESSORÇÃO DE SÓDIO GERADAS PELO ÍONS DE H ⁺	112

TABELA 22: PARÂMETROS GERADOS ATRAVÉS DO AJUSTE MATEMÁTICO AO MODELO DE EQUAÇÃO DE LANGUIR E EQUAÇÃO DE FREUNDLICH	114
TABELA 23: PARÂMETROS GERADOS ATRAVÉS DO AJUSTE MATEMÁTICO AO MODELO DE EQUAÇÃO DE LANGUIR E EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.....	117
TABELA 24: PARÂMETROS GERADOS ATRAVÉS DO AJUSTE MATEMÁTICO AO MODELO DE EQUAÇÃO DE LANGUIR E EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.....	121
TABELA 25: PARÂMETROS GERADOS ATRAVÉS DO AJUSTE MATEMÁTICO AO MODELO DE EQUAÇÃO DE LANGUIR E EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS

BETEX- Benzeno, tolueno e xileno

K_F - Constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente

CADAM- Caulim da Amazônia S/A

Ce- Concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/l solução)

C- Concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/l solução)

$C_{Na}(t)$ - Função da concentração de sódio com dependência do tempo (mg/L)

DNPM- Departamento Nacional de produção Mineral

IRCC- Imerys Rio Capim Caulim S/A

m_{Na} - Massa de sódio deslocada do adsorvente para a solução (mg)

$M_{Analcina}$ - Massa de analcina (g)

n- Constante que indica a extensão da adsorção

K' - constante de equilíbrio

t- Tempo em minutos

r_{Na} - Taxa de dessorção de sódio em função do tempo

PPSA- Pará Pigmentos S/A

q_d - Dessorção

q_m - Massa do adsorbato para completar a monocamada (mg adsorbato/g adsorvente)

q- Massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente);

RBC- Resíduo do beneficiamento do caulim

ROM-1- Produto da mina

RESUMO

Neste trabalho foi utilizado rejeito de caulim da região do Ipixuna-PA, com objetivo de sintetizar zeólita tipo analcina na forma sódica como fase cristalina predominante, através do processo hidrotérmico. O rejeito foi submetido à calcinação por 4 horas a 700°C, para conversão em metacaulinita. A partir desta metacaulinita foi preparada uma mistura reacional contendo diatomito e hidróxido de sódio, que foi levada à autoclave a uma temperatura de 215°C por 24 horas. Diversas variáveis do processo de síntese foram investigadas, entre elas destacam-se: disponibilidade de sódio, proporção de silício, natureza da fonte de sílica, pH na mistura reacional e tempo de autoclavagem. Isso com o intuito de se determinar quais as alterações que os produtos reacionais sofrem com tais modificações, definindo desta forma a condição ideal de síntese da analcina. Foram avaliadas também algumas propriedades importantes do adsorvente, tais como: estabilidade térmica, onde foi aplicado o método de Rietveld para identificar as modificações na estrutura cristalina; estabilidade em presença ácida; cinética de dessorção gerada pelo íon hidrogênio; comportamento das isotermas de adsorção de cobre, cádmio, zinco e níquel bem como avaliar a seletividade de tais cátions no adsorvente. A síntese de analcina mostrou-se possível usando rejeito de caulim. Quando analcina foi calcinada a 400°C foi observado deslocamento nos planos (h,k,l) e manteve-se constante até 600°C, gerado pela saída de oxigênio da posição 1/8 da analcina, isso gera uma diminuição na célula unitária provocando uma diminuição nos canais e sítios ativos da zeólita o que afetou a capacidade de adsorção.

ABSTRACT

In this work from kaolin processing industries from Ipixuna-PA were used in order to synthesize analcime derived zeolite as predominant crystalline phase through the hydrothermal process. The sample was converted into metakaolinite by calcinations at 700°C during 4 hours. From sample this metakaolinite a reacting mixture consisting of diatomite and sodium hydroxide was prepared. In order to determine of ideal conditions for analcime synthesis, a number of process variables were measured such as sodium availability, silicon ratio, nature of the silica source, pH of the reacting mixture, and auto clave residence time. Some important properties of the adsorbent were measured as well, such as thermal stability in the presence of acids hydrogen desorption kinetics, the trends of the adsorption isotherms as such as selectivity for copper, cadmium, zinc and nickel ions. Analcime synthesis from kaolin processing wastes was feasible. A displacement in the (h, k, l) planes was observed at 400 °C and was maintained up to 600°C, caused by the withdrawal of oxygen in positions 1/8 in analcime, shrinking the unit cell and in active channels and sites of zeolite, affecting its adsorption capacity.

SUMARIO

1.0- INTRODUÇÃO	20
2.0- OBJETIVOS	22
3.0- REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1- CAULIM.....	23
3.1.1- O Caulim e o Mercado Internacional	23
3.1.2- Produção de Caulim na Região Amazônica.....	24
3.1.3- A Problemática do Caulim.....	27
3.2- ZEOLITAS.....	29
3.2.1- Um Breve Histórico	29
3.2.2- Composição Química.....	30
3.2.3- Estrutura	30
3.2.4- Síntese de Zeólitas.....	34
3.3- ANALCINA.....	36
3.3.1- Ocorrência Natural	36
3.3.2- Estrutura	37
3.3.3- Morfologia.....	39
3.3.4- Síntese	42
3.4- APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DAS ZEÓLITAS.....	43
3.4.1- Enchimento ou Carga.....	44
3.4.2- Material de Construção Civil	44
3.4.3- Agricultura	45
3.4.4- Criação de Peixes	45
3.4.5- Controle da Poluição	46
3.4.6- Meio ambiente e na conservação de recursos energéticos	47
3.4.7- Indústria de Detergentes.....	48
3.5- FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	48
3.6- MÉTODO RIETVELD	51
4.0- MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1- TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	52
4.1.1- Difração de Raios X.....	52
4.1.2- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	54
4.1.3- Análise Térmica Diferencial ATD e Termogravimétrica TG.....	54
4.1.4- Determinação da Composição Química dos Reagentes.....	54
4.1.5- Análise Química da Adsorção e Dessorção	55
4.2- ORIGEM, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES	55

4.3- PREPARAÇÃO DA MISTURA REACIONAL	56
4.4- VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SÍNTESE	58
4.4.1- Ensaios Preliminares	58
4.4.2- Disponibilidade de Sódio	59
4.4.3- Teor de Sílica	60
4.4.4- Influência do pH.....	60
4.4.5- Natureza da Fonte de Sílica.....	61
4.4.6- Tempo de Autoclavagem.	61
4.5- PROPRIEDADES DO ADSORVENTE.....	62
4.5.1- Estabilidade Térmica.....	64
4.5.2- Estabilidade em Presença de Ácido.	64
4.5.3- Dessorção Ácida.....	65
4.5.6- Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio e Níquel	65
5.0- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	67
5.1- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.....	67
5.1.1- Rejeito de Caulim.....	67
5.1.2- Formas de sílica.....	70
5.2- DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE SÍNTESE.....	73
5.2.1- Ensaios Preliminares	73
5.2.2- Influência da Disponibilidade de Sódio no Meio Reacional.....	80
5.2.3- Influência do Teor de Sílica no Meio Reacional.....	83
5.2.4- Influência do pH.....	87
5.2.5- Influência da Natureza da Fonte de Sílica na Formação de Analcina.....	88
5.2.6- Influência do Tempo de Autoclavagem na Formação de Analcina	94
5.3- CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ADSORVENTE	95
5.3.1- Transformações Térmicas	95
5.3.2- Estabilidade em presença ácida.....	107
5.3.3- Cinética de Dessorção de Sódio Gerada pelo íon H ⁺	111
5.3.4- Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio e Níquel	114
5.3.5- Seletividade da Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio	121
6.0- CONCLUSÕES.....	124
7.0- REFERÊNCIAS	126

1.0- INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, iniciou-se uma mudança no paradigma que trata das questões ambientais. O meio ambiente deixa de ser visto, simplesmente, como mais um custo ambiental e começa a ser encarado como mais uma oportunidade de negócio. Neste novo cenário, certos personagens destacam-se, dentre eles: O desenvolvimento sustentável, as regulamentações ambientais internacionais (Serie ISO) e a própria legislação ambiental.

Os danos ao meio ambiente originados com a produção de minérios têm sido alvo de discussão entre ambientalistas e produtores industriais. Em certas indústrias, a falta de compromisso com o meio ambiente pode provocar sérios danos ambientais, muitos de certo irreversíveis.

O rejeito do beneficiamento caulim torna-se um problema ambiental, não pelo que se refere a toxicidade, já que é formado praticamente de caulinitica, entretanto, o extenso volume gerado. Tal resíduo, mesmo não sendo tóxico, deve ser proporcionado uma destinação final adequada, o que de certo gera um custo ao empreendimento.

O rejeito de caulim possui em sua composição, baixíssimas concentrações de quartzo e anatásio, devido a isso se torna uma excelente matéria prima para a produção de uma metacaulinita com alto grau de pureza. As reservas de caulim natural possuem quantidades significativas de quartzo, o que diminui o grau de pureza da metacaulinita formada, proporcionando com isso uma diminuição na reatividade do material, já que parte dele é formado por quartzo (SiO_2) e anatásio (TiO_2).

Uma proposta parcial de solução é o uso do rejeito de caulim na produção de zeólitas sintéticas. Devido às proporções de alumínio e silício torna-se uma excelente matéria prima para a formação deste produto. Zeólitas são aluminosilicatos hidratados com uma estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva (LUZ, 1999).

As principais diferenças das zeólitas para os adsorventes tradicionais são constituídas por três fatores básicos: adsorção seletiva de pequenas moléculas; alta capacidade de adsorção e ainda afinidade a compostos orgânicos insaturados e moléculas polares. Além disso, as zeólitas sintéticas apresentam poucas impurezas e um grande valor agregado apresentando usos em diversas áreas destacando-se o seu uso em adsorventes para purificação de gases, aplicações na indústria petroquímica, troca iônica em detergentes e na síntese de produtos orgânicos em geral.

Devido a sua estrutura, as zeólitas apresentam algumas propriedades importantes, entre elas: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; poros de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores.

2.0- OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção da zeólita tipo analcina de sódio como única fase cristalina ou a mais pura possível, através de síntese hidrotérmica utilizando rejeito de caulim.

Determinar quais as condições ideais de síntese de processo, através do estudo das variáveis: tempo de reação, natureza da fonte complementar de sílica, razão silício/alumínio e disponibilidade de sódio em relação à estrutura cristalina, morfologia e capacidade de adsorção do material sintetizado. Ainda são objetivos deste trabalho:

- Avaliar a estabilidade térmica da analcina
- Cinética de dessorção ácida
- Estabilidade em presença ácida
- Capacidade de adsorção de cobre, zinco, cádmio e níquel
- Avaliar a seletividade de adsorção de cobre, zinco, cádmio e níquel.

3.0- REVISÃO DA LITERATURA

3.1- CAULIM

3.1.1- O Caulim e o Mercado Internacional

O caulim é um mineral amplamente utilizado por diversos setores industriais, cabendo destacar o de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”) (BARATA E DAL MOLIN, 2002).

Depósitos de caulim de interesse econômico apresentam ampla distribuição geográfica, classificando-se em dois tipos, conforme sua origem. Os caulins primários são produtos de alteração hidrotermal ou intempérica de rochas cristalinas, com grande quantidade de feldspatos em sua composição. Os secundários ocorrem a partir da erosão e deposição dos depósitos primários em grandes bacias, podendo ocorrer processos de enriquecimento pós-deposição (BRASIL, 2005).

O caulim secundário destaca-se pelo tamanho e qualidade sendo encontrado com abundância no Brasil e também nos Estados Unidos. Estes caulins são destinados principalmente pra cobertura industrial de papel, considerado um dos usos nobre do caulim. Somente a região norte detém cerca de 97 % das reservas brasileiras, distribuídas nos estados do Pará, Amapá e Amazonas (BRASIL, 2005).

A Tabela 1 mostra a produção mundial dos principais fornecedores de caulim no mundo. Embora estes dados sejam bastante imprecisos e incompletos, que de certa forma denunciam um mercado externo concentrado e extremamente competitivo. Seis países, Estados Unidos, Comunidade dos Estados Independentes, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 61,8% do total produzido, todos mantendo produções anuais acima de 2 milhões de toneladas. Outros produtores, com importância regional, são Alemanha, México, Turquia e Ucrânia, entre outros (KULAIF, 2005).

Tabela 1: Produção mundial de caulim

DISCRIMINAÇÃO	PRODUÇÃO (10 ³ t)			
	PAÍSES	2003 ^r	2004 ^p	(%)
Brasil		2.081	2.198	5,4
Estados Unidos ⁽²⁾		7.680	8.780	21,5
Reino Unido ⁽²⁾		2.400	2.000	4,9
República Tcheca ⁽³⁾		4.000	4.100	10,0
Alemanha ⁽²⁾		1.800	1.800	4,4
Coréia do Sul ⁽³⁾		2.500	2.500	6,1
*CEI ⁽³⁾		5.620	5.700	13,9
México		800	800	1,9
Turquia		400	400	0,9
Grécia ⁽³⁾		60	60	0,1
Itália		10	10	0,0
Outros Países		17.749	12.652	30,1
TOTAL		45.100	41.000	100,0

Fonte: Modificada de DNPM; Mineral Commodity Summaries -2005

3.1.2- Produção de Caulim na Região Amazônica

No Brasil, existem reservas de caulim secundário, que se destacam tanto pelo seu tamanho, quanto pela qualidade. A Figura 1 mostra a localização das jazidas de caulim da Amazônia.

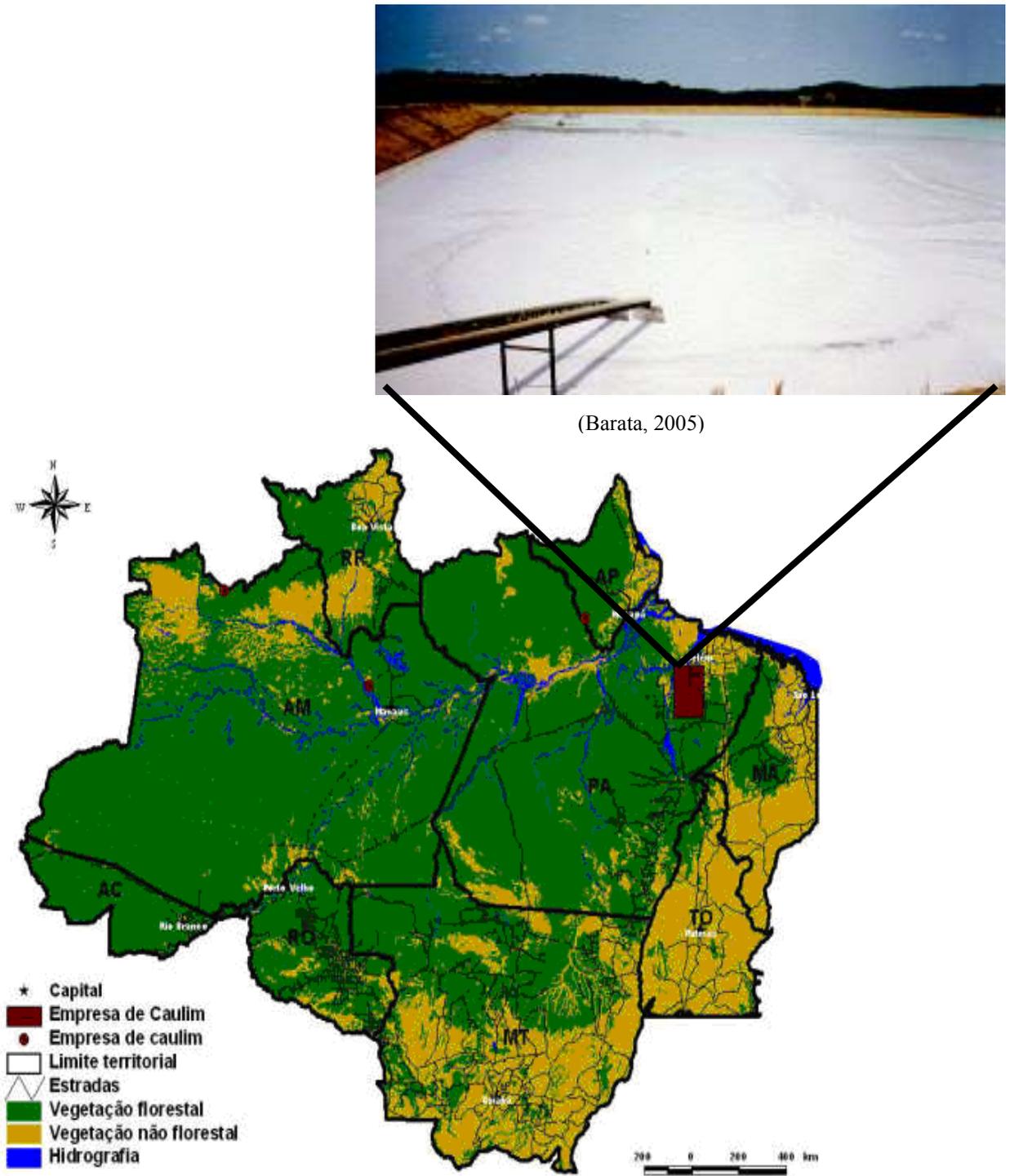


Figura 1: Localização das jazidas de Caulim da Amazônia

A produção mineral é, indubitavelmente, a principal atividade econômica do Estado do Pará, tanto que o Banco Mundial qualificou sua economia como essencialmente mineira (SILVA *et al.*, 1996).

A produção de caulim beneficiado cresceu em 5,6% de 2003 para 2004, segundo dados fornecidos ao Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM), pelas empresas que exploram tal recurso. O que gerou um aumento de 2,081 milhões para 2,198 milhões de toneladas.

Em 2004, a Imerys Rio Capim Caulim S/A (IRCC), Cadam S/A e a Pará Pigmentos S/A (PPSA) registraram um crescimento na produção. Estas três empresas têm suas produções voltadas para o caulim tipo “coating”, usado na cobertura de papel, considerado um dos usos nobres para o caulim (BRASIL, 2005).

Este crescimento foi impulsionado pelo alargamento das suas fatias no mercado internacional. Um fator importante merece destaque entre estas empresas foi o investimento em P&D por parte da empresa PPSA, o que resultou no desenvolvimento de novos produtos.

No ano de 2000 estas empresas já eram responsáveis por 77% da produção nacional de caulim beneficiado e por 93% das exportações (BRASIL, 2005).

As exportações brasileiras de caulim beneficiado foram, em 2004, 16% maiores do que em 2003, mas que, por terem apresentado um preço médio ligeiramente inferior, resultaram em um aumento de 12% na receita obtida. O declínio de preços denota a alta competitividade instalada no mercado internacional dos produtos, com disputa por aumentos de fatias de mercado por parte de empresas com importante presença no mercado internacional (KULAIF, 2005).

A Figura 2 ilustra o destino das exportações brasileiras. A Bélgica com importações de cerca de 26% da exportação do caulim brasileiro mostra-se como principal consumidor do produto brasileiro.



Figura 2: Destino das exportações brasileiras (DNPM; Mineral Commodity Summaries -2005)

3.1.3- A Problemática do Caulim

As inúmeras indústrias instaladas no estado, sejam de beneficiamento ou de transformação, em razão do elevado volume de produção, é responsável pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente. Essa prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora do resíduo, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria prima pelas indústrias cerâmica, de cimento, de gesso e para a fabricação de insumos destinados à construção civil (BARATA E DAL MOLIN, 2002).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão expressivo diante da extração do ROM-1 (Produto da mina), cerca de 8%. Entretanto, o segundo resíduo, procedente das etapas da centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema. Contudo, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico. Todavia, sua deposição se torna onerosa porque é realizada em lagoas de sedimentação que requerem obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções (BARATA E DAL MOLIN *et al.*, 2002). A Figura 3 mostra uma vista área das lagoas de sedimentação, localizadas as margens do rio Jarí-PA.



Figura 3 : Lagoas de Sedimentação (Oscar Cabral, Revista Veja, 13 de nov. de 1991)

Segundo o anuário brasileiro de 2005, no estado do Pará foram beneficiados 1.301.515 toneladas de caulim pelas três empresas até o ano de 2004.

O que diferencia o resíduo do beneficiamento do caulim (RBC) dos depósitos naturais de argila caulínica são que, enquanto os depósitos naturais podem possuir quantidades elevadas de quartzo, o que reduz o grau de pureza desse mineral; o RBC depositado nas lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento (etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulínica). Em outras palavras, os processos industriais de beneficiamento que proporciona características especiais ao caulim, para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel acabaram também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de com grande grau de pureza.

Devido as suas características, os resíduos caulins tornam-se um mercado atrativo para reciclagem secundária de resíduos, seus componentes não necessitam de grandes sofisticações técnicas.

Um exemplo de resíduo disponível na região amazônica, que pelas suas características físicas, químicas e mineralógicas poderia vir a ser utilizado com sucesso não só pela construção civil, mas também na indústria de refratários e de cerâmica avançada é o proveniente do processo de beneficiamento do caulim destinado à cobertura de papel (BARATA, 1998; FLORES, 2000).

3.2- ZEOLITAS

3.2.1- Um Breve Histórico

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (LUZ, 1995).

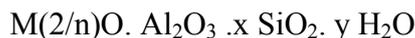
Por definição zeólitas são alumino silicatos hidratados cristalinos com poros e canais bem definidos, tornando-se diferentes dos adsorventes tradicionais principalmente pela adsorção seletiva e pela alta capacidade de adsorção.

Valido ainda comentar que a definição clássica do termo zeólitas compreende somente aluminosilicatos cristalinos hidratados de estruturas abertas, constituídas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio, com isso somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, o uso desse termo é estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos, tais como o PO_4 , GaO_4 etc. formando uma outra subclasse de zeólita, que tem como características poros volumosos quando comparados com as zeólitas de alumínio e silício, surgindo desta forma as zeólitas mesoporosas sendo capazes de adsorverem moléculas ainda maiores como: benzeno, tolueno e xileno (BETEX). Embora existam aluminosilicatos hidratados classificados como mesoporosas entre as quais podemos citar MC-41.

3.2.2- Composição Química

Em zeólitas, os centros dos tetraedros de TO_4 são ocupados por átomos de silício e de alumínio numa razão Si/Al que pode variar de 1 : 1 até ∞ : 1, de acordo com a regra de Löwenstein.

De modo geral, as zeólitas podem ser expressas pela seguinte fórmula geral:



Onde:

M é um cátion, na maioria das vezes de um metal alcalino ou alcalino terroso, o que não descarta a possibilidade de outros íons, com o amônio (NH_4^{+1}) e “n” é a valência do cátion.

3.2.3- Estrutura

Os tetraedros principais são formados por um átomo denominado “T” cercado de quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices. Arranjos tridimensionais variados das unidades básicas de construção resultam nas superestruturas contendo os canais de dimensões moleculares que caracterizam as peneiras moleculares. O sistema poroso pode ser uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto, menor a possibilidade de bloqueio dos canais.

A construção estrutural das zeólitas parte de unidades primárias as quais tem em sua configuração o átomo central o silício ou alumínio formando tetraedros. As unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit- SBU) contêm até 16 átomos em tetraedro, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a Figura 4 (BRECK, 1974 & LUZ, 1995).

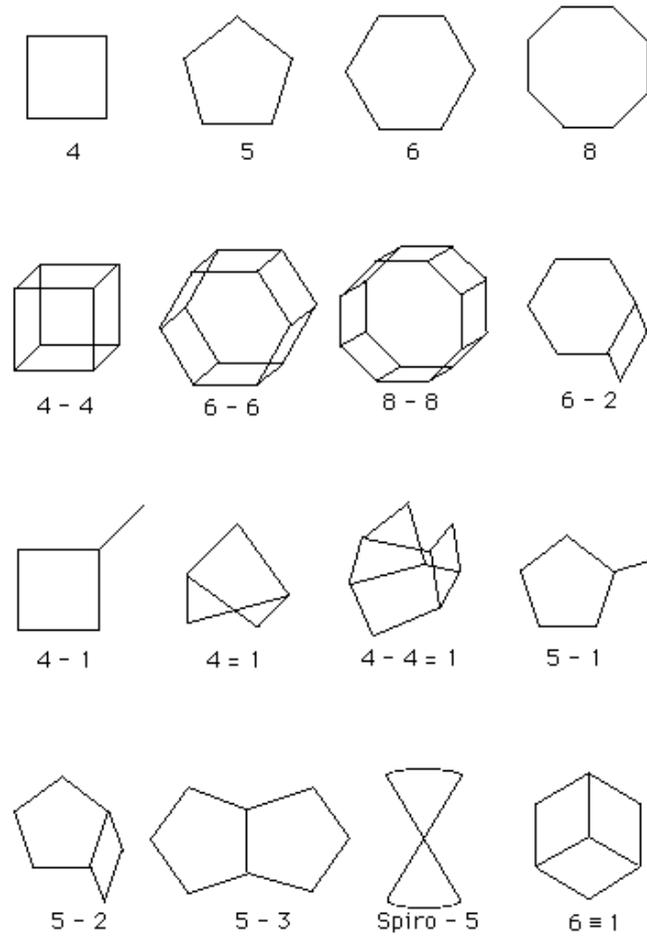


Figura 4: As unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit- SBU) (Luz, 1995)

Baseado na topologia da estrutural, Breck (1974) classificou as zeólitas em sete grupos, segundo a Tabela 2.

Tabela 2: Classificação das zeólitas segundo Breck

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcina, phillipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	Complexa 4 - 1 T_5O_{10}	natrolita, thomsonita
6	Complexa 5 - 1 T_8O_{16}	mordenita, epistilbita
7	Complexa 4 - 4 - 1 $T_{10}O_{20}$	heulandita, stilbita

Fonte: Luz, 1995

As zeólitas estruturalmente são polímeros cristalinos formados por arranjos tridimensionais de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si pelos vértices onde estão situados os átomos de oxigênio formando desta forma subunidades, para então gerarem unidades constituídas por blocos idênticos chamados de malhas elementares. Esta seqüência de formação das unidades é ilustrada na Figura 5.

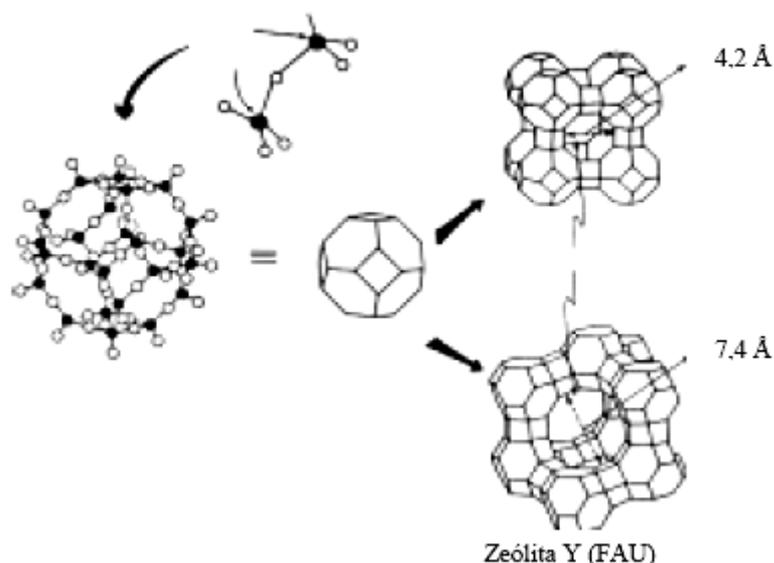


Figura 5: Unidade básica de construção para aluminosilicatos (Luz, 1995).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 3. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas.

Tabela 3: Classificação IUPAC das zeólitas

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

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

Fonte: Luz, 1995

3.2.4- Síntese de Zeólitas

Na síntese de zeólitas, diversas variáveis termodinâmicas são importantes a serem controladas: Temperatura, pressão e composição dos reagentes. Contudo, nessas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, só o controle das variáveis não determina os produtos a serem obtidos. Quanto a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, a fase menos estável cristaliza primeiro, para então se transformar nas outras fases mais estáveis. (Regra de Ostwald das transformações sucessivas). Outros fatores não termodinâmicos tais como, tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “templates” (Cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influem decisivamente na síntese de zeólitas. A fase intermediária

de pré-nucleação, onde os núcleos de várias espécies podem se formar ou desaparecer sem tornar viável o crescimento cristalino é de importância decisiva, pois essas flutuações podem determinar em alguns casos, o aparecimento de mais uma espécie de germe em seus pontos críticos de crescimento e conseqüentemente a cristalização de mais de uma espécie de zeólita (BARRER, 1982).

As fontes para os reagentes das sínteses hidrotermais são as mais variáveis possíveis. Barrer, utilizou nas sínteses soluções de silicatos e aluminatos. Sois géis de sílica também são muito empregados como fonte de sílica (RODRIGUES, 1984).

Algumas condições de síntese de zeólitas, geralmente usadas foram sugeridas por Breck (Breck, 1974), são apresentadas a seguir:

- Materiais de partida bastante reativos, como géis recentemente precipitados, ou sólidos amorfos;
- pH reativamente alto, resultante da introdução de uma base forte;
- Condições hidrotérmica de baixas temperatura e pressão de vapor saturado;
- Alto grau de saturação dos componentes do gel, principalmente para a nucleação de um grande número de cristais.

Os primeiros estudos de síntese de zeólitas no Brasil foram realizados por Pucci e Souza Santos. Duas zeólitas de sódio foram sintetizadas a partir de caulínica e de metacaulinita e de aluminato com características físicas diferentes. De 1978 a 1979 no convênio IPT-EPUSP foi retomado o estudo da síntese de zeólitas X e Y em escala de laboratório, visando seu emprego como armazenadora de gás natural (RODRIGUES, 1984).

3.3- ANALCINA

Analcina é um material cristalino poroso, com razão de Si/Al variando de aproximadamente 1,95 a 2,93. A analcina também é conhecida como analcidite, analcima, analcite, analzim, cubicite, cubic zeolite, cuboite, doranite, eudnophite, kubizite, pikranalcim, kuboite e zeólita dura.

Sua célula unitária contém a seguinte formulação química $\text{Na}_{16}[(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]16\text{H}_2\text{O}$, também pode ser expressa pela seguinte fórmula em termos de óxido $\text{NaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$, em sua estrutura pode haver de quatorze a dezoito moléculas de água.

Esta zeólita tem diâmetro cinético de 2,6 Å e como maior molécula adsorvida a amônia (BRECK, 1974).

3.3.1- Ocorrência Natural

Cinco tipos de zeólitas ocorrem de forma muito comum nas rochas sedimentares: analcina, clinoptilita, heulandite, laumontite e phillipsita (SAND, MUNPTON, 1978).

Em 1801 Haüy reportou a ocorrência de zeólita analcina em três regiões. A Ilha de Sicily próximo a Catania, Sicily e na Itália primeira localidade onde foi divulgada a ocorrência desta zeólita. A analcina desta localidade foi descrita como "Zeólita Dura" por Dolomieu. Outras localidades foram citadas por Haüy, que são Monte Etna, Sicily, Itália e Dumbarton, Scotlan, Kinsdom Unido.

3.3.2- Estrutura

A analcina é uma zeólita encontrada com grande frequência na natureza. E sua síntese tem sido desenvolvida e citada a várias décadas. A estrutura cristalina de analcina foi uma das primeiras a serem determinadas. Os minerais zeolíticos analcina, wairakite, viseite e kehoeite têm basicamente a mesma estrutura de construção interna. Apesar de recentes tentativas de se determinarem detalhes da estrutura tais como: distribuição dos seus cátions, posição de suas águas, ainda não são bem conhecidas (BRECK, 1974).

A estrutura interna de construção da analcina é complexa, e sua visualização simples torna-se difícil. Um modelo da sua estrutura interna é ilustrado na Figura 6 indicando esta complexidade. Em analcina hidratadas, os íons de sódio estão coordenados em octaedros distorcidos com quatro oxigênios em seu esqueleto e duas moléculas de água. A água contida na analcina varia linearmente com o teor de sílica. Com o aumento do conteúdo de sílica, a população de cátions decresce e existe também um aumento na concorrência de moléculas de água (BRECK, 1974).

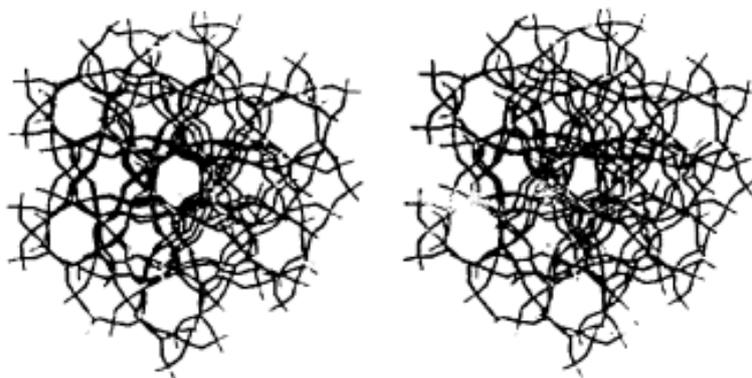


Figura 6: Estrutura de Vigamento da Analcina (Breck, 1974)

O íon sódio pode ser substituído por outros metais alcalino tais como o lítio e potássio; ou também o íon amônio e prata, e ainda podem ser coordenados por alcalinos terrosos, ou seja, elementos bivalentes tais como o cálcio e magnésio em altas temperaturas de 225°C. Se os íons são grandes, eles ocupam a posição da água. Se a substituição total de potássio é alcançada, a zeólita resultante não apresenta água intracristalina. Por exemplo, substituir o íon sódio em analcina por potássio ou céσιο, removem-se as moléculas de água devido à ocupação de água nos sítios por um íon de um metal alcalino; o grau de hidratação então varia com a troca do íon (BRECK, 1974).

A analcina pode ter variação nos seus cátions isso gera uma ordem/desordem nos átomos de silício-alumínio da estrutura, o que torna difícil a classificação em um único sistema cristalino. Uma série completa entre analcina e wairakite (analcina com cátion cálcio) e entre analcina e pollucite (analcina com cátion céσιο) são bem estáveis, entretanto são classificadas em diferentes sistemas cristalinos.

No passado a analcina tinha sido classificada no sistema cristalino isométrico cúbico, entretanto, hoje se sabe que isso só ocorre quando ela possui em sua estrutura até 50% de sódio, entretanto variações da composição modificam o sistema cristalino, podendo ser monoclinico, tetragonal, ortorômbinico e triclinico. Com isso podem ser enquadradas como nos seguintes grupos espaciais: Ia3d, I4,/acd, Ibca, I2/a. Com eixos cristalográficos $a=13,72-13,73$ A; $b=13,71-13,73$ A com $\text{Beta}= 90^\circ-90.5^\circ$; $c=13,69-13,74$ A.

A analcina de potássio sintética foi reportada, nesta o íon potássio tem que ocupar a posição normal dos cátions. A variedade de analcina rica em cálcio, quando desidratada, pode ser usada para absorverem moléculas de metano e etano em temperaturas ambiente (BRECK,1974).

3.3.3- Morfologia

A forma mais comum dos cristais de analcina é trapezohedrica $\{211\}$ (= icositetraedrica = leucitohedrica = trisoctahedrica) Figura 7.

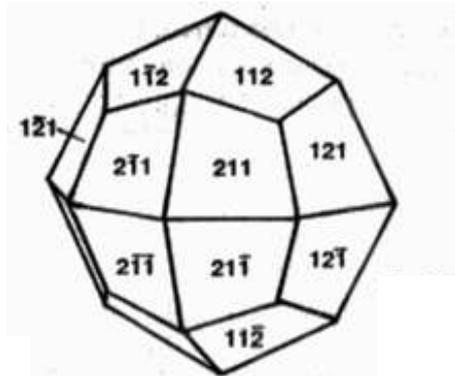


Figura 7: Trapezohedrica (Tschernich, 1992)

Diversas outras formas dos cristais também são possíveis: com pequenos cubos de faces $\{100\}$ são comumente encontrados e recebe a denominação de trapezohedrica com muitos cubos, ver Figura 8.

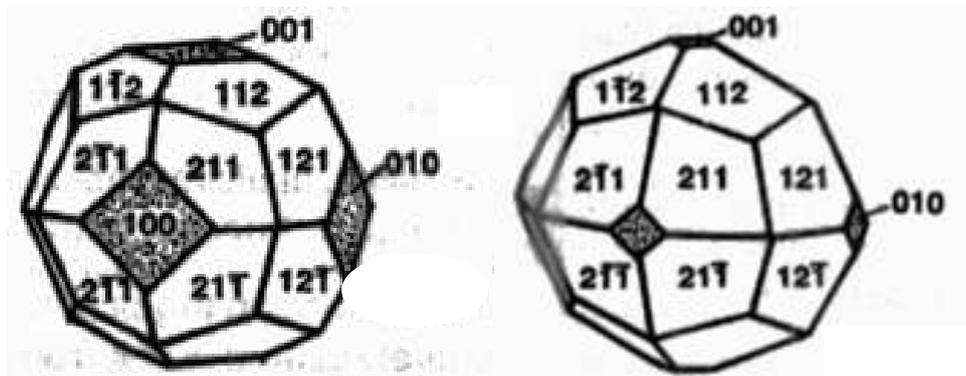


Figura 8: Morfologia Trapezoedrica com muitos cubos (Tschernich, 1992)

A analcina raramente apresenta morfologia com cubo dominante, jogos pequenos triangular $\{211\}$ faces nos cantos Figura 9. A forma cúbica da analcina parece ser muito rara, embora velhas publicações mostrem um cubo primitivo hipotético.

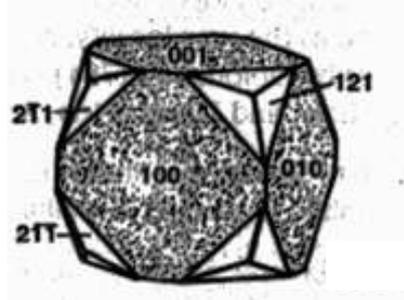


Figura 9: Morfologia cúbica dominante (Tschernich, 1992)

De forma geral todas as outras formas morfológicas que os cristais de analcina podem apresentar são muito raras. A forma Trapezohedrica entalhada é gerada devido a crescimento externo secundário múltiplo complexo em único cristal ilustrado na Figura 10.

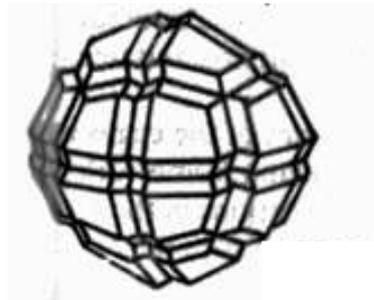


Figura 10: Trapezohedrica entalhada (Tschernich, 1992)

Muitas outras formas são difíceis de serem identificadas, pois possuem detalhes pequenos quase que imperceptíveis os quais são ilustrados nas Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17.

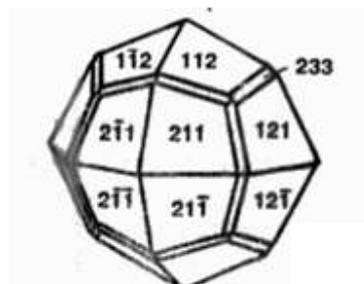


Figura 11: Trapezohedrica Dominante com Trioctahedron (Tschernich, 1992)

3.3.4- Síntese

A síntese do material zeolítico com composição correspondente a da analcina foi muito estudada como mostra a Tabela 4 citadas por Barrer.

Tabela 4: Condições de síntese de analcina

Ano	Método hidrotérmica	Investigador
1880	Silicato de sódio e alumina á 180°C	A. de Schulten
1882	Silicato de sódio, Aluminato de sódio a 180°C	A. de Schulten
1883	Sílica, hidróxido de sódio, Alumina 400°C	Friedel, E. Sarasin
1885	Através da conversão de chabazita 200°C	J. Lemberg
1887	Caulim, silicato de sódio, 200-220°C	J. Lemberg
1890	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e H ₂ O, 100-200°C	C. Doelter
1906	Nefelina, Na ₂ CO, H ₂ O, 200°C	C. Doelter
1916	Adularia, NaAlO ₂ , SiO ₂ , 300°C	E.A. Stephenson
1918	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e H ₂ O, 300°C	W. J. Muller; J. Konigsberger
1936	Silicato de sódio, Aluminato de sódio, 282°C	F. G. Straub

Fonte: Breck, 1974.

Baur (1911), mostrou uma série de resultados experimentais obtidos a partir da síntese hidrotérmica de silicatos. Soluções de compostos solúveis preparados para produzir razões de Na₂O, K₂O, Al₂O₃, SiO₂ e CaO, onde eram colocados em um cilindros hermeticamente fechados, a determinadas temperaturas e tempo. A maioria destes experimentos foi conduzida a temperaturas de 450 °C em tempos reacionais de 12 a 16 horas. De uma mistura de SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, e Al(OH)₃, ele evidenciava a produção de analcina na forma icositetraedrohedrica (BRECK, 1974).

Baur (1911), conclui que as reações com tempos relativamente longos, assim como variações de temperatura entre 350 a 550°C ou grandes excessos de alcalinos não produziam melhores rendimentos para a síntese de analcina (BRECK, 1974).

Straub (1936), descreveu a síntese de analcina por meio da síntese hidrotérmica há uma temperatura de 282°C por um período de 46 horas, utilizando como reagente uma mistura de contendo 10,8 g de sílica, 8,0 gramas de aluminato de sódio e 4,6 g de alumina. Os produtos obtidos foram identificados por meio da difração de raios x pelo método do pó (BRECK, 1974).

3.4- APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DAS ZEÓLITAS

“As zeólitas constituem hoje, talvez os mais promissor de todos os minerais industriais” (Clarke, 1980). Embora exista um mercado mundial da ordem de 300000 t/ano grande porcentagem de seu uso é devido às propriedades não inerentes ao seu caráter de adsorção e troca iônica como por exemplo em blocos para construção civil, placas de revestimento, produção de cimento e de material isolantes de baixa densidade. Devido às zeólitas estarem entrando em novas áreas de aplicação industrial acredita-se que o período de 1980 a 2000 seja o teste definitivo de sua aceitação no mercado industrial (RODRIGUES, 1984).

Os principais fornecedores de zeólitas naturais são os Estados Unidos, Japão, Itália Hungria, Jugoslavia, Bulgária, México, Alemanha. Zeólitas sintéticas são produzidas pelos Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha principalmente. A reserva mundial desse mineral ainda não esta quantificada precisamente devido à falta de dados precisos e também pela descoberta freqüente de novos depósitos. As zeólitas naturais abundantes encontradas principalmente em depósitos de origem sedimentares são analcina, cripilita, chabazita erionita, ferrierita, eulantidita, laumontita, mordenita e phillipsita (RODRIGUES *et. al*, 1984).

O primeiro uso industrial de zeólitas muito antes do conhecimento de suas propriedades zeolíticas data de 2000 anos no México pelo povo Maia como material de construção civil. Em Natopoles na Itália, desde os tempos dos Romanos até hoje, centenas de toneladas de zeólitas tem sido contadas na forma de blocos e usadas na construção de habitações. Hoje as zeólitas participam de um campo amplo de interesse tecnológico: dentre os principais usos podem ser citados os de enchimento na fabricação de papel e papelão; em cimento pozolânicos, em concreto; como agregado leve; em fertilizantes; como condicionador de solo; como trocador de íons na purificação de água; na adsorção de resíduos poluentes e radioativos; com suplemento de dietas animais; na separação de oxigênio e nitrogênio do ar; como adsorvente ácido resistente na purificação e secagem de gases; como direcionadores de

reação na fabricação de produtos petroquímicos; na proteção do meio ambiente para conservação de recursos de energéticos; na indústria de detergentes; como suporte de agrotóxico; no tratamento de resíduos de animais; em processos hidrometalúrgicos; em aplicações médicas (BRECK, 1974).

3.4.1- Enchimento ou Carga

Devido às dificuldades na importação de caulim como carga de papel é possuindo grandes reserva de zeólitas, o Japão tem procurado utilizar clinoptilolita com partículas menores que 10 micrometros, apresentado um índice de abrasão menor que 3 % e alvura da ordem de 80% em relação ao padrão de oxido de magnésio (alvura do caulim acima de 80% para cobertura de papel). O papel contendo Clinoptlita apresenta-se mais encorpado, mais opaco e menos susceptível a “borrões de tinta”. Outras propriedades podem ser conseguidas misturando-se zeólitas à carga do papel, por exemplo: menor densidade e condutividade constante em uma faixa de 5 a 90% de umidade nos papéis para produção eletrolítica (BRECK, 1974).

3.4.2- Material de Construção Civil

As zeólitas podem ser expandidas formando agregados leves para cimentos e concretos ou placas de baixa densidade. A expansão chega até 6 vezes o seu volume inicial, quando expostas a temperatura entre 1150°C e 1400°C durante períodos de cinco minutos. Embora necessite de temperaturas maiores que os materiais tradicionais utilizados para este fim (vermiculita e folhetos argilosos, 700°C a 1100°C), o material resultante é mais resistente a esforços mecânicos e a abrasão. Clinoptilolita e mordenita são muito empregadas nesses materiais. A densidade final do produto atinge valores entre 0,75 g/cm³ a 0,95 g/cm³, embora em alguns casos possa chegar a 0,22 g/cm³. Nos cimentos pozolânicos europeus analcina, chabazita, e clinoptilolita são as variedades encontradas, ocorrendo em teores que variam de 20% a 80% dos constituintes minerais (RODRIGUES, 1984).

3.4.3- Agricultura

No Japão, clinoptilolita é usada no controle da umidade e odor de adubos orgânicos e também como corretivos de pH em solos ácidos. Devido à sua alta capacidade de troca catiônica e retenção de água, tem sido muito usada como condicionador de solos. A retenção de nitrogênio dos solos pode ser aumentada devido à pequena velocidade de troca do cátion de amônio pela clinoptilolita. Metais pesados como o Sr, Cd, Pb, Zn e Cu podem ser retirados do solo pela troca iônica com zeólitas adicionadas aos fertilizantes. As altas capacidades de troca catiônica também fazem parte das zeólitas, transformando-as em efetivos suportes para herbicidas e pesticidas. Como constituintes da ração animal dietas de 5% a 10% de clinoptilolita e mordenita mostraram ser bastante eficientes no ganho de peso e controle de doenças intestinais, principalmente na criação de suínos. O mecanismo da atuação da zeólita na dieta animal ainda não está bem definido; a seletividade da clinoptilolita pelo cátion de amônio sugere o comportamento desse material como um reservatório de nitrogênio no sistema digestivo animal, permitindo a liberação gradual e um uso mais eficiente dos cátions de amônio, produzindo na transformação da ração ingerida, na produção de proteínas animal. De outro modo, as partículas de zeólitas devem também estimular as paredes estomacais e intestinais, causando uma maior produção de anticorpos e inibindo assim propagação de doenças. No tratamento de resíduos animais, a mistura de zeólitas aos adubos orgânicos traz as seguintes vantagens: reduz o odor desagradável; controla a umidade facilitando seu manuseio; adsorve o metano produzido na digestão anaeróbica (RODRIGUES, 1984).

3.4.4- Criação de Peixes

A criação de peixes em ambientes controlados produz um acúmulo de cátions e de amônio na água extremamente prejudicial ao desenvolvimento sadio das espécies. A toxicidade elevada de algumas partes por milhão são suficientes para causar o enfraquecimento e o aparecimento de doenças capazes de dizimar populações aquáticas. Em algumas culturas de peixe gato (catfish) nos Estados Unidos, a passagem da água em coluna contendo clinoptilolita permite a remoção deste cátion e a recirculação de água (RODRIGUES, 1984).

3.4.5- Controle da Poluição

No tratamento de esgotos e efluentes agrícolas clinoptilolita torna-se eficaz na remoção de cátions de amônio, que além de serem prejudiciais a saúde dos peixes contribui para o crescimento rápido de algas. Várias estações de tratamento estão em operação nos Estados Unidos e no Japão desde 1975 e outros países planejam suas instalações. Além do amônio, cátions radioativos também constituem-se em perigosa fonte de poluição. A Clinoptilolita mostrou-se eficaz na adsorção de estrôncio-90 e Césio-137. Após sua concentração em colunas são estocados indefinidamente ou recuperados por meio de processos químicos. Durante a descontaminação da usina nuclear “Three Mile Island” o principal contaminante da água era o césio-134 e 137 e o estrôncio-90, usando zeólitas sintéticas produzidas pela *Union Carbide* foi conseguida uma remoção de 99,999% para o césio e 99,59% para o estrôncio. Outra área de controle de poluição envolve a eliminação de gases tóxicos SO_2 , CO_2 , NO_2 e hidrocarbonetos. Normalmente esses gases tóxicos são eliminados por absorção em correntes líquidas, porém a adsorção de em mordenita e clinoptilolita além de sua eliminação da corrente gasosa, permite sua concentração para posterior tratamento. A capacidade de adsorção dessas zeólitas atinge 200mg de SO_2 por grama em condições estática e até 40 mg de SO_2 por grama em condições dinâmicas, mesmo em presença de grande quantidade de CO_2 . No Centro de derramamentos de petróleo: Uma mistura de zeólita ativada, perlita expandida, carbonato de sódio, ácido tartárico, e um ligante constituído de 20% de metilsiloxano, após a pelotização, produz um material capaz de flutuar em água por mais de 200 horas e adsorver o óleo da superfície. A poluição do ar e da água geralmente envolve a presença de compostos e partículas indesejáveis, contudo também pode ser causada pela ausência de algum componente, como por exemplo oxigênio. A ausência de oxigênio em lagos ou rios resulta na rápida extinção de peixes e plantas; na atmosfera de um recinto fechado quando baixa a concentração, torna-se desconfortável ao ser humano, podendo ocasionar sérios riscos à vida. A seletividade na adsorção de mordenita, clinoptilolita, chabazita e zeólita Ca-A para o nitrogênio em relação ao oxigênio, pode ser utilizada como processo econômico de enriquecimento de oxigênio no ar atmosférico. Fazendo passar sob pressão através da camada de zeólita, esta retém nitrogênio, produzindo corrente gasosa com até 95% de concentração de oxigênio. O nitrogênio retido pode ser facilmente adsorvido através do vácuo. Esses geradores de oxigênio de baixo custo já são utilizados em aplicações, tais como aeração de lagos e rios, aeração de afluentes industriais,

ventilação de ambiente pobres em oxigênio e como gerador de oxigênio no tratamento secundário de esgotos (RODRIGUES, 1984).

3.4.6- Meio ambiente e na conservação de recursos energéticos

As zeólitas são um novo grupo de matérias extremamente valiosas no desenvolvimento de novas fontes de energia e na conservação das tradicionais. A conjunção de seus potenciais na remoção de SO_2 e enriquecimento de oxigênio no ar atmosférico permitem a utilização de carvões de alta concentração de enxofre na produção de energia elétrica e também sua gasificação utilizando ar enriquecido com oxigênio, evitando a produção de grandes quantidades de óxidos nitrosos e hidrocarbonetos, os quais são perigosos e de difícil manuseio. A purificação de gases naturais é outra aplicação desde 1968. O Gás metano com 40% de CO_2 é inicialmente seco, purificado em H_2S e mercaptanas, para em seguida passar através de coluna de adsorção de chabazita e erionita onde o CO_2 é eliminado. No campo de energia solar, considerável sucesso vem sendo conseguido na “University of Texas” e “Masachusetts Institute of Technology” no uso de zeólitas como armazenadoras e fornecedores de calor provenientes de radiações solares, tanto para o uso de aquecimento de água, como ar-condicionado. A desidratação da zeólita durante o dia e a rehidratação durante a noite resulta na troca de calor suficiente para resfriar ou aquecer um ambiente, devido a não linearidade das isotermas de adsorção dessas zeólitas. O sistema usado de chabazita ou clinoptilolita como sólido adsorvente e vapor de água como fluido de trabalho. Estimativas preliminares indicam que esse sistema pode ser economicamente viável. Na indústria petroquímica o uso de zeólitas tem se acentuado cada vez mais. Nos últimos vinte anos, devido a sua singular propriedade adsorção seletiva, tornou-se um dos meios mais eficientes de difícil separação gasosa, líquida e de solutos. É capaz de remover das correntes desde grandes quantidades até traços contaminantes. A adsorção em geral oferece as seguintes vantagens práticas e econômicas, em relação aos tradicionais processos de lavagem de gases, extração e absorção: camada de adsorção seca não corrosiva, ótimo controle e resposta a mudanças do processo, evita o aparecimento de problemas químicos, a operação pode ser totalmente automatizada e independente, remoção de contaminantes de correntes que a níveis que excedem a sensibilidade de muitos métodos analíticos. Os principais processos de separação são: Separação normal de isoparafinas, xileno, e olefinas. Outra grande aplicação é na catalise heterogênea. A catálise baseadas em zeólitas são empregadas no cracking

catalítico, hidrocracking, isomerização de parafinas e substituições aromáticas e no processo de conversão de metanol em gasolina. A adição de pequenas quantidades de zeólitas aos processos convencionais de cracking, além de aumentar o rendimento aumenta significativamente a qualidade dos produtos de reatores de cracking de leito fluidizado e de leito fixo. No refinamento de petróleo os seguintes processos utilizam zeólitas: cracking catalítico, hidrocraqueamento, alquilação, isomerização etc. Na indústria petroquímica as zeólitas são empregadas principalmente como secantes e como separadores de produtos gasosos e líquidos.

3.4.7- Indústria de Detergentes

A partir de 1976 começaram as pesquisas para a substituição dos fosfatos dos detergentes por zeólitas. A principal função dos fosfatos é a redução da dureza da água, contudo a poluição gerada pelo uso levou a procura de um novo substituinte. As grandes capacidades de troca catiônica das zeólitas fazem delas o substituinte mais indicado, sendo adicionadas na forma de pó durante a formulação. Zeólita tipo A de sódio é a mais empregada.

3.5- FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, substâncias existentes em soluções ou gases (GOMIDE, 1988 ; PENA, 2000).

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

Os dados de equilíbrio devem ser expressos na forma de uma equação que seja capaz de descrever não só a forma da isoterma, mas também os mecanismos envolvidos no processo

de adsorção, pode ser possível conhecer algo sobre a estrutura do adsorvente (COULSON E RICHARDSON, 1979).

Langmuir (1916), iniciou o desenvolvimento de um modelo matemático (equação 1) com capacidade de prever dados de equilíbrio entre gases e sólidos, o qual foi concretizado por Langmuir (1918) através de experimentos, quando então o modelo pode ser testado, e sua eficiência constatada (PENA, 2000).

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

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

O modelo de Langmuir foi testado utilizando dados de equilíbrio da adsorção de gases em superfícies lisas de vidro, mica e platina (condensação). O modelo forneceu excelentes resultados.

A equação de Langmuir para sistemas líquido-sólido é freqüentemente expressa em termos da massa adsorvida, substituindo o volume e pressão, pela massa e concentração (equação 2) (GILES, 1974 E HINES E MADDOX, 1985).

$$q = \frac{q_m \cdot K' \cdot C_e}{(1 + K' \cdot C_e)} \quad (2)$$

Onde: q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente); C_e concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução); q_m massa do adsorbato para completar a monocamada (mg adsorbato/g adsorvente); K' constante de equilíbrio (PENA, 2000).

De acordo com Langmuir (1918) seu modelo, devido sua base teórica simples, não deve dá bons ajustes para a maioria dos sistemas onde ocorre adsorção física, bem como quando se utiliza adsorventes porosos, pois nestes sistemas os fenômenos de adsorção são, em geral, muito complexos para serem preditos por um modelo simples (PENA, 2000).

Freundlich (1926) realizou experimentos de adsorção com compostos orgânicos em solução, por carvão ativado, e através destes elaborou um modelo empírico, que representa uma distribuição exponencial de calores de adsorção (equação 3).

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde : q é a massa de adsorbato no adsorvente (mg adsorbato/g adsorvente); C_e concentração da solução no equilíbrio (mg adsorbato/L solução); K_F constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente; n constante que indica a extensão da adsorção ($n > 1$).

De acordo com o estudo de Freundlich quando a adsorção ocorre em baixas concentrações e altas temperaturas o valor de $1/n$ se aproxima da unidade. Em elevadas concentrações e baixas temperaturas este valor torna-se muito pequeno.

A equação de Freundlich é largamente utilizada na predição de dados de equilíbrio nas faixas de concentração baixa e intermediária (HINES E MADDOX, 1985).

Com base em evidências experimentais de que muitos sistemas adsorbato-adsorvente ocorrem com a formação de camadas superiores à monocamada, Brunauer et al. (1938) desenvolveram uma teoria que toma como base as considerações de Langmuir, com exceção de que considera o processo de adsorção ocorrendo com a formação de multicamadas.

Segundo os autores quando a superfície de um adsorvente está em equilíbrio com uma fase gasosa, em dada concentração, o número de moléculas dificilmente será o mesmo em todos os pontos da superfície, mas a fração da superfície associada a uma camada monomolecular ou multimolecular será constante.

3.6- MÉTODO RIETVELD

Tendo como base a difração de raios x é possível a determinação da distribuição de seus átomos na estrutura cristalina dos minerais, isso através do método de Rietveld, o qual além disso fornece uma análise semi-quantitativa dos componentes analisados via difração.

Para o desenvolvimento de método de Rietveld determinados parâmetros são importantes, entre os quais se destacam: a estrutura das fases dos componentes, com bons graus de aproximação; difratogramas com picos bem definidos e conhecimento de cristalografia.

Diversos softwares são utilizados para o refinamento de estrutural a partir da difração de raios x, neste trabalho será utilizado o *FullProf_suite*, versão de março de 2005, o qual encontra-se disponível na internet.

A qualidade do refinamento fica evidenciada através da utilização de indicadores estatísticos numéricos, que são apresentados durante o refinamento e que são indícios de que o refinamento está sendo bem sucedido ou não. No *Fullprof* dois indicadores são utilizados: Fator R_{Bragg} , que é utilizado na indicação dos modelos para cada fase, um bom ajuste é quando este valor se aproxima de 0 (zero); a diferença entre o difratograma observado e o calculado, que deve tender a uma linha horizontal, em um refinamento de qualidade.

Segundo Martelli (2006), um ótimo refinamento é quando o valor do fator R_{Bragg} fica em torno de 3(três); um refinamento aceitável quando está em torno de 9(nove).

O índice de *goodness of fit* (GOF ou S) é apresentado por amostra, este parâmetro correlaciona tanto parâmetros estruturais quanto perfil e é calculado pela relação entre o fator R_{wp} (residual calculado) e o fator R_e (residual esperado), logo atinge melhor refinamento quando chega próximo da unidade (MARTELLI *et. Al.*, 2006).

Valores elevados de GOF são aceitos desde que ocorra a presença de fase não cristalina como minoritárias. O tratamento de fases minoritárias é uma dificuldade do método de Rietveld, pois apresenta uma concentração muito baixa e os picos no difratograma confundem com a radiação de fundo (MARTELLI, 2006).

4.0- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- TÉCNICAS INSTRUMENTAIS PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais de partida: caulinita, metacaulinita, aerosil, sioclay, silicato de sódio e sílica gel bem como os produtos das sínteses descritos neste trabalho serão caracterizados segundo as técnicas julgadas relevantes aos objetivos desse estudo. As técnicas utilizadas neste trabalho foram:

4.1.1- Difração de Raios X

Difração de raios x, pelo método do pó, no qual foi utilizado difratômetro de raios x marca *PANalytical* modelo *X'Pert*, como suporte de amostra circular concêntrico de aço inoxidável de cerca de 3 centímetros de diâmetro, com uma espessura de 0,5 centímetros é constituído por dois círculos acoplados entre si, mas independentes conforme ilustrados na Figura 18A e 18B e uma base de aço que serve de suporte para o porta-amostra. A Figura 18C ilustra a base e o porta-amostra (Figura 18B) agrupadas, para a inserção da amostra.

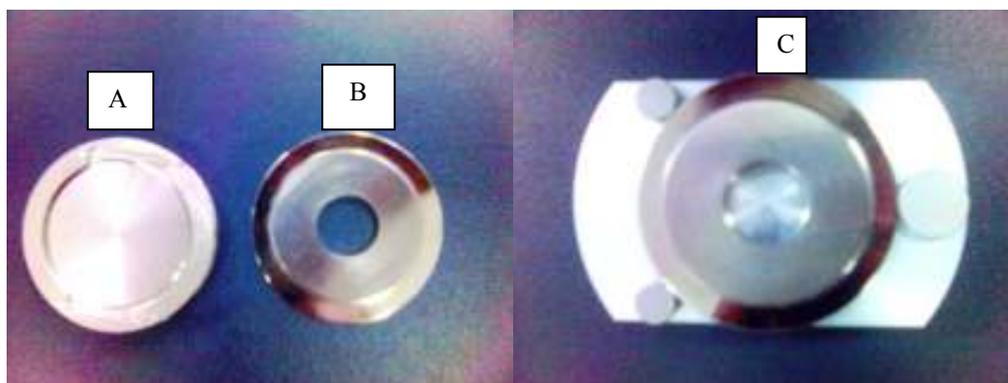


Figura 18: Porta amostra utilizado no equipamento de difração.

Após o preenchimento da amostra, a parte circular (Figura 19A) é encaixado no círculo concêntrico (Figura 19B) que esta sobre a base. A base sofre uma rotação de 180° e então os dois círculos são retirados da base.

Este porta amostra fica sob rotação durante a análise de difração (denominado de spinner). Isso minimiza certos inconvenientes nos resultados, como o efeito de preparação, textura etc. Tornando os resultados mais comparativos entre si.

O equipamento operou com a radiação de cobre ($\text{Cu}=1,541 \text{ \AA}$), ângulo em 2θ , variando de 5° a 75° , trabalhando com tensão média de 40Kv, corrente de 40 mA e a velocidade de varredura de $0,02^\circ$ a cada 5 segundos utilizando filtro de níquel, tais análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do CG/UFPA.

Identificação de Fases

Os difratogramas foram interpretados com os software *Philips X' Pert High Score* e com as fixa de PDF (*Powder Diffraction File*) do ICCD (*International Center for Diffraction Data*) para identificação de fases.

Método de Rietveld

Utilizando o software *FullProf_suite* versão de março de 2005, o qual foi desenvolvido segundo o método de Rietveld, este software gera informações referentes a estrutura cristalina e análise semi-quantitativa baseado nos dados fornecidos pelo difratograma de raios x.

Para execução do programa são necessárias a aquisição de dois dados importantes: o difratograma da amostra, o qual já deve ter sido analisado identificando as fases cristalinas presentes e os arquivos contendo as informações cristalográficas das fases mineralógicas identificadas no DRX, estas informações encontram-se expostas no ICCD (*International Center for Diffraction Data*).

Mesmo com os dois dados em mãos, torna-se necessário adequar os dados nos formatos executáveis pelo programa. Os difratogramas de raios x encontram-se com a extensão “.xrdml” e as informações cristalográficas podem se exportadas no formato “.cif”. Entretanto o programa *Fullprof_Suite* é executado contendo dois arquivos: o difratograma no formato “.dat” e outro com as informações das fases cristalográficas no formato “.pcr”. A converção dos difratogramas bem como a geração dos arquivos “.pcr” foram realizados com o auxílio de um programa na plataforma *Windows/Visual basic* desenvolvido pelo Prf. Dr. Thomas Scheller da Universidade Federal do Pará (UFPA), o qual além da conversão também ajusta as características do equipamento de DRX gerados pelos dois equipamentos de difração de raios x do Centro de Geociências (CG)/UFPA.

4.1.2- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As amostras foram metalizadas com ouro utilizando-se um metalizador *Emitech K550*. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Ouro puro em presença de íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02':30'', resultando na deposição de uma película com espessura média de mais ou menos 15nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através da fita adesiva de carbono.

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagens de 20kV, e registrados em alta resolução. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Micrografia do Centro de Geociências(CG) da Universidade Federal do Pará(UFPA).

4.1.3- Análise Térmica Diferencial ATD e Termogravimétrica TG

As análises térmicas diferencial e termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Raios X do CG/UFPA. As curvas da análise térmica diferencial dos produtos obtidos pos síntese foram realizados no equipamento modelo *PI Thermal Sciences* com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh, cadinho de alumina com massas de amostras em torno de 10mg, trabalhando na faixa de temperatura da ambiente até 1000°C, como velocidade de aquecimentos gradual em 20°C/mim.

4.1.4- Determinação da Composição Química dos Reagentes

As análises químicas da composição dos rejeitos da região do Ipixuna-PA, foram realizadas no Laboratório do CG/UFPA. A determinação dos teores de SiO₂ foi realizado por gravimétrica, o teor de Al₂O₃ por titrimetria, os teores de Fe₂O₃ e TiO₂ por absorção atômica, e os teores de Na₂O, K₂O, CaO e MgO por fotometria de chama.

4.1.5- Análise Química da Adsorção e Dessorção

Todas as soluções contendo cátions foram diluídas em água deionizada antes da análise por absorção atômica, de acordo com a faixa de concentração especificada pelo equipamento. As concentrações dos cátions Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} e Zn^{+2} foram medidas no Laboratório de Química- Museu Paraense Emilio Goeldi em um espectrofotômetro de absorção atômica modelo *GBC-949* da *CG ANALYTICA*.

A lixiviação de sódio gerada pela adsorção e pelo ataque ácido das amostras foi analisada via espectrofotometria de chama em um equipamento da marca *QUIMIS* modelo *Q398M2*, no laboratório de análises de material da Engenharia Química, na UFPA.

4.2- ORIGEM, TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES

Origem

Como fonte de silício e alumínio foi usado rejeito do beneficiamento de caulim oriundos da região de Ipixuna no Estado do Pará.

Como fontes de sílica foram usadas: o diatomito “Terra Infusórios ou Terra Diatomácea” do fabricante Reagen Quimibrás Industrias Químicas S.A; O Aerosil da indústria Degussa que consiste de partículas esféricas de sílica; O Sioclay produzido no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará pelo do método de lixiviação ácida, através da calcinação do caulim até metacaulim, seguido de ataque com ácido sulfúrico a ebulição, seguido de filtração, lavagem e secagem.

O Silicato de sódio (Na_2SiO_2) foi utilizado como fonte conjunta de sódio e sílica produzida pela Vertec Química Fina Ltda.

Como fonte de metal alcalino na síntese foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) produzido pela Casa da Química Industria e Comercio Ltda.

Obtenção do Caulim Calcinado

O processo de produção do caulim calcinado (metacaulim) foi realizado através da calcinação de cerca de 500g do rejeito de caulim em um forno tipo mufla, a temperatura de 700°C por um período de 2 horas no patamar de queima, sendo o mesmo caracterizado após calcinação através de DRX e MEV.

4.3- PREPARAÇÃO DA MISTURA REACIONAL

Inicialmente foram ajustadas as proporções das fontes de sílica, alumínio e sódio segundo as quantidades e fontes que ainda serão descrita. Após o ajuste estequiométrico das misturas reacionais, foi adicionado um volume de 30 mL de água destilada, para então serem levados à autoclave, por um período contínuo de 24 horas a uma temperatura de 215°C em estufa. Terminado os tempos reacionais, a autoclave foi resfriada em água corrente até a temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada, via filtração simples, lavada até um potencial-hidrogênio iônico (pH) neutro, para então ser seca a uma temperatura de 110 °C em estufa por período de 4 horas.

A autoclave utilizada constitui-se de um cilindro de aço inox sem costura com diâmetro externo de 5,0 cm e parede de 0,5 cm, comprimento de 10 cm, com capacidade de aproximadamente 45 mL . O sistema de vedação é formado por uma tampa, constituído de um tarugo(lingote cilíndrico) de inox, com rosca e junta de vedação de teflon, como o apresentado pela Figura 19. O fluxograma da Figura 20 mostra o desenvolvimento das etapas da síntese, tendo início com a conversão do caulim a metacaulim, passando pelo ajuste estequiométrico, a autoclavagem, secagem e caracterização do material sintetizado.



Figura 19: Reator utilizado no processo de síntese

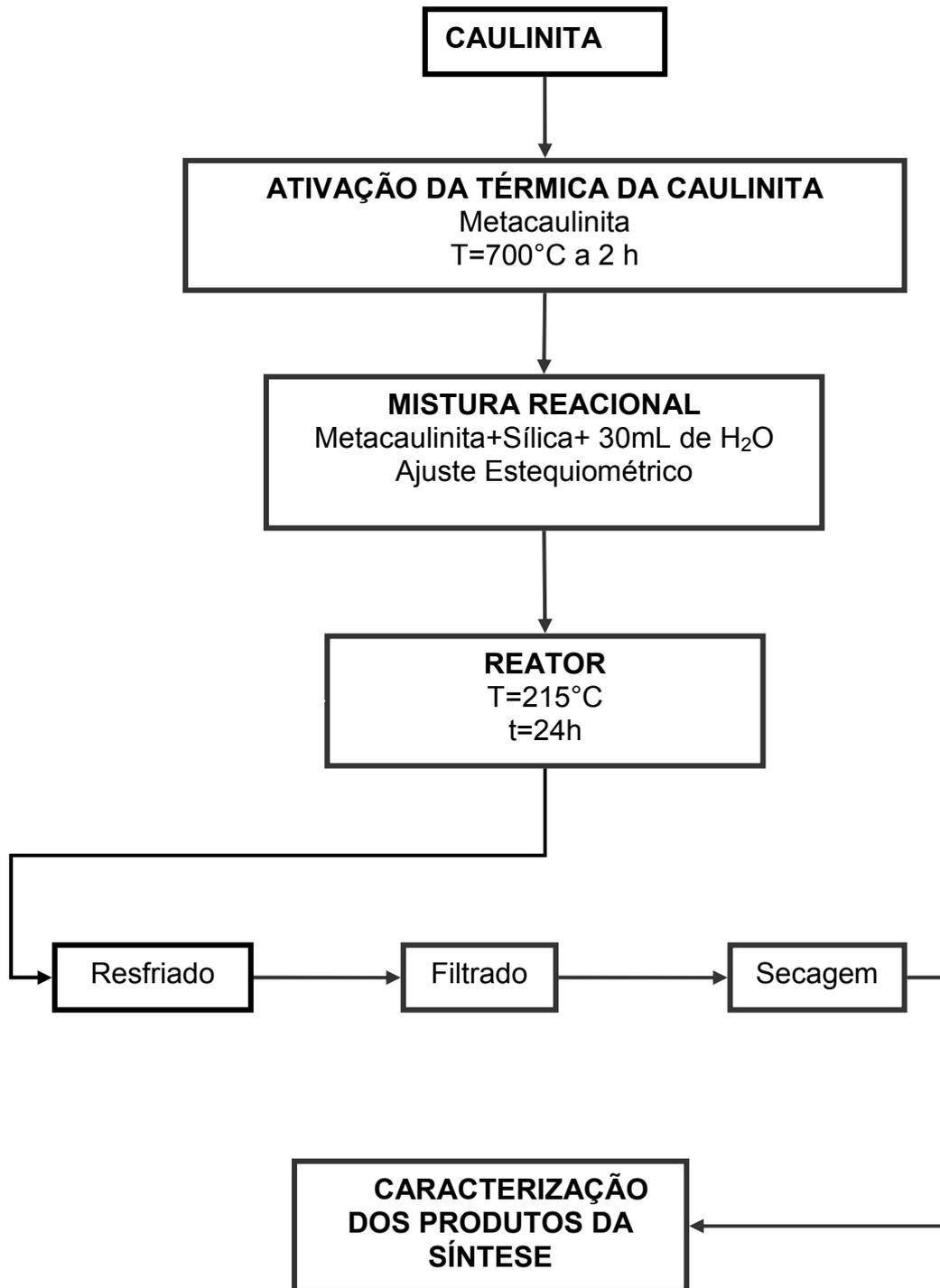


Figura 20: Fluxograma esquemático representativo do processo de síntese desenvolvido neste trabalho

4.4- VARIÁVEIS DO PROCESSO DE SÍNTESE

Para a determinação das condições de temperatura, pressão, tempos de autoclavagem, proporção de sílica, natureza da fonte de sílica, disponibilidade de sódio foram realizadas algumas baterias de ensaios com o intuito de serem identificadas quais as influências destas variáveis no processo de síntese.

4.4.1- Ensaios Preliminares

A determinação das condições iniciais para a formação de analcina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram baseadas nos estudos realizados por Rodrigues (1982); no qual conclui pontos importantes dentre os quais destacamos os seguintes:

- Excesso de sílica no meio reacional leva a formação de zeólita com baixas proporções de Si/Al (RODRIGUES, 1984). Desta forma, justifica-se a adição de sílica em excesso no meio reacional, para a formação de analcina.

- Quanto menor for a cristalinidade ou a maior for a solubilidade dos reagentes geradores de sílica, haverá uma maior tendência a cristalização das zeólitas como produtos das reações químicas (BRECK, 1974; RODRIGUES, 1984). O que nos levou a optar pela metacaulinita ao invés da caulinita.

- Segundo, Rodrigues (1984), o diatomito é a fonte complementar que melhor se adapta para formação de zeólitas. Por isso, para a determinação das condições iniciais do processo de síntese foi utilizada somente esta fonte de sílica.

A quantidade de sódio, temperatura e tempo de autoclavagem utilizadas neste trabalho foram descritas por Barrer (1944) e Rodrigues (1982).

Baseados nas conclusões acima descritas foram planejados e desenvolvidos os seguintes ensaios preliminares, com as proporções descritas na Tabela 5. Nestes ensaios manteve-se constante o metacaulim como fonte de alumínio e sílica, o diatomito como fonte adicional de sílica, variando-se a razão de Si/Al de 7,0 ; 7,2 e 7,3. Sendo também feita a variação da disponibilidade de sódio no meio reacional 0,01 e 0,02 moles, utilizando-se para isto solução de hidróxido de sódio 5,0 Molar.

Tabela 5: Descrição dos ensaios preliminares

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)
MC-7,0-0,01Na	7,0	0,01
MC-7,0-0,02Na	7,0	0,02
MC-7,2-0,01Na	7,2	0,01
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02
MC-7,3-0,01Na	7,3	0,01
MC-7,3-0,02Na	7,3	0,02

4.4.2- Disponibilidade de Sódio

Através dos resultados obtidos nos ensaios preliminares, levaram a necessidade de se desenvolver outro grupo de ensaios que possibilitassem averiguar qual a influência da disponibilidade de sódio no meio reacional causa sobre as fases cristalinas obtidas no processo de síntese. Para isso foram realizados os ensaios mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Descrição dos ensaios para ser verificada a influência da disponibilidade de sódio no meio reacional

Amostra	Si/Al	n° moles NaOH
MC-7,2-0,006-Na	7,2	0,006
MC-7,2-0,0075Na	7,2	0,0075
MC-7,2-0,01Na	7,2	0,01
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02
MC-7,2-0,04Na	7,2	0,04

Nesta bateria de ensaios manteve-se constante as variáveis do sistema tais como: temperatura, relação silício/alumínio, tempo de autoclavagem, bem como a natureza dos materiais de partida, metacaulimita e diatomito.

4.4.3- Teor de Sílica

Neste grupo de ensaios variou-se a relação silício/alumínio de 2,5 até 7,3. As demais variáveis do processo permaneceram constantes, entre as quais destacamos a quantidade de hidróxido de sódio em 0,02 moles, temperatura de 215°C, tempo de reação 24 h e fonte de sílica diatomito. A Tabela 7 mostra a composição dos ensaios realizados para variação da quantidade de sílica.

Tabela 7: Descrição dos ensaios para ser verificada a influência da relação silício/alumínio no meio reacional

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)
MC-2,5-0,02Na	2,5	0,02
MC-4.0-0,02Na	4,0	0,02
MC-5.0-0,02Na	5,0	0,02
MC-6.0-0,02Na	6,0	0,02
MC-7.0-0,02Na	7,0	0,02
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02
MC-7.3-0,02Na	7,3	0,02

4.4.4- Influência do pH

Com base nos ensaios realizados neste trabalho, bem como os dados citados na literatura consultada, pode ser constatada a existência de divergências sobre os efeitos do pH do meio reacional sobre a fase zeolítica predominante no processo de síntese (BRECK, 1974 e BARRER, 1978).

Foram desenvolvidos ensaios, nos quais se manteve constante a razão de Al/Si em 7,2 e a quantidade de sódio 0,02 moles em NaOH no meio reacional, variando somente o pH da mistura reacional 12,5 a 13,9.

Tal variação foi proporcionada pela adição de água na mistura reacional, medindo-se o pH pelo método do potenciômetro. A Tabela 8 mostra as composições destes ensaios.

Tabela 8: Descrição dos ensaios para ser verificada a influência do pH no meio reacional

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	pH
MC-7,2-0,02Na-13,9pH	7,2	0,02	13,9
MC-7,2-0,02Na-13,3pH	7,2	0,02	13,3
MC-7,2-0,02Na-12,5pH	7,2	0,02	12,5

4.4.5- Natureza da Fonte de Sílica.

Determinada as condições iniciais para formação de analcina, utilizando como materiais de partida diatomito, metacaulinita e hidróxido de sódio, sob condição de temperatura e tempo reacional. O trabalho remete a seguinte hipótese: alterando-se simplesmente à fonte de sílica, ainda haverá formação de analcina?

Para isso foi utilizada a relação de Si/Al=7,2; 0,02 moles de NaOH, temperatura de 215°C por 24 horas, condição que promove a formação de analcina, utilizando-se como fonte de sílica diatomito. Nesta bateria de ensaios, alterou-se somente a natureza da fonte de sílica complementar. Como fonte de sílica utilizou-se aerosil, sílica gel, silicato de sódio, sioclay e a cristobalita como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Descrição dos ensaios para ser verificada a influência do tipo de fonte de sílica sobre o processo de síntese

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	Fonte
MC-7,2-0,02Na-Diatomito	7,2	0,02	Diatomito
MC-7,2-0,02Na-Sílica Gel	7,2	0,02	Sílica Gel
MC-7,2-0,02Na-Sioclay	7,2	0,02	Sioclay
MC-7,2-0,02Na-Aerosil	7,2	0,02	Aerosil
MC-7,2-0,02Na-Cristobalita	7,2	0,02	Cristobalita

4.4.6- Tempo de Autoclavagem.

Após determinada a composição que proporciona a obtenção de analcina como fase cristalina predominante, determinar-se-á como a reação se comporta com o decorrer do tempo de autoclavagem a que foram submetidas. Foi prepara uma solução segundo a composição com razão Si/Al=7,2; 0,02 moles de NaOH, e como fonte de sílica o diatomito. Os ensaios

foram submetidos há tempos de reação de 6 horas, 18 horas, 24 horas e 48 horas, a temperatura mantida constante de 215°C (Ver Tabela 10). Os produtos formados com esta composição foram identificados via difração de raios x.

Tabela 10: Descrição dos ensaios para ser verificada a influência do tempo de autoclavagem sobre o processo de síntese

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)
Analcina-6h	7,2	0,02
Analcina-18h	7,2	0,02
Analcina-24h	7,2	0,02
Analcina-48h	7,2	0,02

4.5- PROPRIEDADES DO ADSORVENTE

Determinadas as melhores condições de formação do material (analcina) desenvolvida neste trabalho, tornaram-se necessárias à determinação de algumas características e desempenho deste material quando utilizado como adsorvente, sendo assim realizados os ensaios listados abaixo para determinação de algumas propriedades do material sintetizado:

- Estabilidade térmica.
- Estabilidade em presença ácida.
- Cinética de dessorção ácida.
- Determinação da capacidade de adsorção dos cátions de cobre, zinco, cádmio e níquel.
- Determinação da seletividade de adsorção de misturas dos cátions cobre, zinco e cádmio.

O fluxograma da Figura 21 mostra uma visão global sobre o desenvolvimento deste trabalho passando pelas varias etapas de sua execução, tendo inicio na síntese e sendo finalizado com a aplicação em adsorção da zeólita sintetizada.

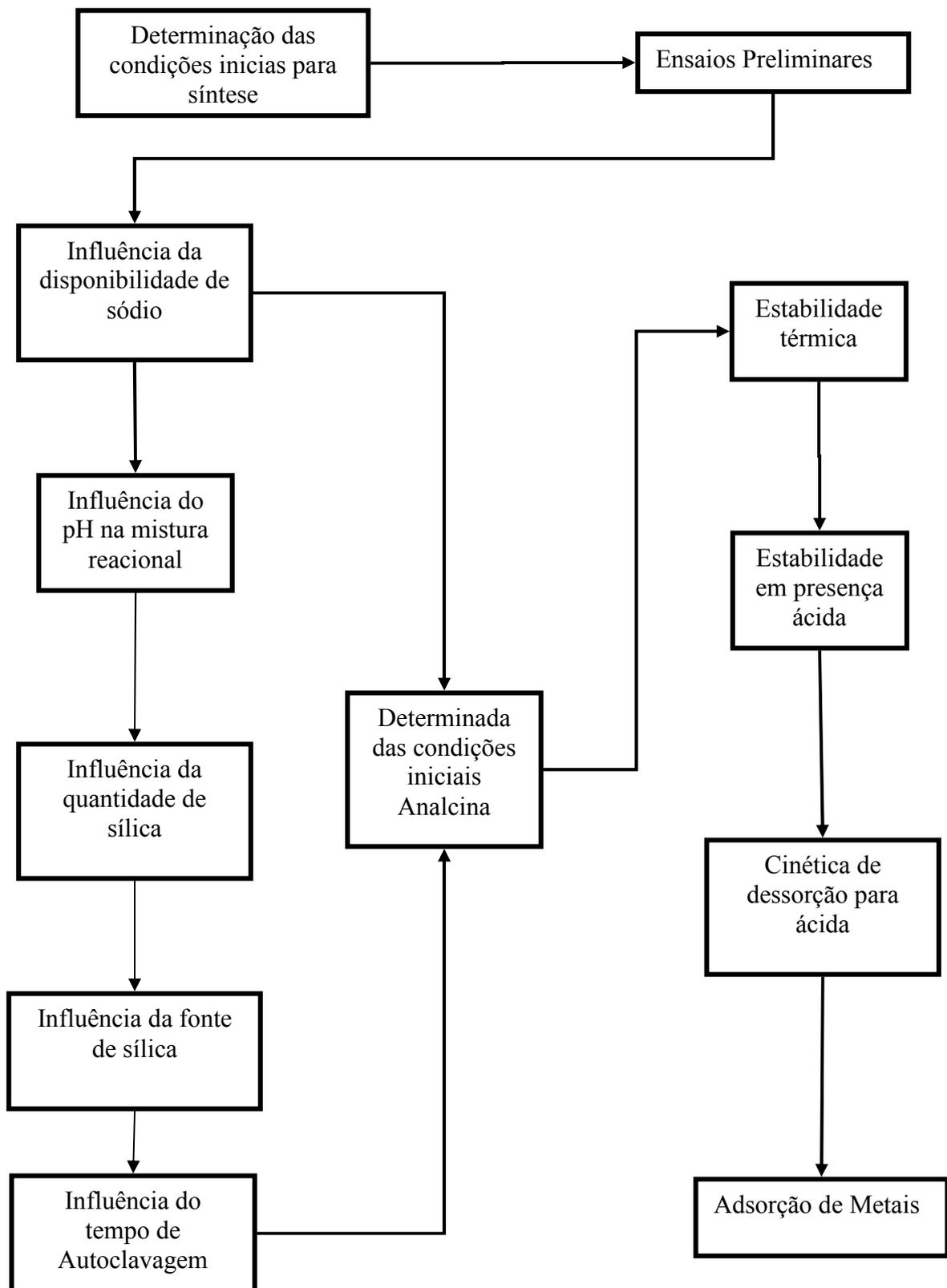


Figura 21: Visão geral sobre as varias etapas de desenvolvimento do trabalho, indo do processo de síntese aos ensaios desempenho como adsorvente

4.5.1- Estabilidade Térmica.

O material sintetizado (analcina) foi submetido a análise térmica diferencial (ATD) e análise térmica gravimétrica (ATG), com a finalidade de ser levantada as possíveis transformações que esse material poderia apresentar ao ser submetido a aquecimento até a temperatura de 1000°C.

Foram medidas cinco amostras com cerca de 0,5 g, em balança analítica, em seguida colocadas em cadinho de porcelana, o qual foi levado a mufla a uma temperatura de 200°C, por um período contínuo de duas horas, os ensaios foram repetidos da mesma forma para temperaturas 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C. Seqüencialmente a isso os cadinhos eram retirados da mufla e levado ao dessecador ate atingirem o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente. Para serem então pesados com o intuito de se identificar, as perdas por ignição.

Após isso os materiais foram caracterizados via difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura.

4.5.2- Estabilidade em Presença de Ácido.

Foram preparadas 100 mL de soluções aquosas com concentrações de 1,0 M; 0,5 M; 0,25 M e 0,05 M em ácido clorídrico. A cada uma destas soluções foram adicionadas cerca de 1,0 grama do material sintetizado e levadas a um agitador magnético por um período de 1 hora, metodologia modificada de Gondim (2005). Após o tempo de contato cerca de 10 ml da solução foi centrifugado por 10 minutos, onde a parte insolúvel foi secada em estufa á 100°C, e caracterizada via difração de raios x e a soluções foram determinadas às concentrações de sódio via espectrofotometria de chama.

4.5.3- Dessorção Ácida

Para a troca do cátion do material sintetizado (analcina de sódio) pelo hidrogênio, os ensaios foram realizados da seguinte forma: Foram preparados 500 mL de solução de ácido HCl a 2 g/L (0,05M), a qual correspondia o equivalentemente para troca total de íons de sódio presente no material por íons de hidrogênio. Gondim (2005), relata a formação de uma H-ANA com a metodologia descrita anteriormente, em seus trabalhos para adsorção de extrato protéico.

Uma massa de 5,0 gramas de material (analcina) foi pesada em balança analítica, após pesagem, o material foi colocado em um erlenmeyer de 1,0 L e adicionada a solução de HCl, permanecendo sob agitação magnética vigorosa. Em intervalos de tempos de 1 min, 3 min, 6 min, 12 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min e 240 min eram recolhidos cerca de 10 mL da solução através de uma pipeta. Em seguida as amostras foram centrifugadas por cerca de três minutos.

Depois de separada a fase líquida, determinou-se o teor de sódio existente da solução via espectrofotometria de chama. O mecanismo para determinação de uma equação que descreva o comportamento da dessorção de sódio em função do tempo de contato, foi realizado utilizando o método reportado por Silveira (1996).

4.5.6- Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio e Níquel

Baseados nos dados experimentais da estabilidade térmica do material sintetizado (zeólita analcina) e das alterações apresentadas sob a análise de difração de raios x foram realizados ensaios de adsorção do material sintetizado, sem tratamento térmico, denominado de analcina e do material tratado termicamente a 600°C por 2 horas denominado de analcina-600.

Nos ensaios de adsorção foram utilizadas soluções aquosas contendo os respectivos cátions a serem estudados, nas concentrações iniciais teóricas de 30 ppm, 100 ppm, 200 ppm e 400 ppm (PENA, 2000).

Realizaram-se ensaios de adsorção para os cátions Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} à temperatura ambiente. Quase todas as soluções contendo os cátions foram preparadas a partir de sais (PA) hidratados de sulfato, exceto o de níquel que foi obtido de um sal de cloreto.

Os ensaios de adsorção foram utilizados com 50 mL de soluções contendo os cátions nas concentrações descritas anteriormente. As quatro soluções foram mantidas em contato, sob agitação constante, com cerca de 0,5 gramas dos adsorventes por um período de 3 horas, sendo o tempo de contato adotado através de dados obtidos das literaturas consultadas (SHETA, 2003; TANGKAWANIT, 2005).

Para se verificar a seletividade do processo de adsorção dos metais estudados foram preparadas soluções com 50mL nas quais continham os quatro metais juntos (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2}) nas concentrações de 30 ppm, 100 ppm, 200 ppm e 400 ppm á cada solução foi adicionado 0,5 grama de adsorvente o qual permaneceu em contato por um período de três horas sob agitação magnética constante.

Após os tempos de contato do adsorvente com a solução foi separada via centrifugação. A quantificação de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} , nas soluções antes e após o processo de adsorção, foram realizadas por absorção atômica.

Com a aquisição dos dados foram construídas as isotermas de adsorção e ajustadas aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, com auxílio do software Origin 7.0.

5.0- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

5.1.1- Rejeito de Caulim

Através das análises por difração de raios x o rejeito de caulim mostrou-se constituído principalmente do mineral caulinita (Figura 22A). Ainda são identificados picos menores de quartzo (SiO_2) e anatásio (TiO_2), revelando-se menos abundante no rejeito.

A partir do rejeito de caulim foi realizado tratamento térmico a uma temperatura de 700°C , por 2 horas. O padrão difratométrico deste material é apresentado na Figura 22B revela padrão típico de material amorfo, em função da ausência de picos de difração bem delineados. A esse material amorfo é atribuída a denominação de metacaulinita. Esta desestruturação foi gerada pela desidroxilação do mineral caulinita (SANTOS,1975).

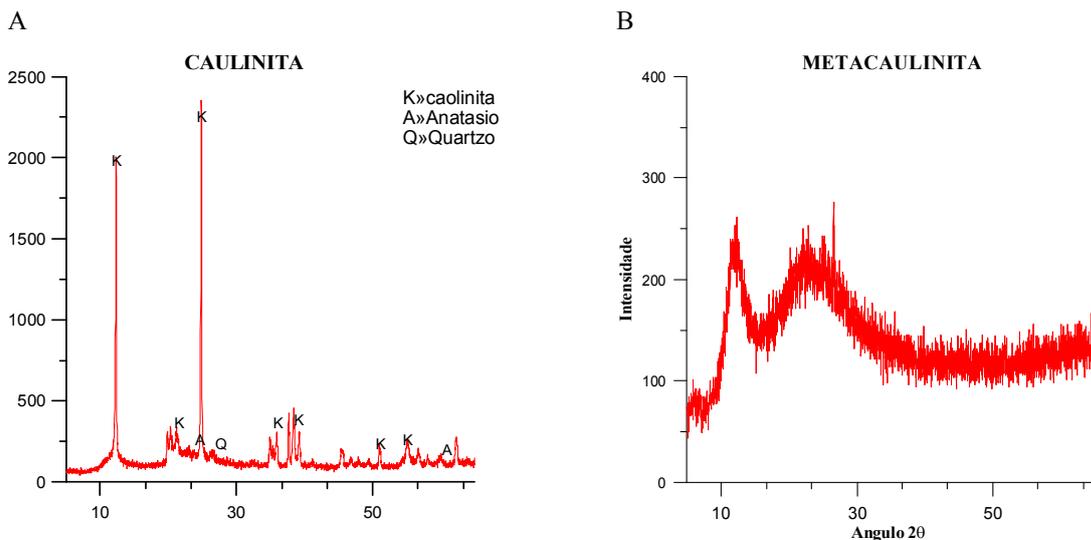


Figura 22: Difratograma de raios x da amostra de caulinita Figura 22A e da metacaulinita Figura 22B

As micrografias obtidas no MEV revelam que a caulinita é formada por partículas microcrométricas, achatadas ao longo do eixo c de forma pseudo-hexagonal característica. A Figura 23 destaca o empilhamento dessas partículas, de espessura variável, denominadas na literatura de *booklets* ou sanfonas, de tamanhos diversificados como são característicos deste tipo de mineral.

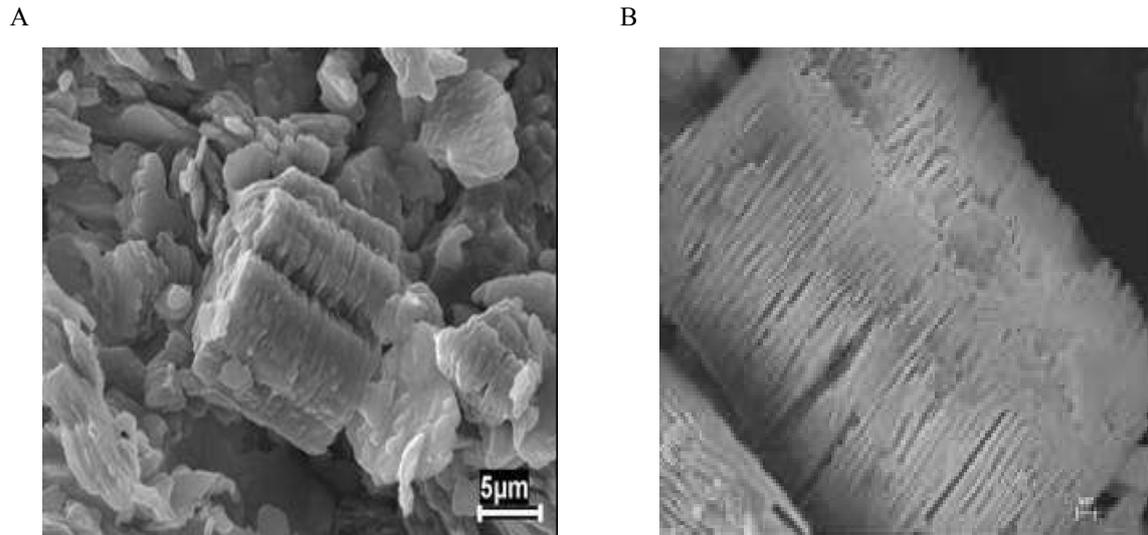


Figura 23: Micrografias eletrônicas de varredura do rejeito de caulim

As curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica mostram uma perda de massa de aproximadamente de 14,5% (Figura 24). O primeiro pico observado é endotérmico, gerado pela desidroxilação em aproximadamente 565°C, gerando um composto amorfo, a metacaulinita. O segundo pico identificado é exotérmico, em torno de 1003°C, característico de uma reação de cristalização. Como esta havendo liberação de energia pode-se dizer que esta havendo um rearranjo estrutural, referente à cristalização de mullita ou espinélio alumínio-sílcio conforme descrita por Martelli, (2006) e Sousa, (1975).

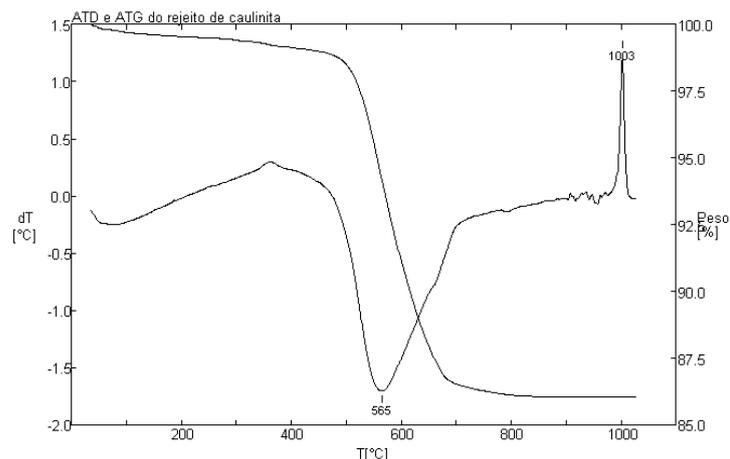


Figura 24: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do rejeito de caulinita

A análise química total do rejeito de caulim estudado neste trabalho está apresentada na Tabela 11. Esta apresentou valores próximos dos teóricos para o mineral caulinita. Esses dados foram obtidos por Martelli (2006), que também trabalhou com esses mesmos rejeitos de caulim visando à produção de mullita e refratários.

A fórmula química da caulinita é $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o que corresponde, em termos, de proporções de massas em óxidos a de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O . Esta é a composição aproximada, podendo variar de acordo com diferentes fatores. Inclusive com o processo de formação deste mineral.

Tabela 11: Análise química do rejeito de caulinita

Rejeito de caulinita	
Óxidos	Teores em Porcentagem
SiO_2	46,5
Al_2O_3	38,40
Fe_2O_3	0,69
TiO_2	0,96
CaO	-
MgO	-
Na_2O	-
K_2O	0,10
H_2O	13,60

Fonte: Martelli (2006)

Na quantidade de sílica esta inclusa a quantidade de quartzo presente no rejeito de caulim. Teores do óxido de titânio (anatásio) com 0,96% no rejeito confirmam os resultados obtidos no difratograma de raios x.

A análise química do rejeito de caulim mostrou proporção em massa de 0,69% em óxido de ferro, este material não foi identificado pela difração de raios x, isso se deve a vários

fatores, entre os quais se destacam, a baixa cristalinidade dos minerais ferrosos (hematita e goetita) e ainda a existência de um composto não cristalino. Isso faz com que as taxas de minerais ferrosos cristalinos presentes no rejeito, estejam muito abaixo de 1%, o que provavelmente impossibilitou sua identificação via DRX.

5.1.2- Formas de sílica

Um dos tipos de sílica comercial utilizado neste trabalho foi à sílica denominada Cristobalita. Esta é formada principalmente pelo mineral cristobalita (SiO_2), como pode ser observado no difratograma de raios x ilustrado na Figura 25A. Além deste mineral também são identificados picos com intensidades menores de quartzo e rutilo (TiO_2), o que revela que estão presentes em baixas proporções.

O Diatomito mostrou padrão difratométrico de substância amorfa, entretanto revelou também picos em torno de $8,84^\circ$ para o ângulo 2θ . Somente com um pico determinado, não é suficiente para confronto com qualquer padrão difratométrico das fichas de PDF. Isso pode ser observado na Figura 25C.

As outras fontes de sílica utilizadas são o Aerosil e Sioclay que são substâncias não cristalinas, e deste modo não apresentam espectro de difração com picos delineados. Isso pode ser comprovado observando os difratogramas de raios x expostos nas Figuras 25B e D.

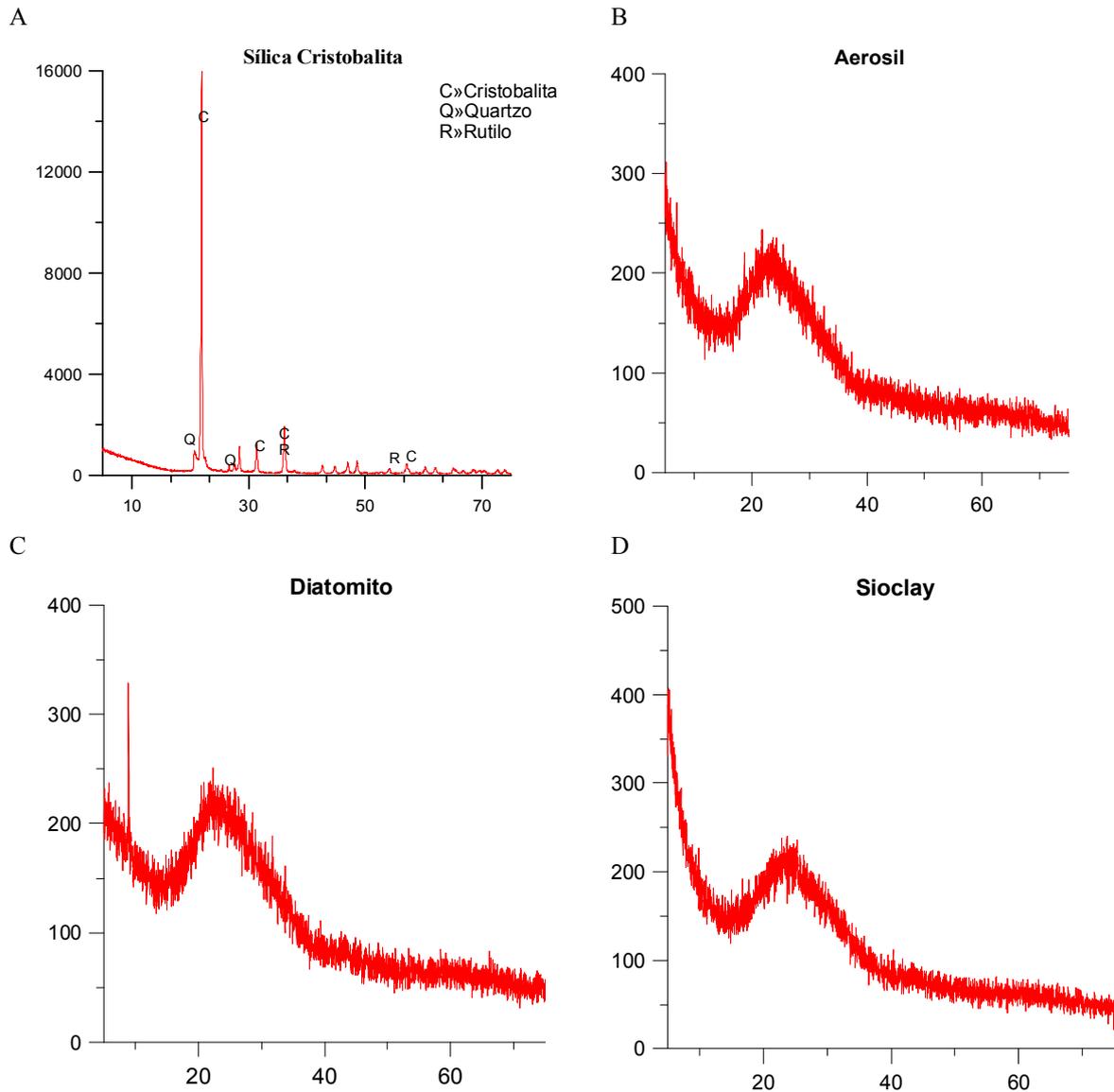


Figura 25: Difratoograma de raios x de algumas fontes de sílica utilizadas neste trabalho Cristobalita, Aerosil, Sioclay e Diatomito

Uma perda de massa total de aproximadamente 4,5% é observada nas curvas de ATD e ATG da sílica aerossil, ilustrada na Figura 26. No ATD um pico endotérmico pequeno é observado em torno de 53°C como está acontecendo abaixo de 100°C existe uma possibilidade de ter sido gerado pelo excesso de umidade contida na amostra.

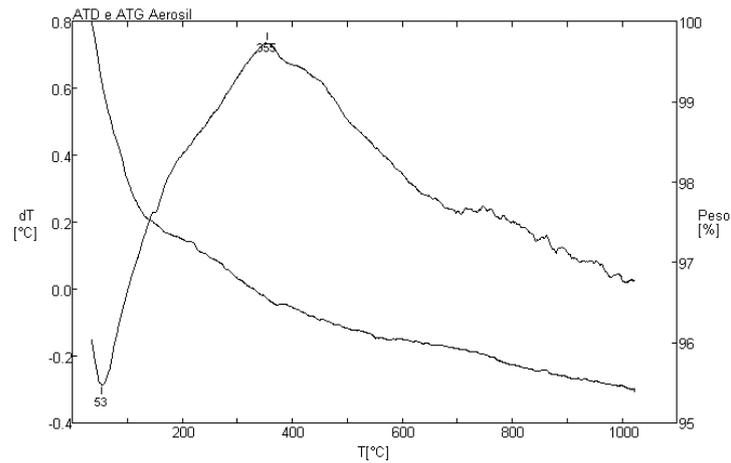


Figura 26: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do aerossil

Um pico endotérmico a 244°C é observado na Cristobalita nas curvas de análise térmica diferencial acompanhada a perda de massa na análise termogravimétrica, ilustrado na Figura 27, isso se deve a perda de água adsorvida, entretanto esta quantidade é pequena, aproximadamente 0,8%.

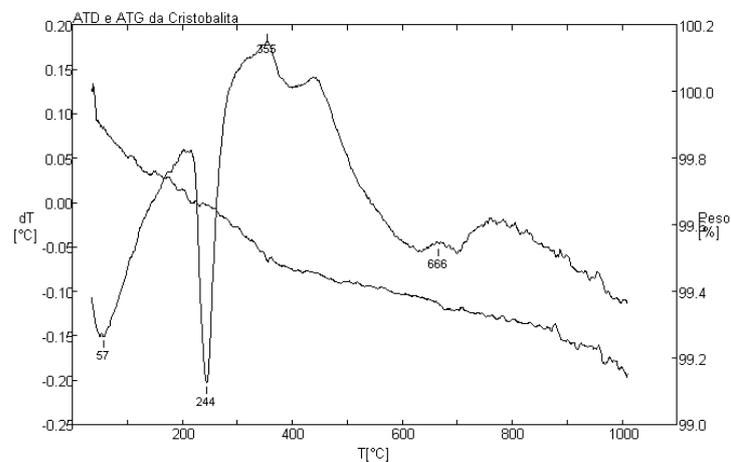


Figura 27: Análise térmica diferencial e termogravimétrica da cristobalita

Uma transformação endotérmica não bem definida na faixa de 50°C é observada no ATD (Figura 28) para a sílica tipo diatomito, como está acontecendo uma temperatura baixa provavelmente está associada à umidade.

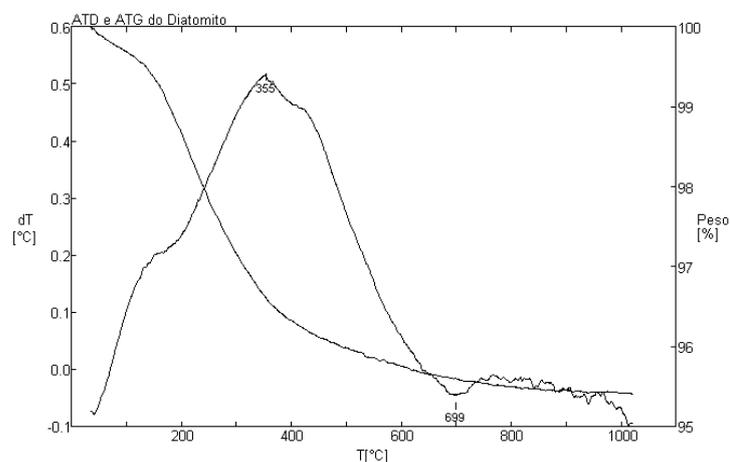


Figura 28: Análise térmica diferencial e termogravimétrica do diatomito

5.2- DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE SÍNTESE

Através das variações propostas, uma série de minerais foram formados na tentativa de se determinar a condição ideal de cristalização de analcina, utilizando como material de partida o rejeito de caulim, diatomito e hidróxido de sódio.

Uma variedade de minerais foi cristalizada entre as quais se destacam a phillipsita, mordenita ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), quartzo e analcina, todas previstas no processo de síntese (BRECK, 1974). Os resultados bem como as discussões das diversas variações propostas encontram-se descritas a seguir.

5.2.1- Ensaio Preliminares

Os produtos das sínteses obtidos segundo as diferentes proporções de massa, mostraram resultados diversificados, entretanto podem ser enquadrados em três grupos: analcina como fase cristalina predominante, analcina e phillipsita como fases predominantes e analcina como única fase cristalina predominante (Figura 29).

Nestas sínteses variou-se a razão silício/alumínio e a disponibilidade de sódio no meio reacional. As seguintes variações e as siglas das amostras obtidas estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12: Descrição dos Ensaio Iniciais

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	Figura
MC-7,0-0,01Na	7,0	0,01	29A
MC-7,0-0,02Na	7,0	0,02	29B
MC-7,2-0,01Na	7,2	0,01	29C
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02	29D
MC-7,3-0,01Na	7,3	0,01	29E
MC-7,3-0,02Na	7,3	0,02	29F

A analcina com picos mais intensos revelou-se como fase cristalina predominante, a phillipsita picos menores mostra-se presente em pequenas quantidades, aparecendo praticamente como impurezas no processo de síntese. Este comportamento é observado nas amostras MC-7,0-0,01Na, MC-7,0-0,02Na, MC-7,2-0,01Na que pode ser comprovado analisando os difratogramas de raios x, os quais são apresentados na Figura 29A, B e C.

As duas zeólitas (analcina e phillipsita) apresentam quantidades próximas na amostra MC-7,3-0,01Na, fato que pode ser observado analisando o DRX ilustrado na Figura 29 E. Já que não são identificadas divergências significativas nas intensidades relativas geradas pelos raios x. A cristalinidade dos materiais formados não mostra bons resultados, observados pelo alargamento dos picos, são identificadas ainda significativas quantidades de material não cristalino, ilustrada na forma de uma banda gerada pelo DRX, característico destes materiais, isso revela que não houve reação de parte dos materiais de partida.

Obteve-se somente a formação de analcina como fase cristalina predominante nos ensaios MC-7,2-0,02Na e MC-7,3-0,02Na, no qual os difratogramas de raios x encontram-se exposto na Figura 29 D e F respectivamente.

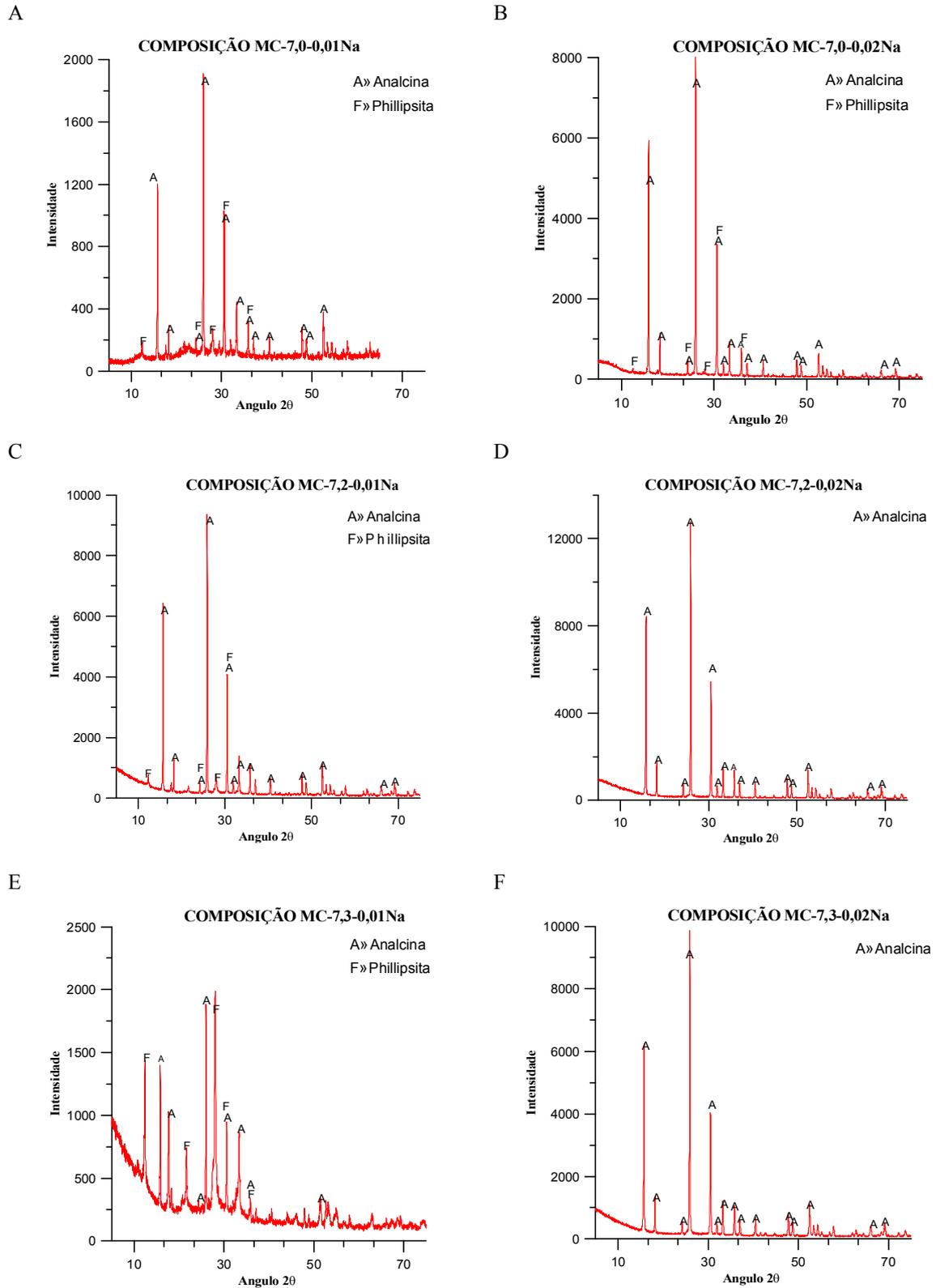


Figura 29: DRX dos ensaios preliminares para as diferentes composições propostas

Quando confrontamos as imagens de MEV da caulinita que é formada por partículas micrométricas de forma pseudo-hexagonal (Figura 23), com a dos produtos sintetizados MC-7,0-0,01Na (Figuras 30) e MC-7,2-0,02Na (Figuras 31), observamos que passou a apresentar cristais na forma de trapezoédrica dominante e trapezoédrica entalhada, o que condiz com as morfologias da analcina citadas por Tschernich (1992).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra MC-7,0-0,01Na, revela um produto pouco homogêneo, com aglomerado de partículas. A analcina apresentou morfologia trapezoédrica dominante, com raro tetraedro. Talvez a pouca quantidade de phillipsita formada impossibilitaram a visualização nas imagens de MEV.

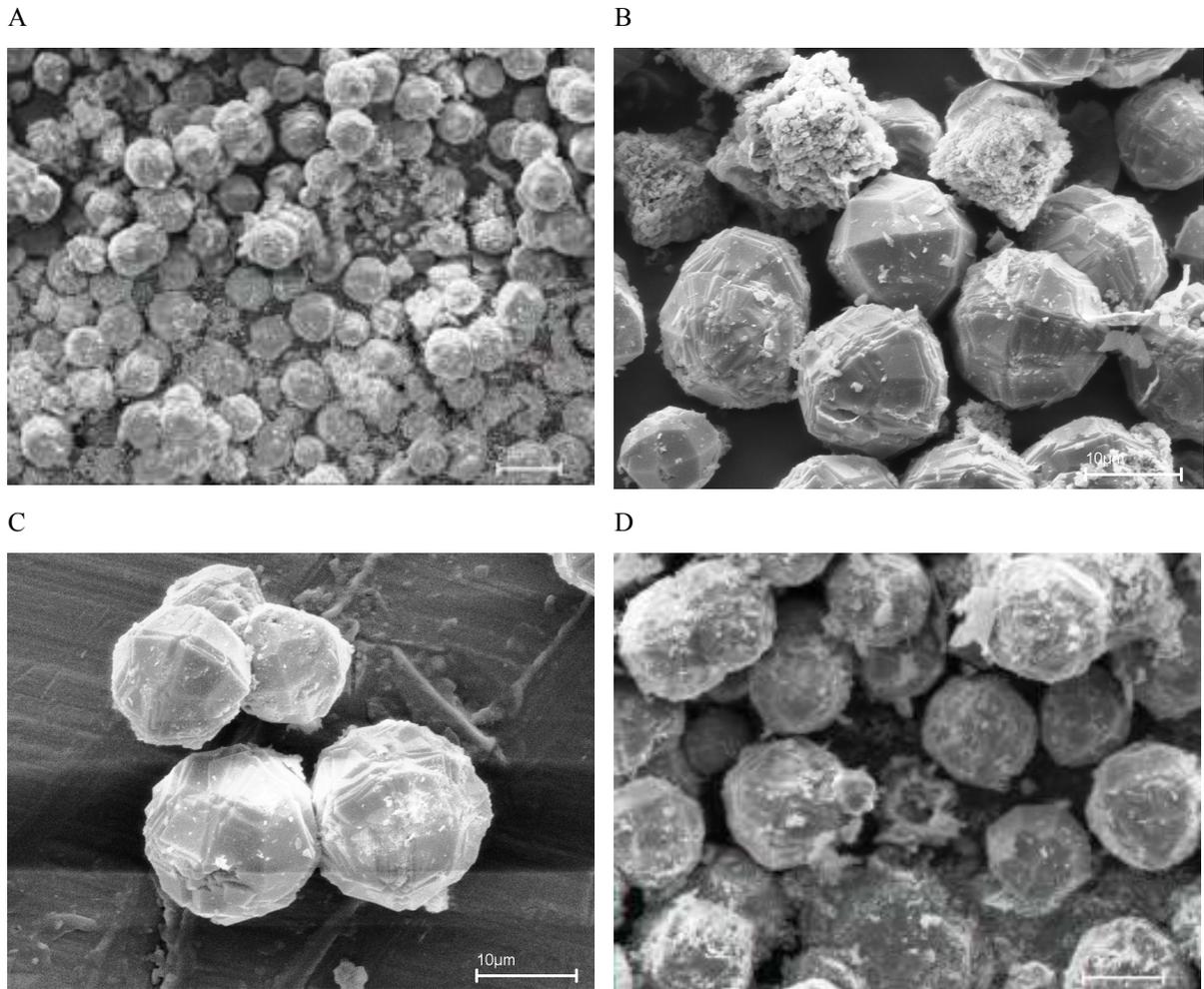


Figura 30: Micrografias da amostra MC-7,0-0,01Na

Dois morfologias são encontradas nas micrografias apresentadas na Figura 31 pertencentes à amostra MC-7,2-0,02Na, ambas referentes à cristalização de analcina. A primeira foi a trapezohedrica dominante com raro tetraedro e a segunda trapezohedrica entalhada isso pode ser observado na Figura 31C. As variações na disponibilidade de NaOH e na razão Si/Al além de terem favorecido a cristalização de analcina como única fase cristalina, também levou a apresentarem com duas morfologia distintas.

Não são encontrados indícios do excesso de substancias não cristalina (sílica) no produto da síntese da amostra MC-7,2-0,02Na, provavelmente a síntese deve ter gerado uma certa quantidade de silicato solúvel o qual foi lixiviado no momento da lavagem.

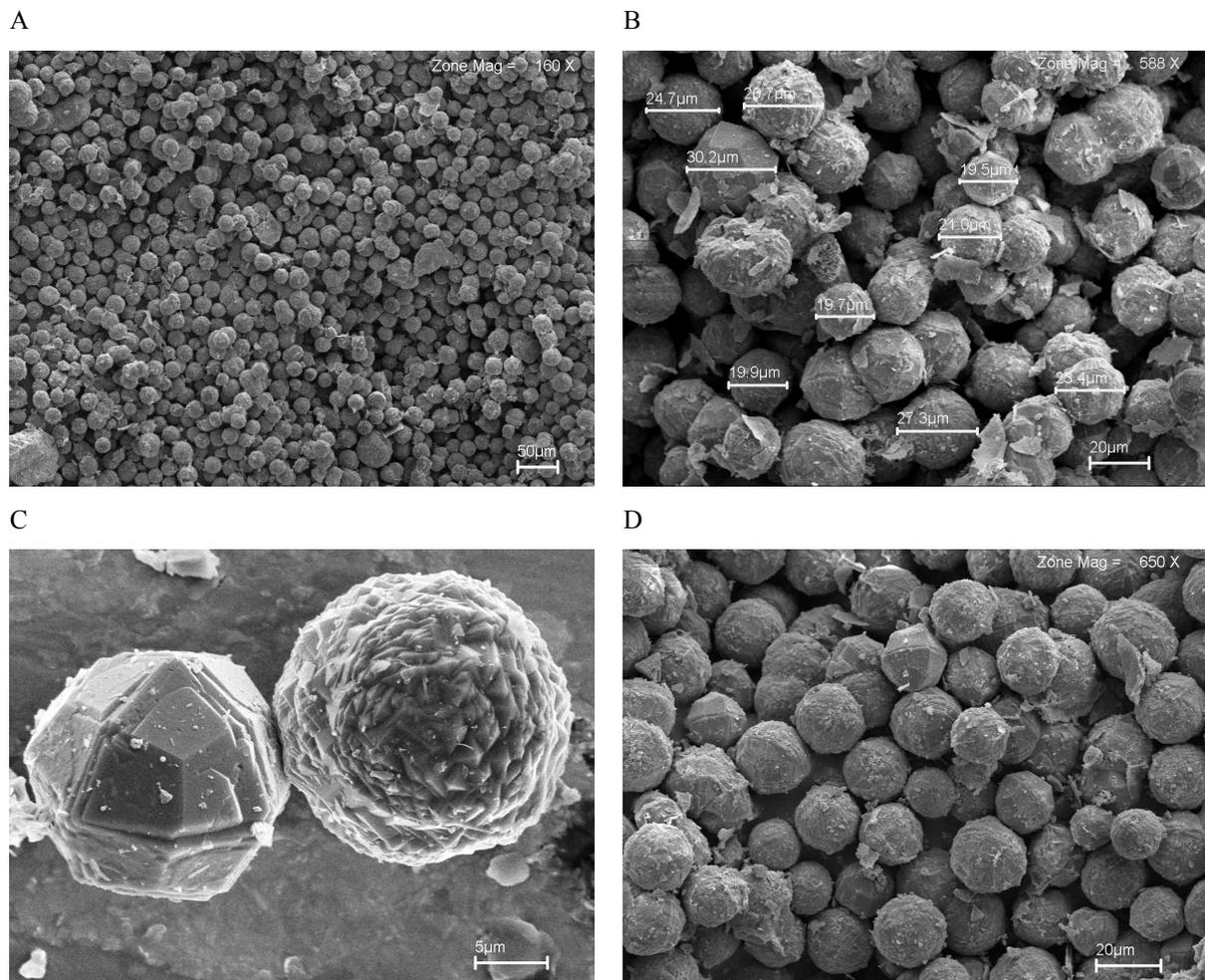


Figura 31: Micrografias da amostra MC-7,2-0,02Na

Observa-se que o aumento da quantidade de sódio aparentemente tende a inibir a formação de phillipsita, para uma relação de silício/alumínio constante, isso pode ser comprovado comparando os DRX aos pares das amostras MC-7,0-0,01Na com a MC-7,0-0,02Na; MC-7,2-0,01Na com a MC-7,2-0,02Na e MC-7,3-0,01Na com a MC-7,3-0,02Na, ilustrados na Figura 32 que mostra a faixa de 15° a 31° do ângulo 2θ dos DRX, as setas de coloração vermelha indicam o local dos picos da phillipsita.

Para uma disponibilidade de sódio constante, não é observada uma correlação direta para cristalização de analcina com as variações da quantidade de silício, porém é notória a existência de uma tendência á proporcionalidade com o aumento da relação Si/Al atingindo seu valor máximo em 7,2 para começar a decair, como pode ser visto na Figura 32.

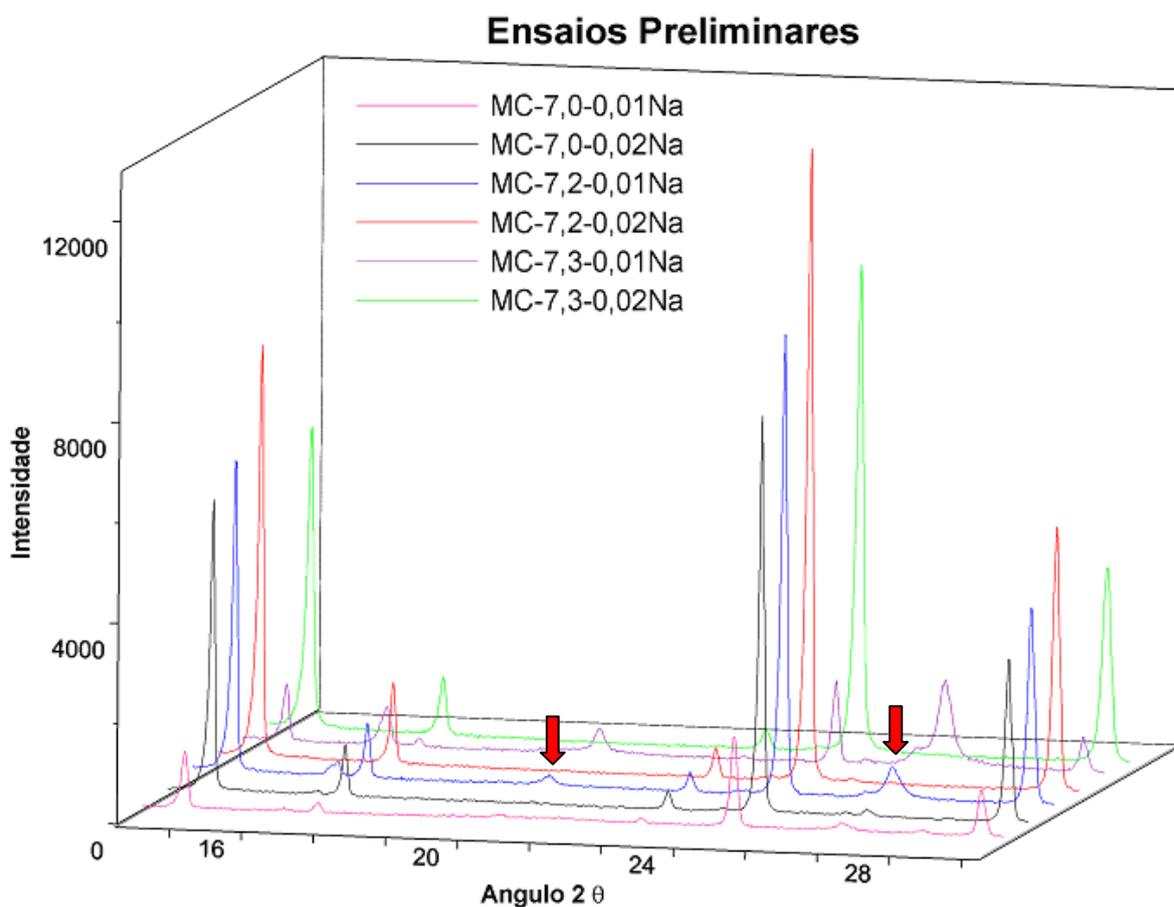


Figura 32: DRX comparativo entre as diversas composições dos ensaios preliminares

Os ensaios até este ponto não são suficientes para uma discussão sólida sobre os efeitos da disponibilidade de sódio e do teor de sílica no processo de síntese. Baterias de ensaios, mas específicas foram realizadas para identificação de tais efeitos.

Mas já é sabido que tanto a relação Si/Al como a disponibilidade de sódio no meio reacional influenciam de forma determinante na fase zeolítica a ser formada. Até este ponto segundo resultados dos ensaios preliminares, sabe-se que o excesso de sílica no meio reacional com relação silício/alumínio de 7,0-7,3 leva a produção de analcina, entretanto qual a menor relação Si/Al vai proporcionar o surgimento de Analcina, que transformações causa o aumento ou diminuição da disponibilidade de sódio nas fases zeolíticas formadas? Para responder tais questões foram criados dois outros tópicos: influência da disponibilidade de sódio e influência do teor de sílica.

Mesmo tendo ocorrido a cristalização de analcina em todas as amostras dos ensaios preliminares, existem variáveis importantes quanto à natureza cristalina dos produtos sintetizados, entre elas podemos destacar:

- A intensidade dos picos, que está relacionada com a quantidade de material formado;
- Surgimento de outras fases cristalinas, as quais podem até serem chamadas de impurezas, já que seu aparecimento não é conveniente para o estudo;
- O alargamento dos picos o que mostra pouca cristalinidade;
- O aparecimento de material não cristalino o que revela que não houve reação por parte dos materiais de partida;

Levando tais parâmetros em consideração, podemos dizer que a composição que nos leva a melhor formação de analcina é a MC-D-7,2-0,02Na, pois apresenta uma única fase cristalina predominante (analcina), altas intensidades e aparentemente ausência de qualquer substância amorfa, isso pode ser claramente observa nas Figuras 29 D e 32.

5.2.2- Influência da Disponibilidade de Sódio no Meio Reacional

Nesta bateria de ensaios se permaneceu constante a relação Si/Al em 7,2, resultado dos ensaios preliminares que mostrou melhor desempenho para formação de analcina. Variou-se o teor de hidróxido de sódio em 0,006; 0,0075; 0,01, 0,02 e 0,04 moles correspondendo às amostras MC-7,2-0,006Na; MC-D-7,2-0,0075Na; MC-D-7,2-0,01Na; MC-D-7,2-0,02Na e MC-D-7,2-0,04Na respectivamente, ver Tabela 13.

Tabela 13: Descrição dos ensaios com variação da disponibilidade de sódio

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	Figura
MC-7,2-0,006Na	7,2	0,006	--
MC-7,2-0,0075Na	7,2	0,0075	33A
MC-7,2-0,01Na	7,2	0,01	33B
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02	33C
MC-7,2-0,04Na	7,2	0,04	33D

Os resultados mostram comportamento diversificado. Não houve formação de qualquer composto cristalino para amostras MC-7,2-0,006Na que continha 0,006 moles de NaOH, isso revela que para pequenas quantidade de sódio não há formação de qualquer zeólita.

A cristalização de analcina como fase predominante fica evidenciada em todos os ensaios com valores superiores á 0,0075 moles em NaOH. Entretanto para taxas de sódio inferiores a 0,02 moles em NaOH, ocorre a cristalização de phillipsita em pequena quantidades, como pode ser comprovada na Figura 33B.

A síntese ocorreu na direção da analcina para valores de sódio superiores a 0,02 moles de NaOH (ver Figura 33 C e D), para esta amostra houve a formação de analcina como única fase cristalina, não sendo identificado picos referentes a qualquer outro composto cristalino. As amostras MC-7,2-0,02Na e MC-7.2-0,04Na diferenciam-se entre si, somente pela intensidade dos picos.

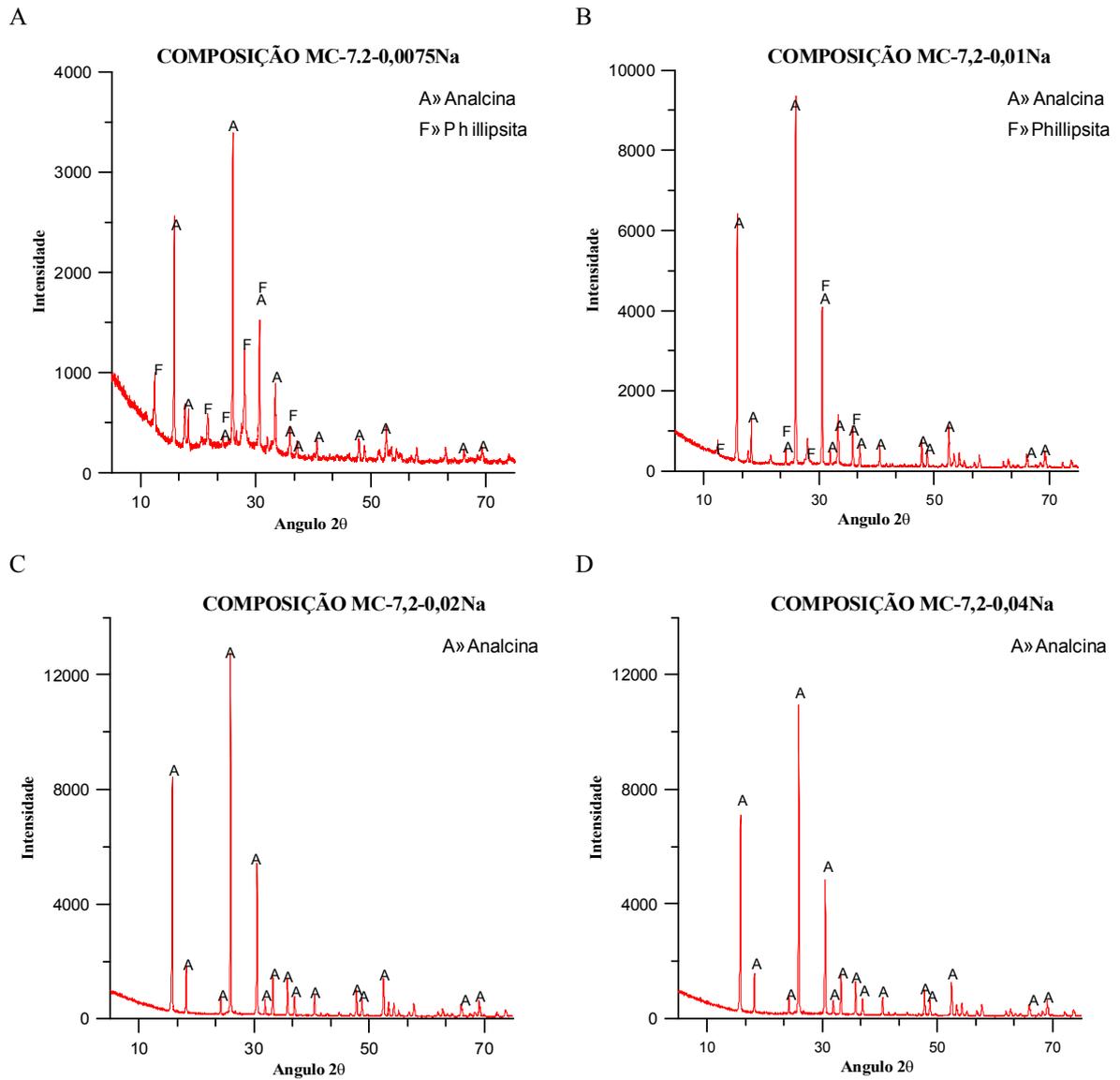


Figura 33: Influência da disponibilidade de sódio na formação de analcina amostra A=MC-D-7,2-0,075Na; B=MC-D-7,2-0,01Na; C=MC-D-7,2-0,02Na e D= MC-D-7,2-0,04Na

De uma forma geral podemos dizer que o aumento da disponibilidade de sódio no meio reacional proporciona a formação de analcina e inibe a formação de phillipsita. No difratograma de raios x observa-se que as maiores quantidades de analcina cristalizadas são encontradas quando se utilizou 0,02 moles de NaOH (MC-7,2-0,02Na), ver Figura 33C, fato observado pelas intensidades do DRX. Para valores superiores á 0,02 moles em NaOH esta influência começar a agir de forma desfavorável no processo, ou seja, diminuindo a quantidade de analcina formada, o que fica evidenciado pela diminuição dos picos, isso pode ser identificado observando a Figura 34. Estes resultados estão de acordo com as previsões feitas nos ensaios preliminares e os encontrados por Baur (1911) citados por Breck (1974).

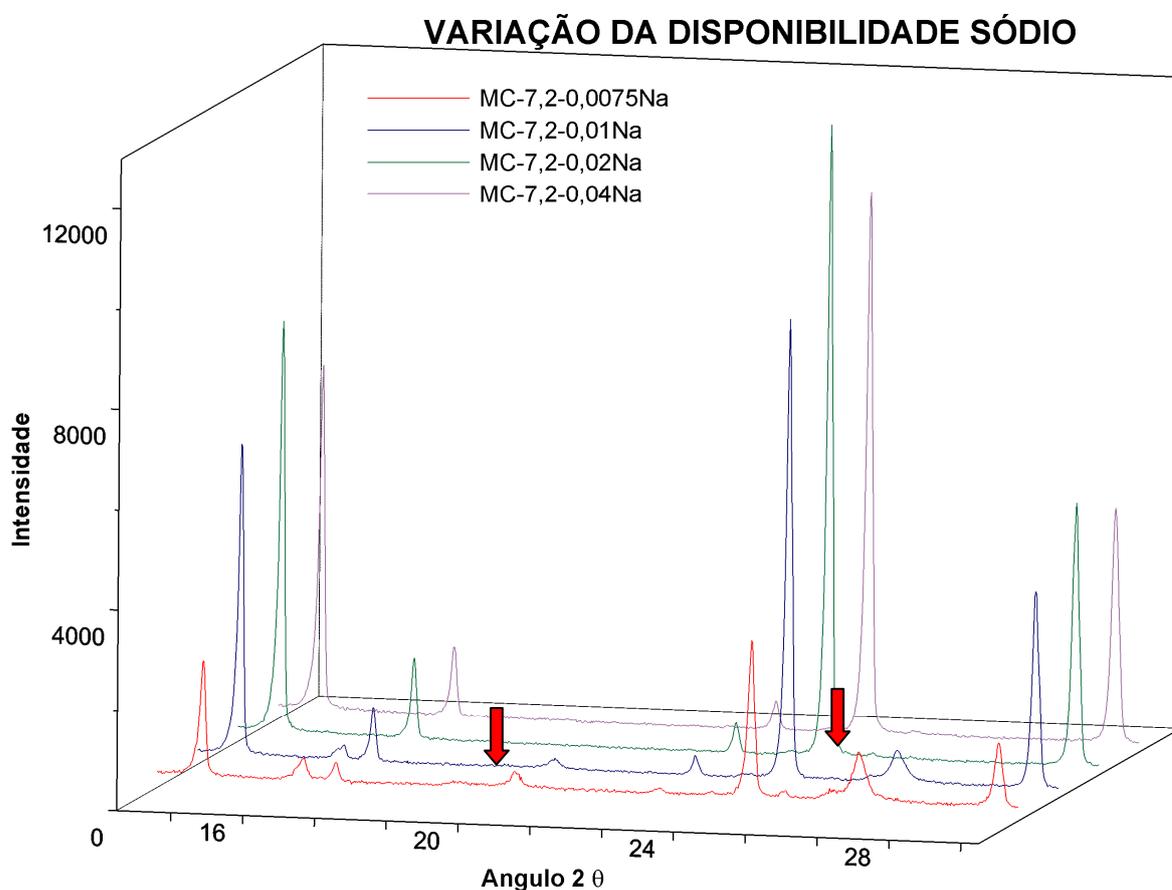


Figura 34: Gráfico comparativo dos DRX para os ensaios da variação da disponibilidade de sódio no meio reacional

Com base nestes ensaios a quantidade de sódio que proporciona a melhor formação de analcina é a expostas nas Figuras 33C, na qual teve em sua composição 0,02 moles de NaOH.

5.2.3- Influência do Teor de Sílica no Meio Reacional

A cristalização de analcina é observada em todos os ensaios propostos para a variação do teor de sílica no meio reacional (ver Figura 35). Para valores pequenos de sílica também são identificados picos referentes ao anatásio e quartzo, que estavam presentes na metacaulinita, usada como material de partida. Provavelmente grandes excessos de sílica no meio reacional mascaram os picos de anatásio e quartzo.

Picos gerados pelo DRX referentes a phillipsita só são encontrados na composição MC-7,0-0,02Na (Figura 29B) com intensidades pequenas, aparecendo praticamente como impurezas no processo de síntese.

Para se averiguar quais as alterações que o teor de sílica no meio reacional causa nas fases cristalinas formadas, foram propostos ensaios descritos na Tabela 14, onde se permaneceu constante a quantidade de sódio em 0,02 moles de NaOH e variou-se a disponibilidade de sílica de 2,5 a 7,3.

Tabela 14: Descrição dos ensaios com variação da disponibilidade de sódio

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	Figura
MC-2,5-0,02Na	2,5	0,02	35 ^a
MC-4,0-0,02Na	4,0	0,02	35B
MC-5,0-0,02Na	5,0	0,02	35C
MC-6,0-0,02Na	6,0	0,02	35D
MC-7,0-0,02Na	7,0	0,02	29B
MC-7,2-0,02Na	7,2	0,02	29D
MC-7,3-0,02Na	7,3	0,02	29F

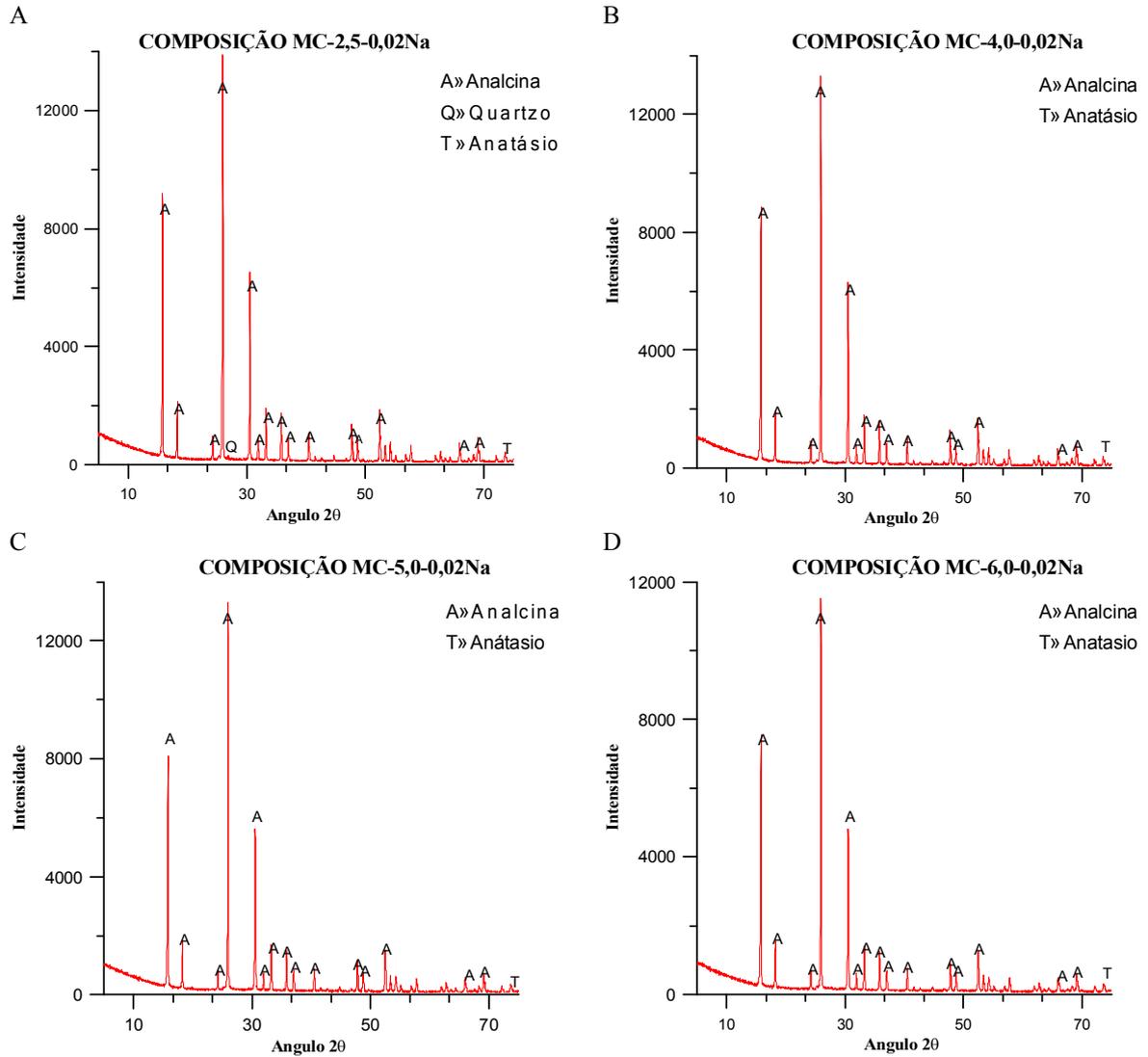


Figura 35: Variação da disponibilidade de sílica no meio reacional para as amostras A=MC-2,5-0,02Na; B=MC-4,0-0,02Na; C=MC-5,0-0,02Na e D=MC-6,0-0,02Na

As micrografias da amostra MC-2,5-0,02Na mostram somente o surgimento de uma morfologia á trapezohedrica entalhada isso pode ser observado na Figura 36C. Isso comprova que o excesso de sílica no meio reacional leva a cristalização de analcina com duas morfologias distintas, fato que de ser observado as micrografias expostas na Figura 31C.

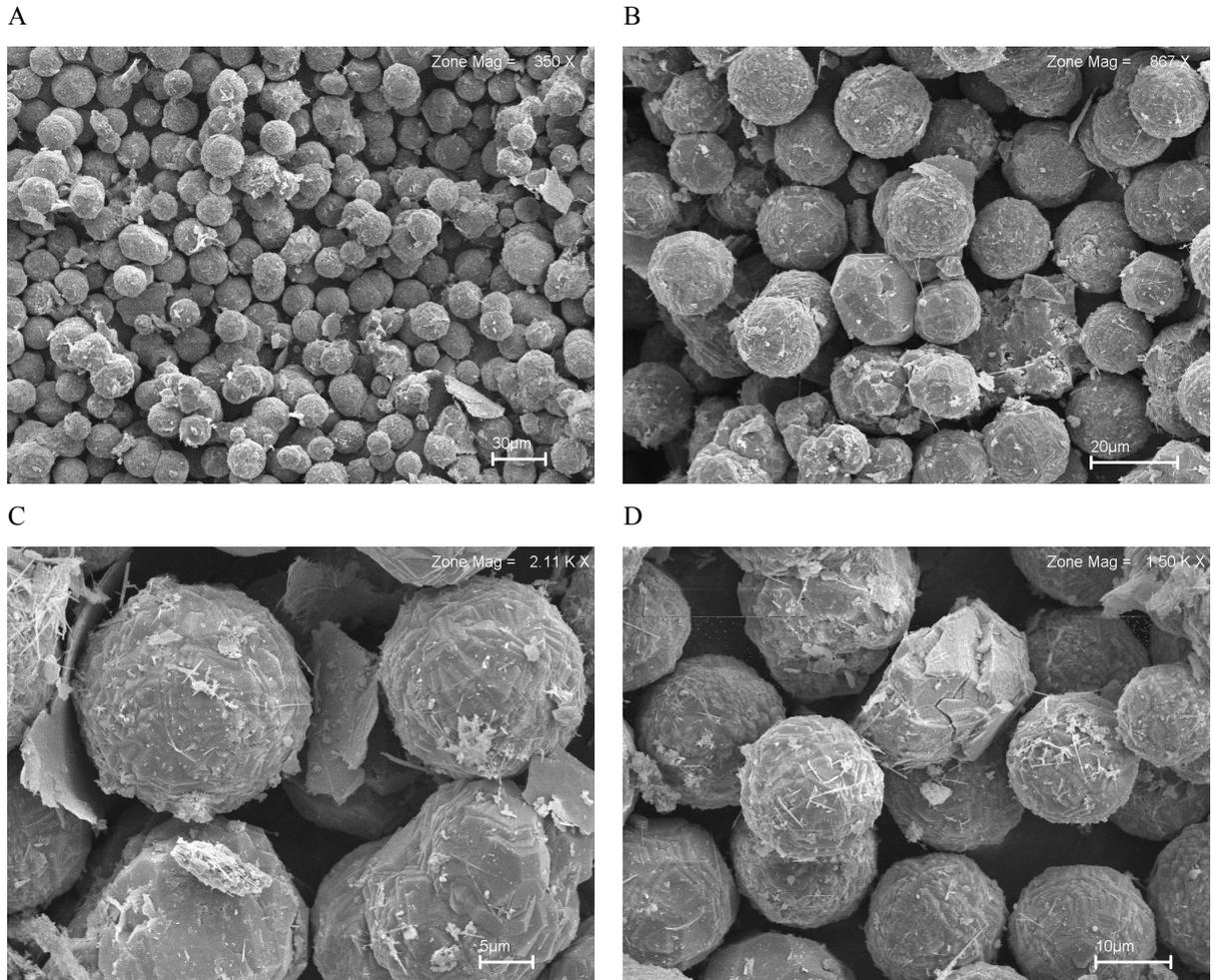


Figura 36: Micrografias da amostra MC-2,5-0,02Na

Houve um decréscimo na intensidade dos picos de analcina quando foi aumentada a relação Si/Al=2,5 até 7,0 observado principalmente nas distâncias interplanares $d_1=5,60$ e $d_2=3,43$ (em 2θ), voltando a encontrar um valor máximo na relação Si/Al 7,2 para novamente começar a decrescer, isso pode ser observado no difratograma de raios x exposto na Figura 38 o qual mostra uma varredura em 2θ do ângulo 15° a 31° .

Podemos dizer então que o aumento da relação Si/Al de 2,5 a 7,0 age de forma inversamente proporcional à cristalização de analcina, este comportamento é alterado em 7,2 onde encontra novamente seu valor máximo, para então começa a decair, fato que pode ser comprovado na Figura 37.

Para a relação Si/Al=2,5 e 7,2 não são observadas diferenças nos difratogramas gerados por tais ensaios, por isso são considerados os melhores resultados para obtenção de analcina.

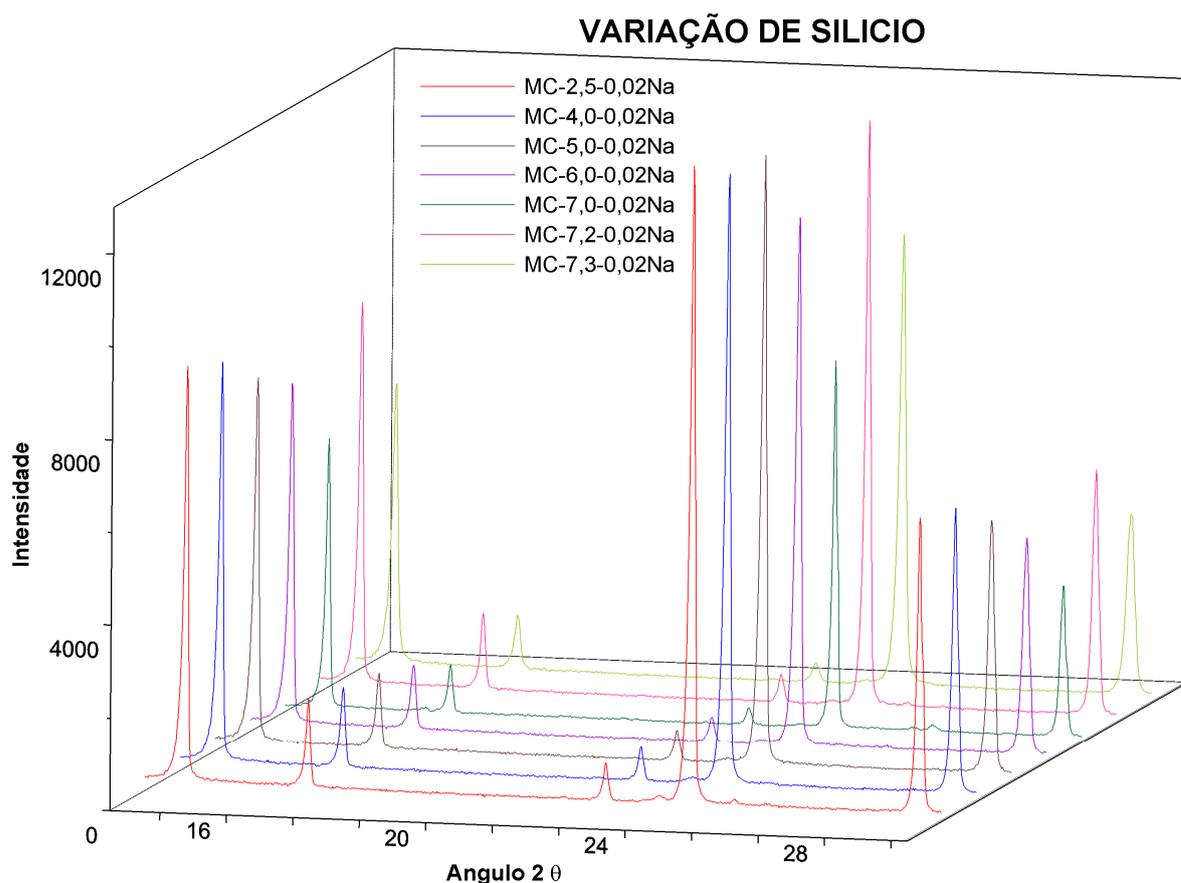


Figura 37: Difratograma de raios x da variação do teor de silício no meio reacional na qual se permaneceu constante a disponibilidade de sódio em 0,02 moles em hidróxido de sódio.

5.2.4- Influência do pH

Nos ensaios realizados observou-se a formação de analcina como fase cristalina predominante, sem o aparecimento de nenhum outro material cristalino e ausência aparente de substâncias amorfas, fato que pode ser comprovado na Figura 38 o qual mostra os difratogramas de raios x da faixa de 15° a 31° das amostras segundo a composição exposta na Tabela 8 onde foi variado o pH através da adição de água no meio reacional.

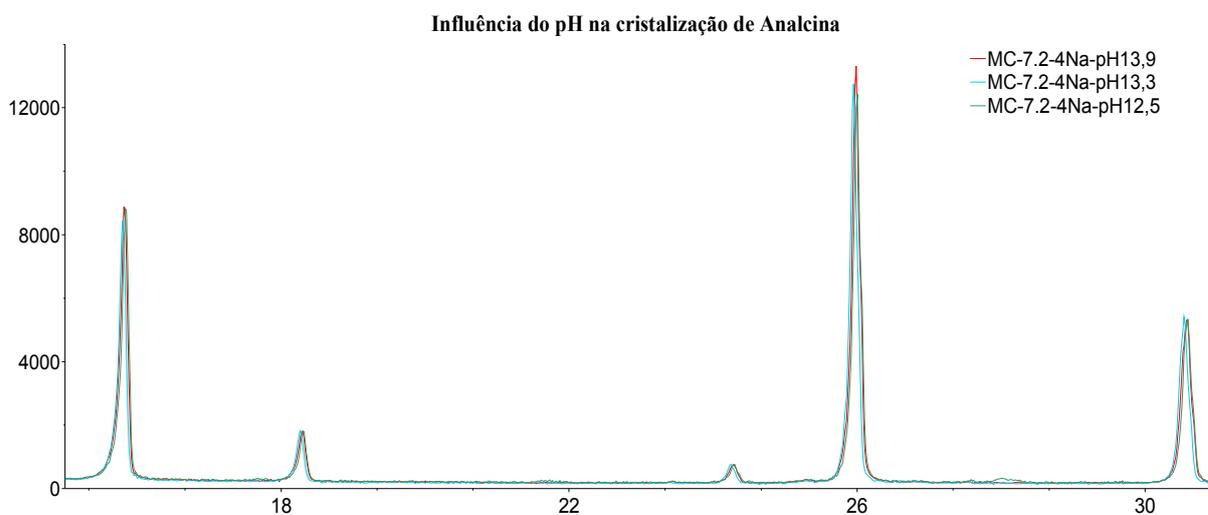


Figura 38: Influência do potencial hidrogênio iônico na formação da analcina

Os difratogramas obtidos nesta fase do trabalho coincidem com o exposto o na Figura 29D, não sendo notadas diferença entre os difratogramas em nenhum dos planos (h,k,l) ou mesmo na intensidade geradas por tais planos. Fica comprovado que experimentalmente que variações de pH na mistura reacional, não geram quaisquer modificações nas fases zeolíticas formada, pelo menos no que se refere à formação de analcina.

5.2.5- Influência da Natureza da Fonte de Sílica na Formação de Analcina

Foram determinadas as proporções estequiométricas que levam a formação de analcina, utilizando como material de partida a metacaulinita, diatomito e hidróxido de sódio. Alterou-se simplesmente a natureza da fonte de sílica e permanecendo-se constante a demais variáveis do processo, a Tabela 15 mostra as fontes de sílica.

Alguns ensaios levaram a formação de outros compostos cristalinos entre os quais destacamos: mordenita, phillipsita e quartzo.

Tabela 15: Descrição das amostras para variação da natureza da fonte de sílica

Amostra	Si/Al	n° moles Na(OH)	Fonte	Figura
MC-7,2-0,02Na-Silicato de sódio	7,2	--	Na ₂ SiO ₂	40A
MC-7,2-0,02Na-Sílica Gel	7,2	0,02	Sílica Gel	40B
MC-7,2-0,02Na-Cristobalita	7,2	0,02	Cristobalita	40C
MC-7,2-0,02Na-Diatomito	7,2	0,02	Diatomito	40D
MC-7,2-0,02Na-Aerosil	7,2	0,02	Aerosil	40E
MC-7,2-0,02Na-Sioclay	7,2	0,02	Sioclay	40F

Houve somente a formação de analcina como único composto cristalino nas amostras que foram realizadas tendo como fonte de sílica: silicato de sódio, diatomito e sioclay (ver Figura 39A D e F). Nenhum afastamento nas distâncias interplanares ou nas intensidades geradas pela reflexão dos raios x quando confrontados entre si. Nas micrografias da analcina sintetizada tendo como fonte sílica o silicato de sódio (MC-7,2-0,02Na-Silicato de sódio) apresentaram-se bastante heterogêneo, mas é possível a identificação da morfologia trapezohedrica entalhada (Figura 40). Isso relata mesmo que o produto desta síntese tenha obtido um DRX próximo do sintetizado com diatomito (MC-7,2-0,02Na-Diatomito) apresentaram micrografias bem distintas, no que se refere a homogeneidade do produto formado.

O difratograma de raios x do produto sintetizado, no qual foi utilizado como fonte de sílica, a sílica gel na mistura reacional (Figura 39B) revela a cristalização de três zeólitas: analcina, phillipsita e mordenita, sendo analcina como fase cristalina predominante. Nas micrografias podem ser identificadas morfologias características da analcina na forma trapezohedrica entalhada, conforme exposto na Figura 42A, Também são identificadas formas

morfológicas octagonal (Figura 42D) referentes à mordenita citado por Tschernich (1992). A Figura 42 B e C mostra morfologias coincidentes com a phillipsita citadas por Tschernich (1992).

Nos ensaios realizados como a cristobalita, obteve-se a formação de analcina e phillipsita, mas também são identificados picos de quartzo e cristobalita, isso indica que parte do material de partida não reagiu (Figura 39C). Segundo Rodrigues(1984), “ A medida que o reagente é menos cristalino ou mais solúvel no sistema, aumenta a quantidade de zeólita produzida. Este fato está de acordo com as teorias de Zhdanov que admitem a formação de um sólido amorfo intermediário antes da cristalização da zeólita”. Os resultados para fonte de sílica Cristobalita não mostram tal comportamento, não a divergências significativas entre as intensidades dos DRX dos produtos sintetizados a partir da sílica diatomito e cristobalita, há não ser o indicio de que parte do material de partida não reagiu. A disponibilidade de sódio no meio reacional parece influenciar de forma muito mais determinante na cristalização das zeólitas do que a cristalinidade ou não da fonte complementar dos materiais de partida.

Na mistura reacional em que foi usada fonte de sílica o aerosil, obteve-se a formação de mordenita como fase cristalina predominante, mas também são identificados picos de phillipsita e quartzo. Este quartzo diferiu-se dos que apareceram nos produtos até este momento, porque há indícios de terem sido cristalizados com os produtos e não mais presentes originalmente nos reagentes, fato que pode ser observado pela intensidade relativa (Figura 39E). As micrografias expostas na Figura 41B mostram morfologias características da zeólita mordenita, confirmando os resultados encontrados nos difratogramas de raios x. Nesta síntese também é observada morfologia ortorômbicos (Figura 41D), provavelmente referentes à cristalização de analcina, conforme citada Ghobarkar (1998), ressalta-se que não são identificados picos de difração referentes a tal mineral, isso se deve a vários fatores entre os quais se destacam a baixa quantidade deste material na amostra, má cristalização da analcina e a picos superpostos com a mordenita.

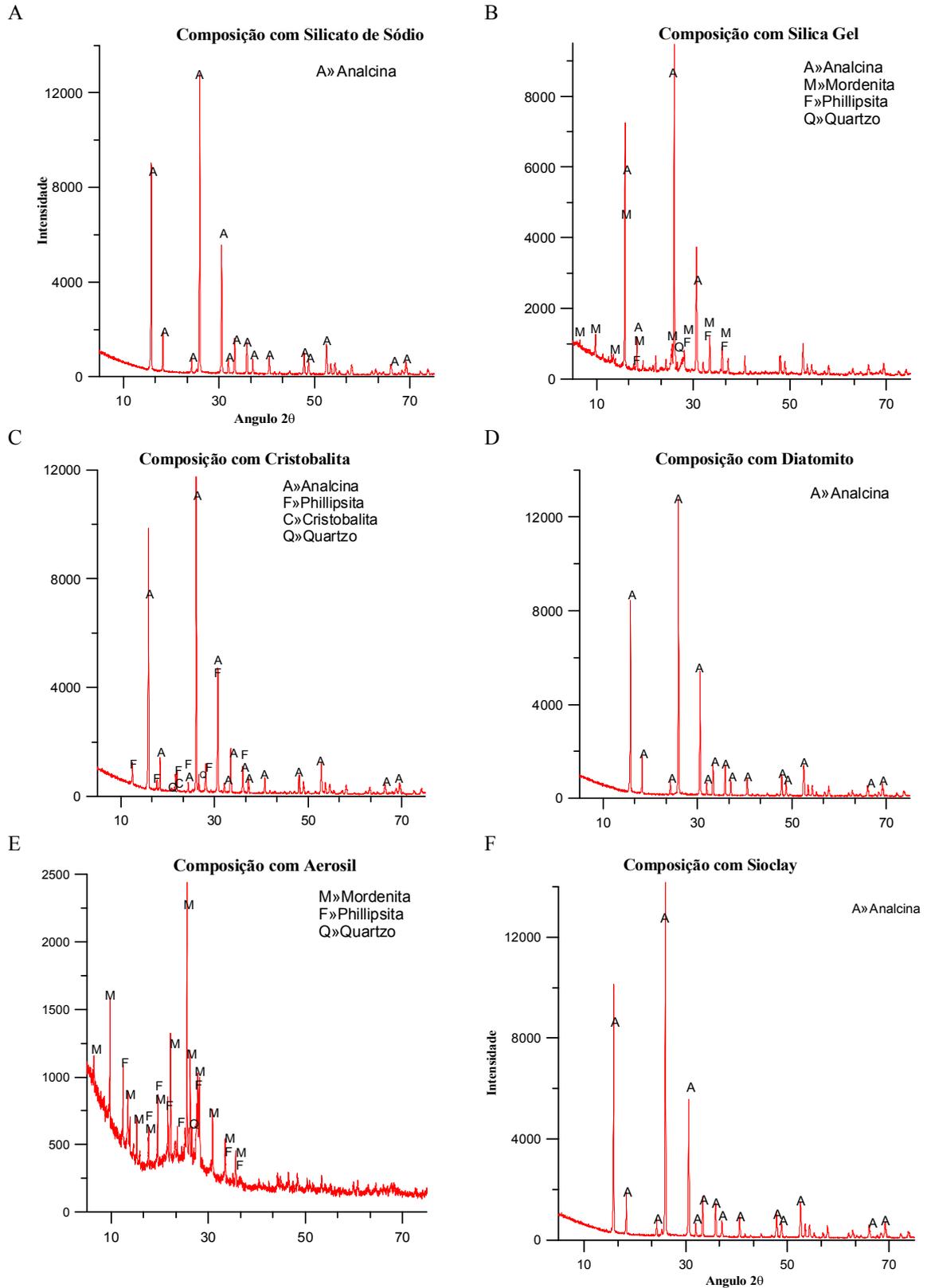


Figura 39: DRX dos produtos sintetizados com as diferentes fontes de sílica

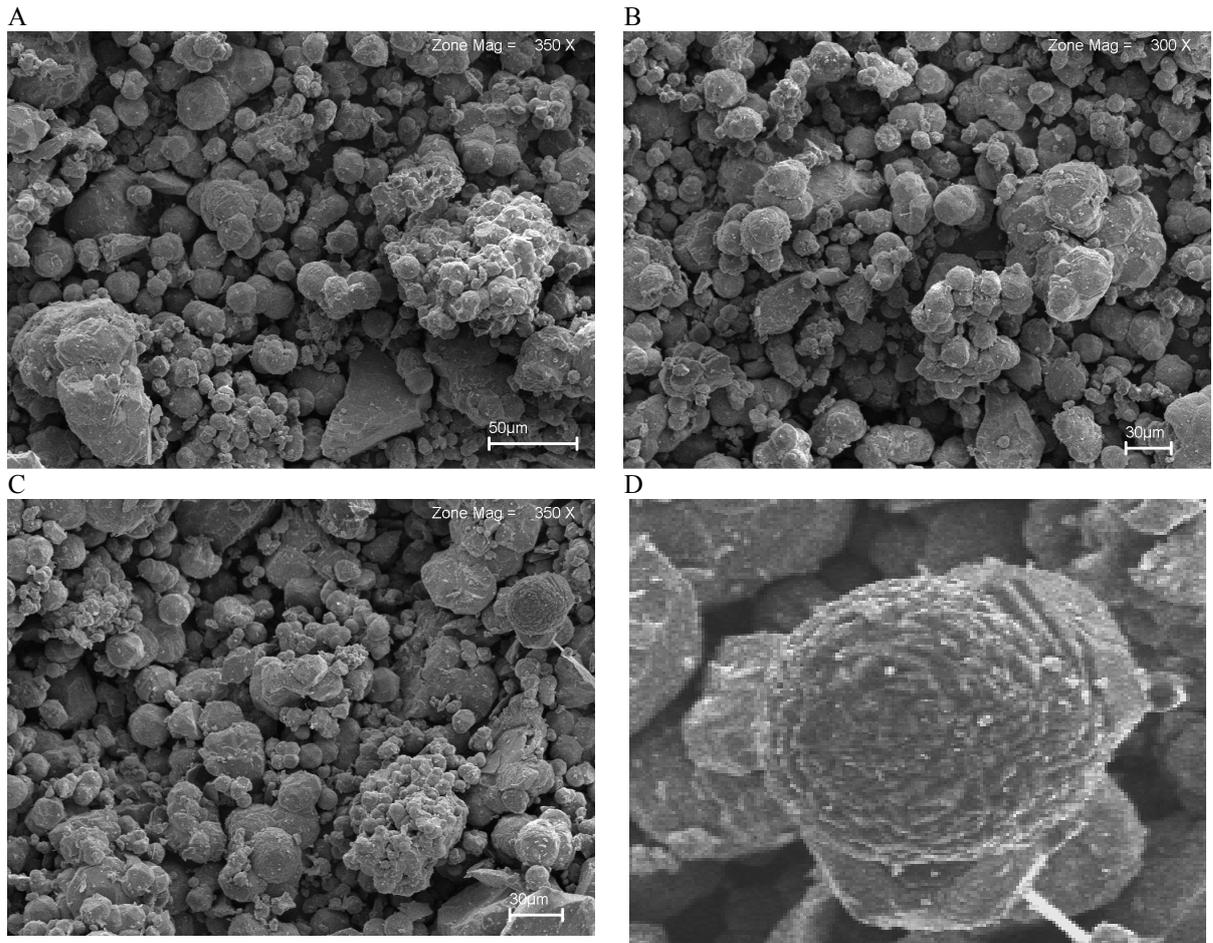


Figura 40: Micrografias da analcina sintetizada com fonte sílica o silicato de sódio (MC-7,2-0,02Na-silicato de sódio)

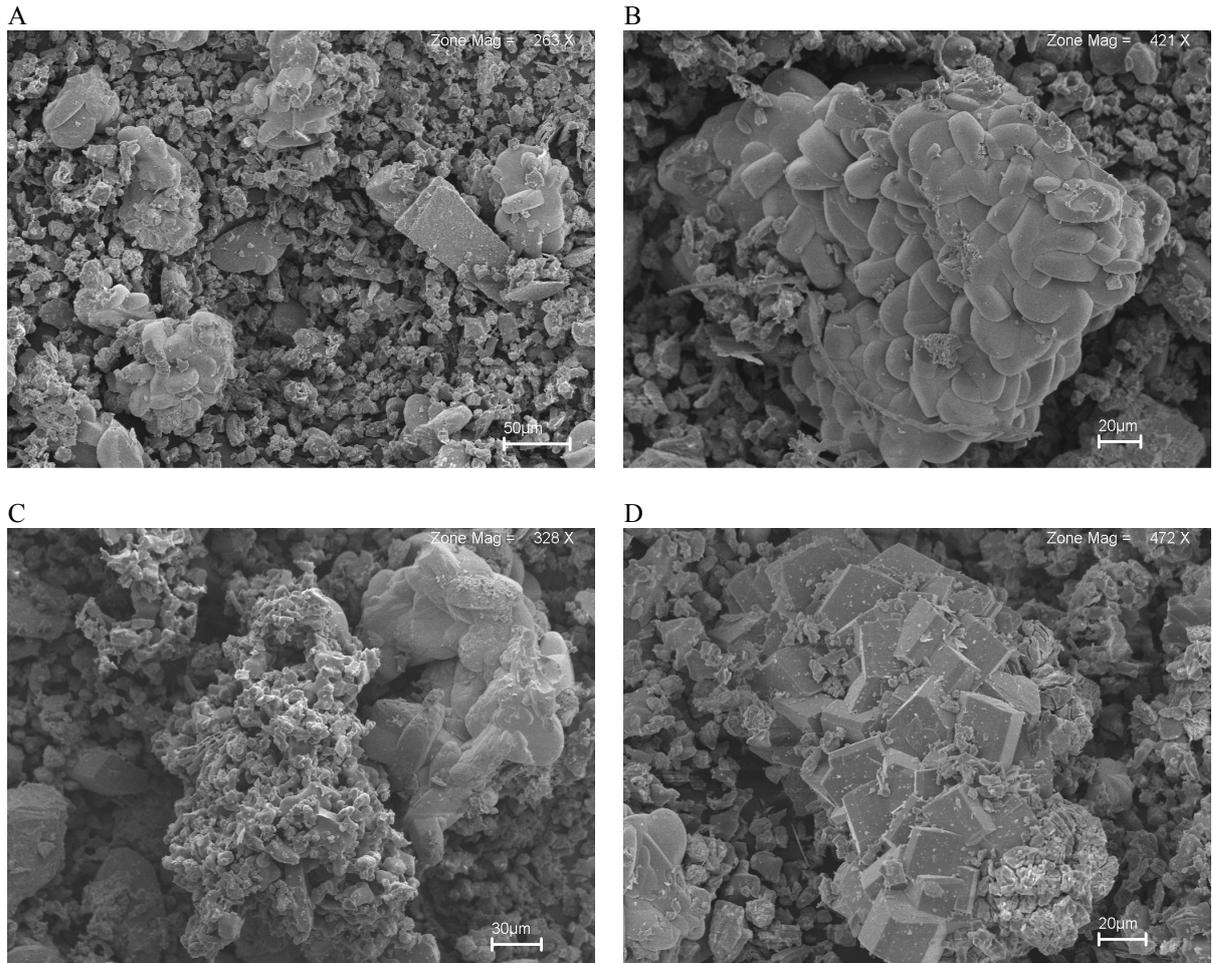


Figura 41: Micrografias da sintetizada realizada com fonte de aerosil (MC-7,2-0,02Na-Aerosil)

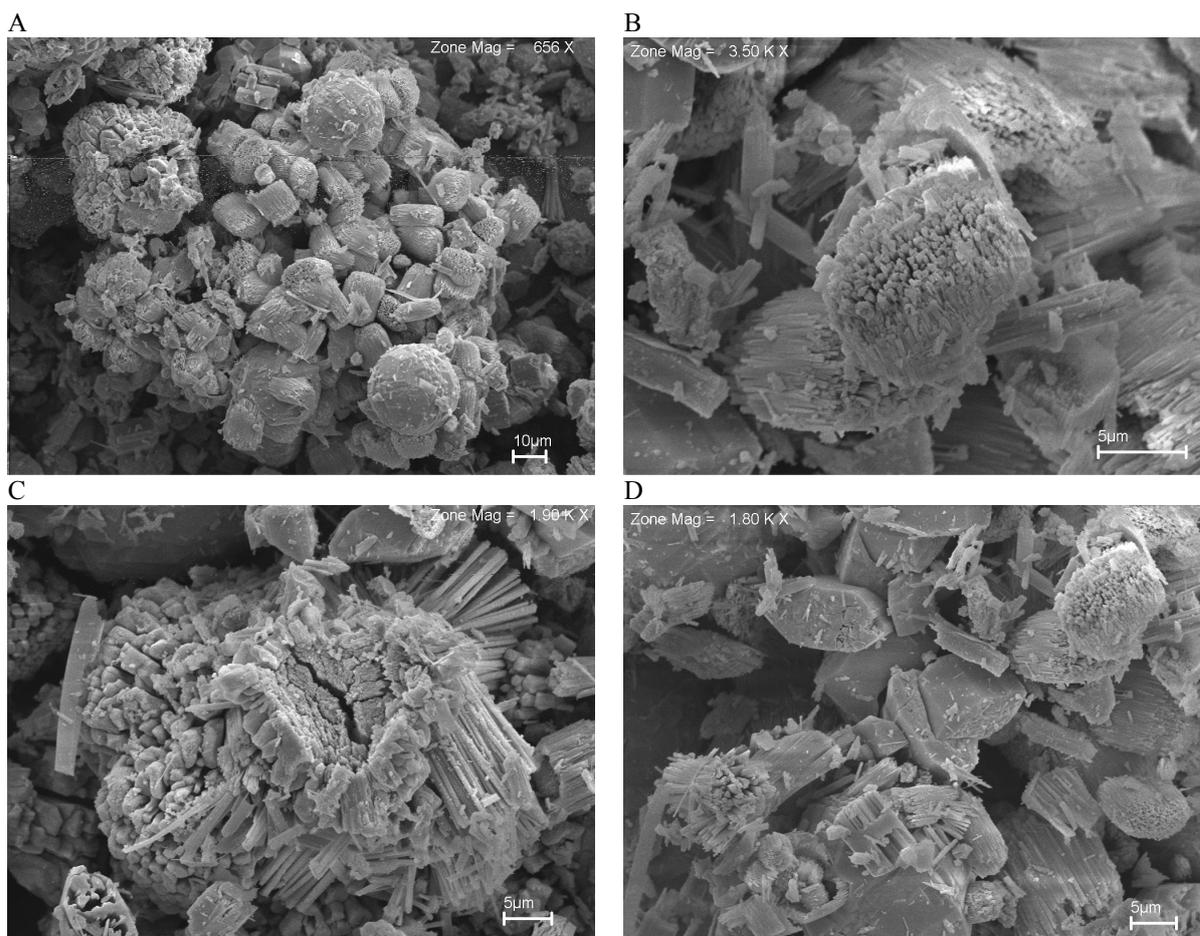


Figura 42: Micrografias da síntese que teve como fonte de sílica gel (MC-7,2-0,02Na-sílica gel)

Observaram-se mudanças claras quando determinadas fontes de sílica foram usadas. Uma tendência a formar zeólitas de alta relação silício alumínio (mordenita) dependendo da fonte de sílica, com isso pode-se dizer que o excesso de sílica no meio reacional leva a formação de zeólitas com baixa relação silício/alumínio dependendo da natureza da sílica usada.

Baseados nisso podemos dizer que a razão Si/Al e quantidade de sódio determinadas são o ideais quando utiliza-se diatomito como fonte de sílica e que mostra resultados semelhantes quando as fontes são o sioclay e o silicato de sódio, embora mudanças morfológicas possam estar acontecendo, com foram comprovados nas micrografias das amostras sintetizadas com silicato de sódio exposta na Figura 40.

5.2.6- Influência do Tempo de Autoclavagem na Formação de Analcina

Nos ensaios realizados com 6 horas, 18 horas, 24 horas e 48 horas ocorreu a cristalização de analcina. O difratograma de raios x do ângulo de 15 a 31°, ilustrado na Figura 43 mostra os produtos sintetizados com os diferentes tempos de autoclavagem, no qual se permaneceu constante a temperatura (215°C), razão silício alumínio e disponibilidade de sódio, segundo a amostra MC-7,2-0,02Na, utilizando como fonte de sílica diatomito.

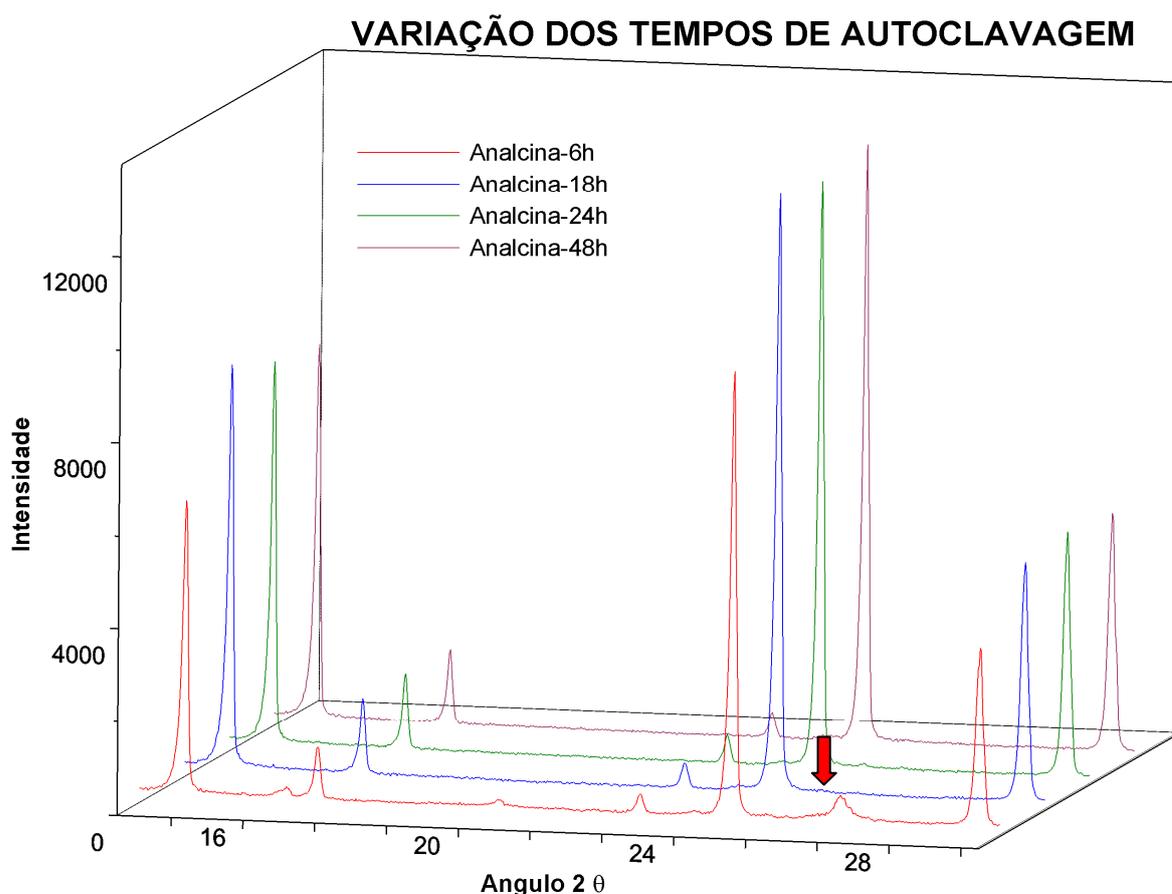


Figura 43: Influência do tempo de autoclavagem na formação da analcina

Na amostra que foram submetidas a tempos de autoclavagem de 6 horas observou-se, além do aparecimento da analcina também o surgimento de phillipsita como fase secundária (Figura 43) a seta vermelha mostra localização de seu pico.

Quando o tempo de reação aumentou de 6 horas para 18 horas existe um aumento na intensidade dos picos de analcina e destruição do pico de phillipsita. Nos produtos submetidos a 18 horas, 24 horas e 48 horas dos tempos de autoclavagem, não foram observadas diferenças significativas nas intensidades geradas pela reflexão dos raios x, fato que se enquadra nas informações citadas por Breck (1974), que relata que grandes tempos reacionais não

produzem alterações na qualidade da analcina. A partir de 18 horas há a formação de analcina com boas características.

5.3- CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ADSORVENTE

5.3.1- Transformações Térmicas

A perda ignição ou perda ao fogo determinadas para a analcina encontra-se exposta na Tabela 16, na qual porções de analcina foram submetidas a diferentes temperaturas de aquecimento; 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

Tabela 16: Perda ao fogo da Analcina (PF)

Analcina	
Temperatura	%Perda ao Fogo
200°C	2.607
400°C	4.139
600°C	3.975
800°C	0.006
1000°C	0.579

Em 200°C é observada uma diminuição em PF 2,607%, geradas provavelmente pela adsorção de água e umidade. As maiores perdas de massa com 4,139% e 3,975% são observadas nas temperaturas de 400° e 600°C, respectivamente, há indícios que são resultantes das moléculas de águas adsorvidas e intra-cristalina.

Santos (1975), relata a existência de dois picos endotérmicos em torno de 200°C e 450°C no ATD/ATG que são comuns em zeólitas, estão associados às denominadas águas zeolíticas, que estão adsorvidas nas zeólitas. Isto é observado na analcina, picos próximos destes valores são observados no ATD/ATD (Figura 44) os quais estão acompanhados a perda de massa o primeiro pico apresenta-se aproximadamente 2% e no segundo 8%.

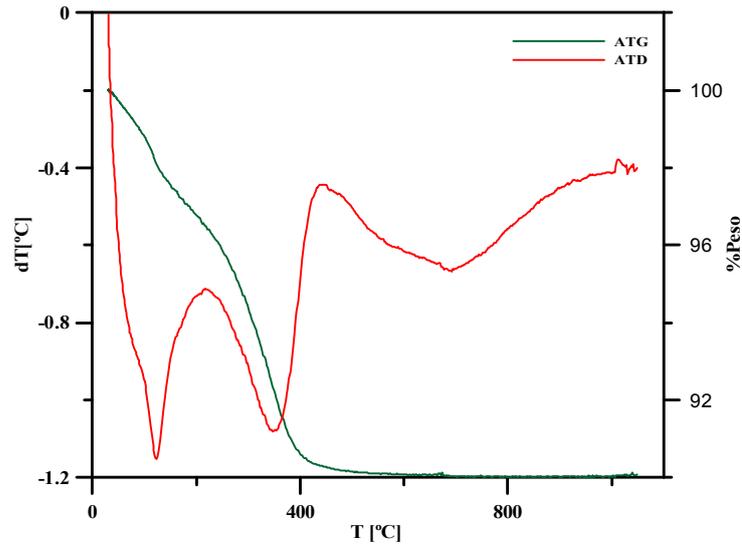


Figura 44: : Análise térmica diferencial e análise térmica gravimétrica da analcina.

O difratograma de raios x de 2θ variando de 15° a 31° das transformações ocorridas na analcina de sódio submetida à calcinação em diferentes temperaturas 200°C , 400°C , 600°C , 800°C e 1000°C por um período constante de 2 horas são ilustrados na Figura 45.

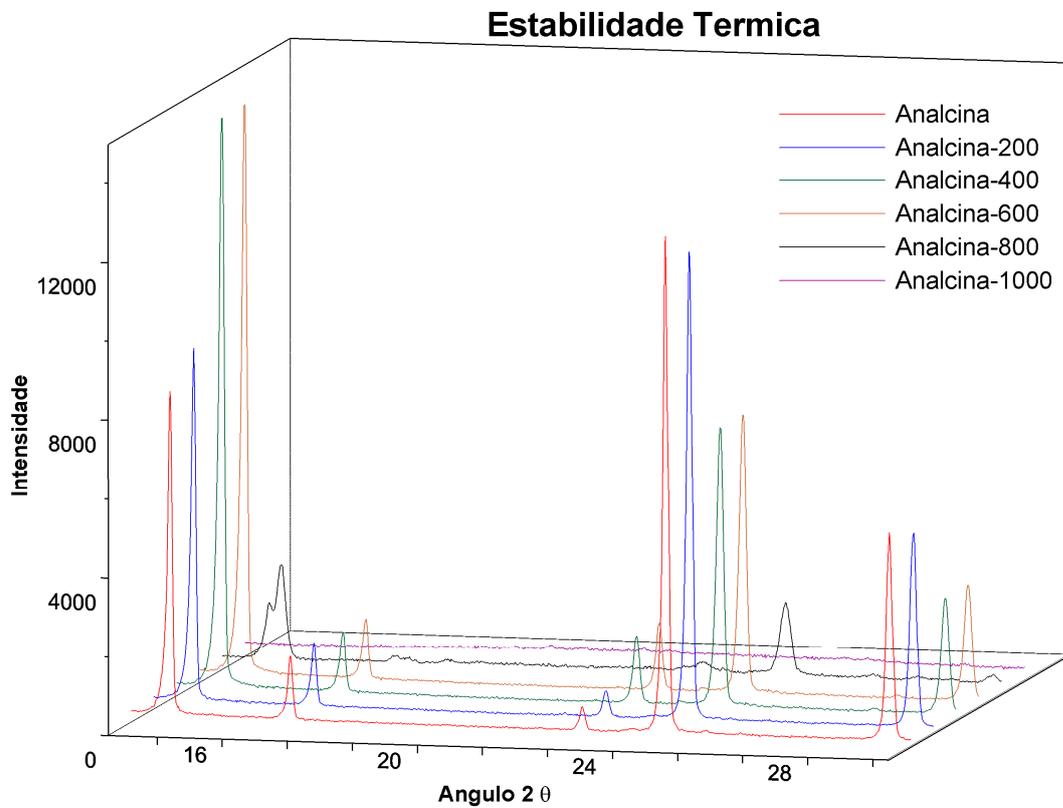


Figura 45: Difratograma de raios x da analcina a temperatura ambiente e calcinadas 200°C , 400°C , 600°C , 800°C e 1000°C por um período constante de 2 horas

Na analcina submetida à calcinação a 200°C não são observadas quaisquer alterações no DRX, nem na intensidade dos picos ou nas distâncias interplanares. Deste modo pode se dizer que os 2% de perda de massa, apontados no ATG e a transformação endotérmica mostrada pelo ATD (Figura 44), não provoca alterações na estrutura cristalina, isso se deve ao fato de que está adsorvida nas camadas superficiais do material, sua saída não gera danos à estrutura cristalina (Figura 45). A morfologia da analcina permanece inalterada como pode ser observado na Figura 46.

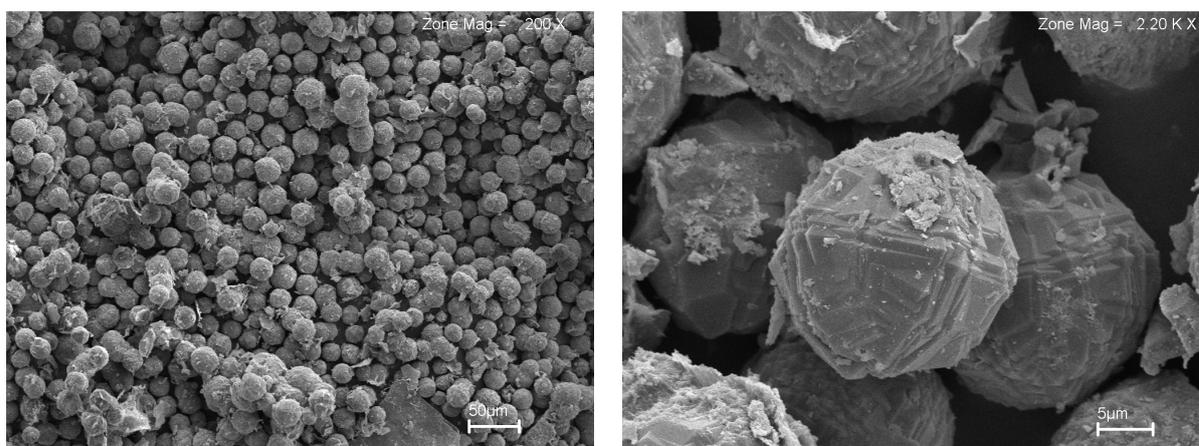


Figura 46: Micrografia da analcina calcinada á 200°C

O segundo pico a 400°C, o qual foi acompanhada de uma perda de massa de 8% (Figura 45) mostra uma diminuição no pico principal da analcina, e aumento no pico próximo a $d=9.78$ além de um afastamento nos planos (h,k,l) isso revela que está ocorrendo uma mudança significativa na estrutura cristalina da analcina, fato que pode ser observado na Figura 47.

Estabilidade Térmica

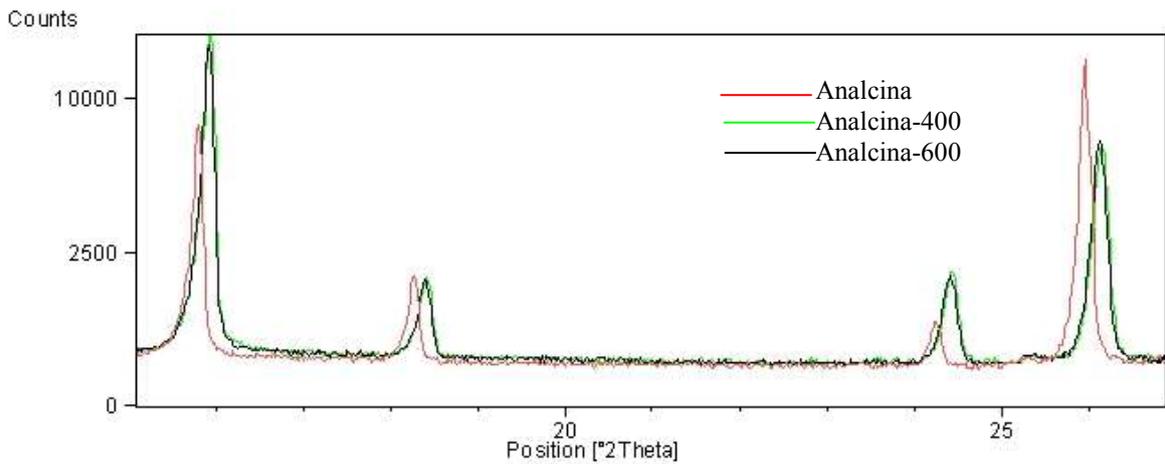


Figura 47: Gráfico comparativo com aumento de zoom da alncina e das amostras calcinadas a 400° e 600°C

Mesmo sofrendo esta alteração na estrutura cristalina, não é observada qualquer mudança na morfologia da alncina, ocorrendo uma espécie de isomorfismo como pode ser observado na micrografia exposta na Figura 48.

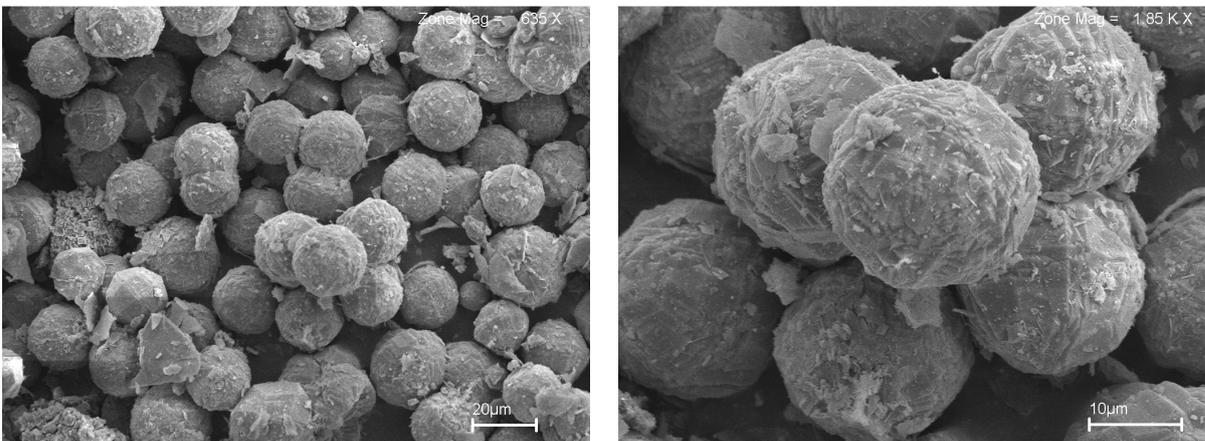


Figura 48: Micrografia da alncina calcinada á 400°C

Existe um deslocamento nos planos (h,k,l) da alncina a temperatura ambiente para alncina-400. Esta estrutura se mantém constante até 600°C sem alteração na intensidade ou mesmo nas distâncias interplanares, um fato importante merece destaque, não há indícios de substancias amorfas, pelo menos em quantidades detectáveis ao DRX, isso implica dizer que a estrutura cristalina está se rearranjando sem ser destruída.

A microscopia da analcina calcinada a 600°C apresentada na Figura 49 mostra que não há indícios de geração de compostos amorfos, a morfologia trapezohedrica entalhada e trapezohedrica dominante não sofreram quaisquer modificações.

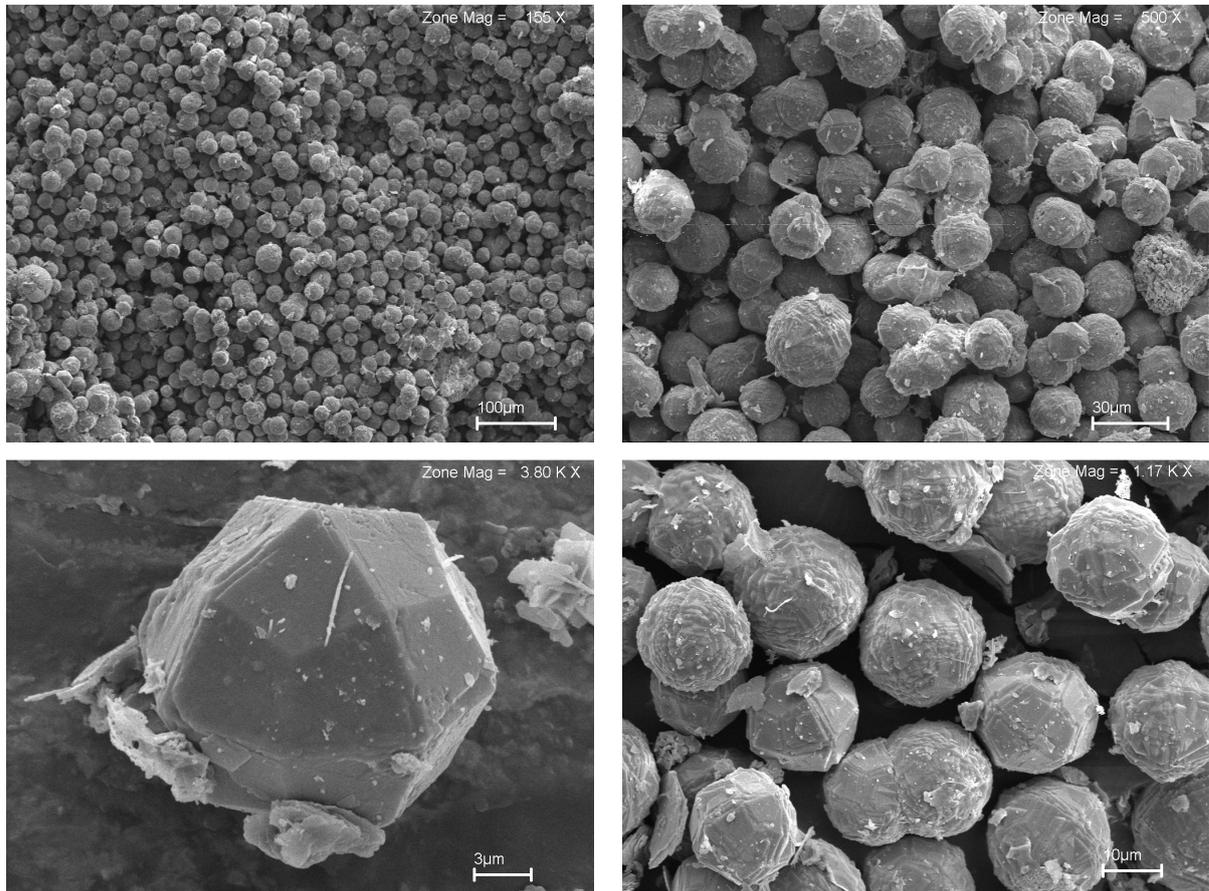


Figura 49: Micrografia da analcina calcinada á 400°C

Para o entendimento de quais as alterações que a estrutura cristalina está sofrendo com o aumento da temperatura foi utilizado o método de Rietveld para refinamento da estrutura.

As características cristalográficas para o modelamento estrutural foram fornecidos pelo ICCD (*International Center for Diffraction Data*). Duas estruturas são possíveis para a analcina uma pertencente ao sistema isométrico e outra ao tetragonal.

Segundo, Breck (1974) para analcina com 100% de sódio pertenceria ao sistema isométrico, à medida que as substituições de seus cátions ocorrem o sistema seria alterado. Mesmo com tal informação as duas estruturas foram testadas.

A diferença ($Y_{obs}-Y_{cal}$) entre os difratogramas calculado (Y_{cal}) e o experimental (Y_{obs}) para ambos os casos há uma tendência à linha horizontal (Figura 50). Isso revela pouca divergência entre os difratogramas calculados por Rietveld e o experimental, mostrando bons graus de aproximação.

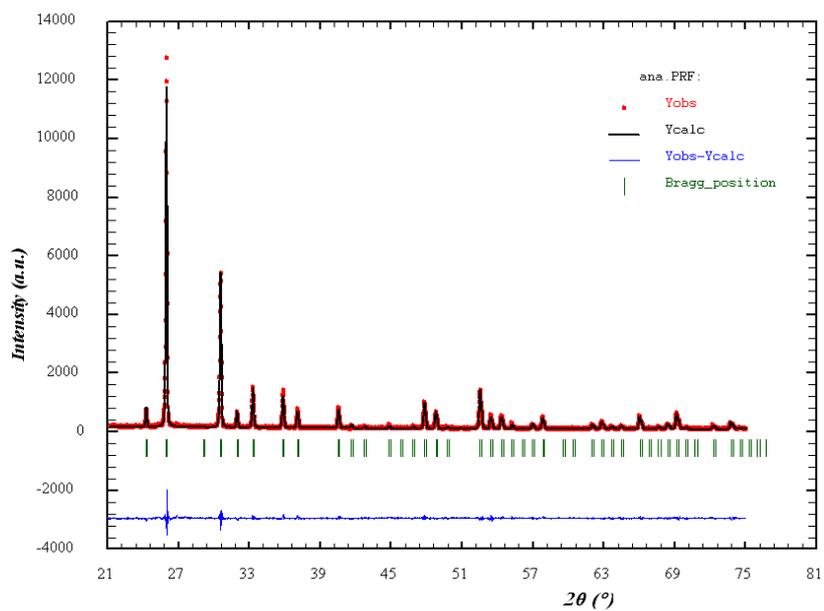
Quanto ao fator de Bragg o resultado mais expressivo foi para sistema isométrico $F_{Bragg}=3,07$, considerado um ótimo refinamento, para analcina no sistema tetragonal obteve-se um valor para $F_{Bragg}=7,65$ considerado aceitável. Os valores de a, b e c para célula unitária ficaram muito próximos para os dois sistemas, os quais são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Parâmetro estimados pelo método de Rietveld

	Isométrico	Tetragonal
F_{Bragg}	3.07	7.65
R_e	3.16	6.65
a	13.704434	13.725704
b	13.704434	13.725704
c	13.704434	13.708812

Através dos valores de a, b e c da célula unitária para o sistema tetragonal observa-se uma proximidade para o sistema isométrico. Baseados nisso e no baixo valor de F_{Bragg} o sistema que melhor se adapta a analcina é o isométrico condizentes com as informações citadas por Breck(1974), embora conclusões mais sólida teriam que serem gerada através de análise de monocristais. Com resultados do refinamento do DRX para analcina isométrica foi gerado um modelo da estrutura cristalina ilustrada na Figura 54A.

Analcina Isométrica



Analcina Tetragonal

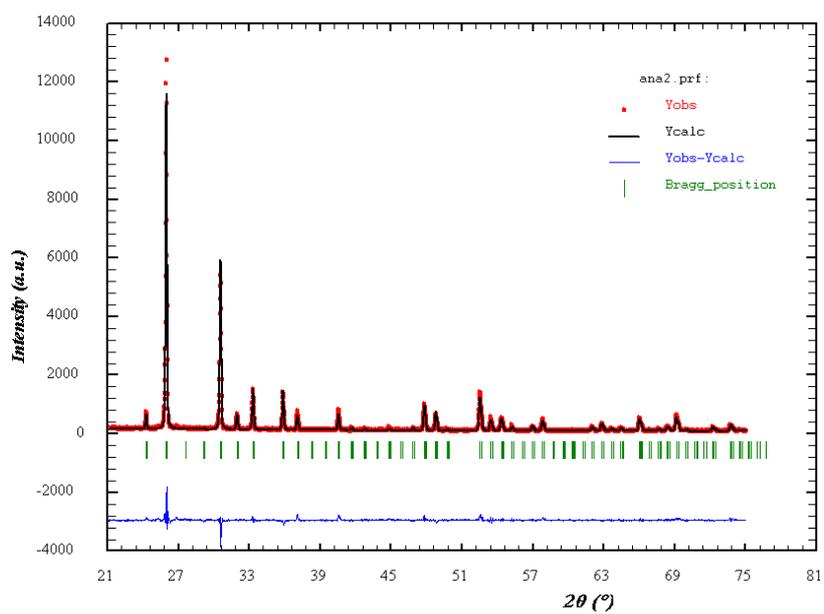


Figura 50: Diferenças entre o difratogramas, calculado e observado para analcina isométrica e tetragonal

Um problema acontecia quando se tentava refinar a estrutura da analcina calcinada a 600°C (analcina-600), a convergência não era atingida, valores elevados para o F_{Bragg} e R_e eram encontrados. Além disso outras variáveis apresentavam valores sem significado físico, entre os quais o fator de temperatura(B) e fator de ocupação (fcc). Isso era indicio que a estrutura cristalina da analcina não se ajustava de forma adequada.

O valor elevado do fator de temperatura para o oxigênio da posição 1/8, chamou atenção, isso era um indicio de que ele provavelmente não pertencia mais à estrutura. Com isso foi proposta uma nova estrutura para esta analcina, retirando o oxigênio da posição 1/8 conservando-a no sistema isométrico.

Seguindo esta alteração o refinamento para analcina-600 foi realizado, o qual mostrou boa aproximação sem diferenças significativas entre os difratogramas observados e o calculado (Figura 51). Apresentou os seguintes valores para o F_{Bragg} 6,45, R_e 5,42 e valores para célula unitária foram $a=b=c=13,6474$. A estrutura cristalina construída através do refinamento encontra-se exposta na Figura 54B.

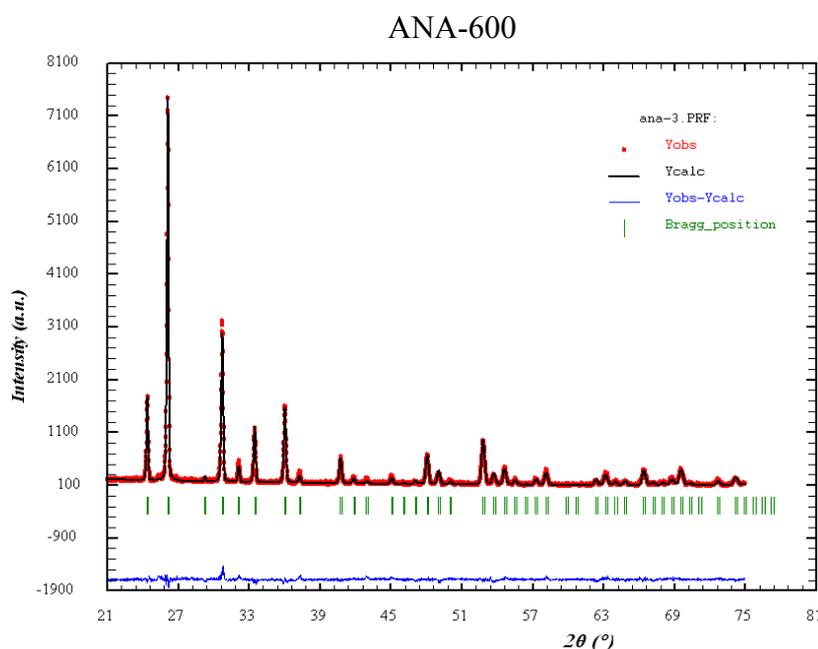


Figura 51: Diferenças entre o difratogramas, calculado e observado para Analcina-600 isométrica

Uma análise semi-quantitativa pode ser obtida através das microscopias eletrônica de varredura. Esta medida foi adotada principalmente para se verificar se existe um indicio de diminuição de oxigênio da analcina para a sua amostra calcinada a 600°C (analcina-600).

Três pontos foram marcados em cada amostra, como podem serem identificados nas Figuras 53A e 54A, os espectros de fluorescência são expostos na Figuras 53 B,C e D para analcina e na Figura 54 B,C e D para analcina-600.

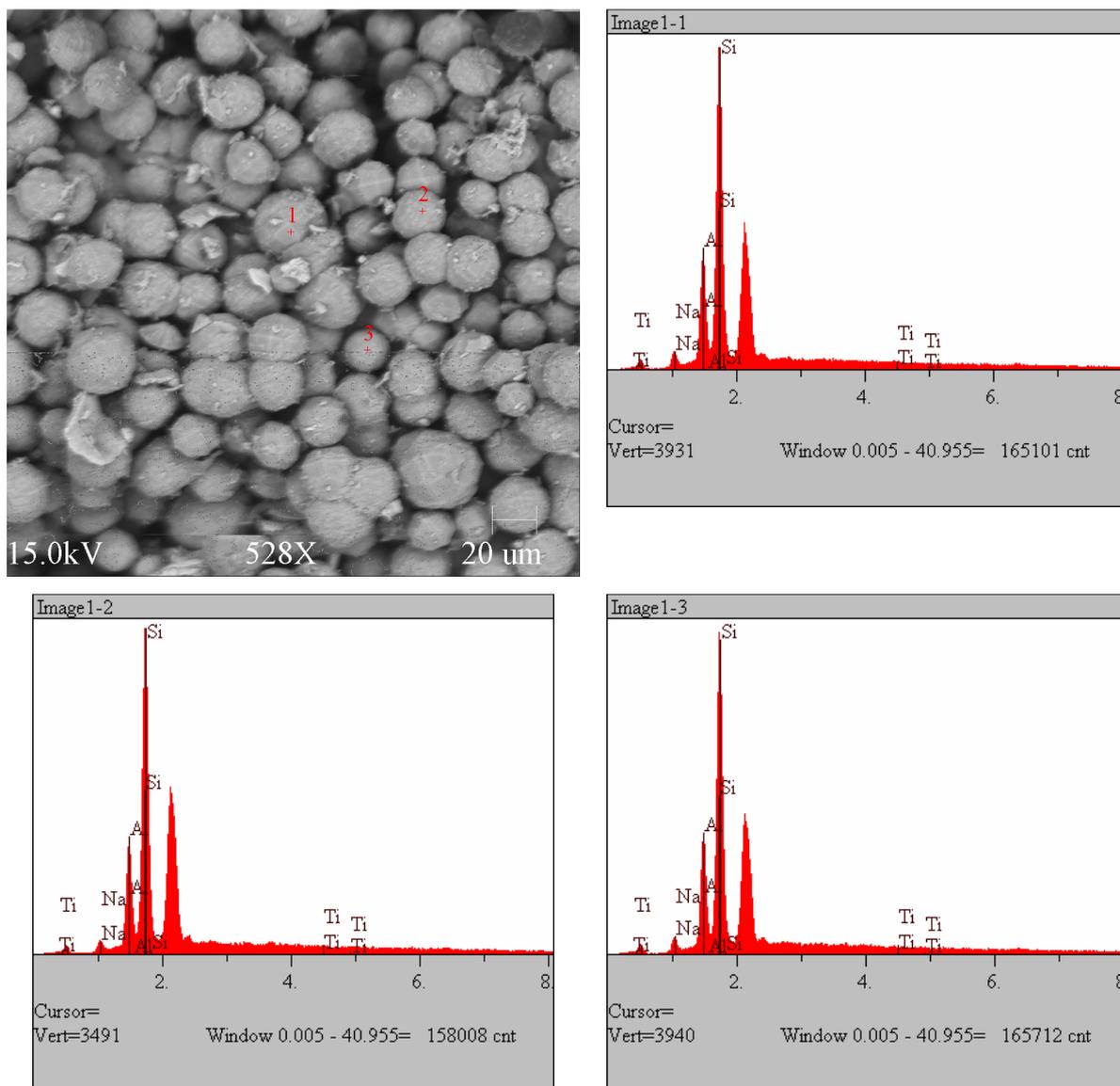


Figura 52: Micrografia da amostra e espectros de fluorescência da analcina

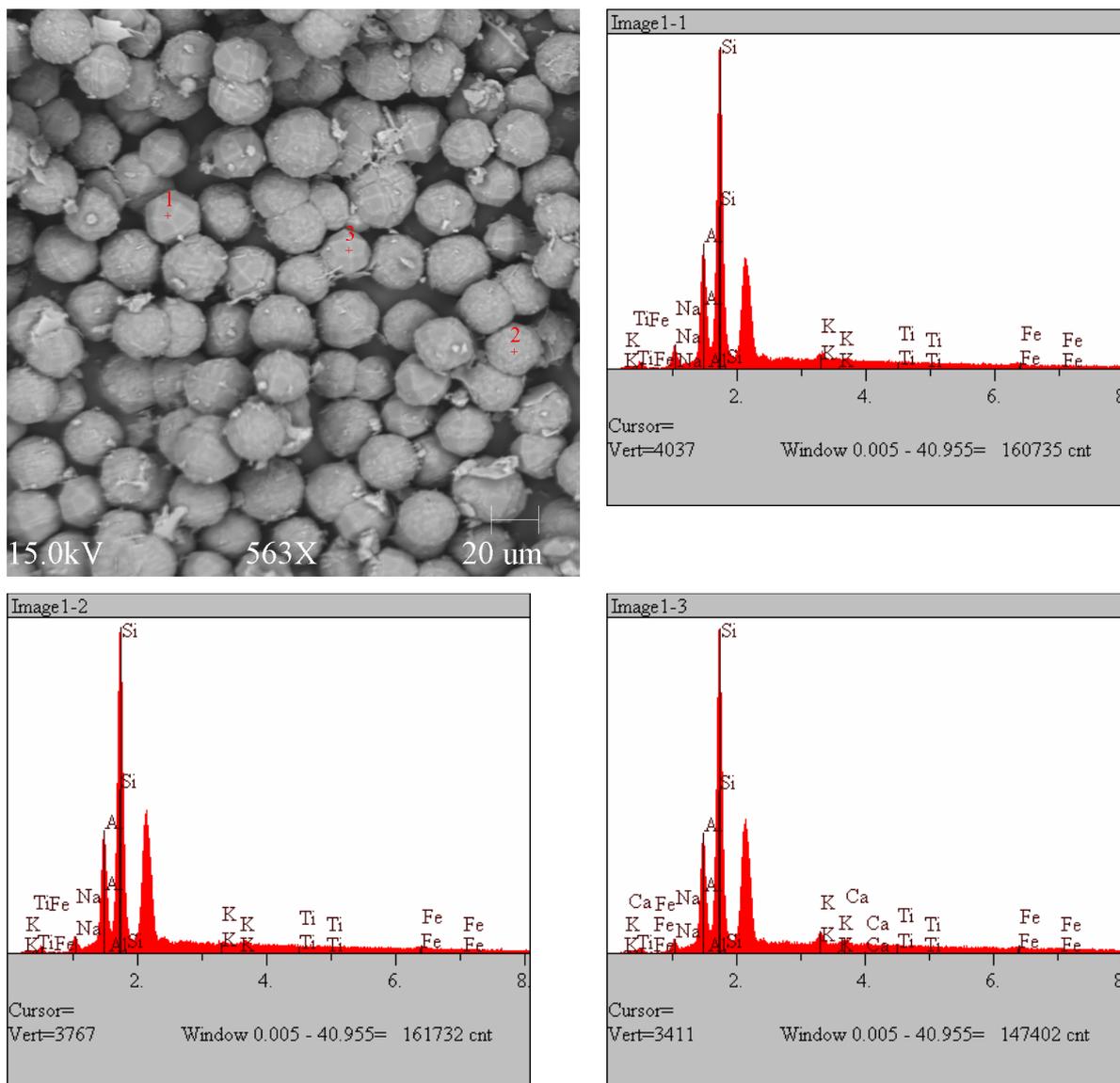


Figura 53: Micrografia da amostra e espectros de fluorescência da analcina-600

Os resultados semi-quantitativos dos principais elementos constituintes estão expostos nas Tabelas 18 e 19. Não são observadas mudanças drásticas quando confronta-se os resultados das porcentagem em massa média (%M) para a os elementos constituintes sódio, alumínio e silício.

Na amostra de analcina-600 também são identificados picos de ferro, o qual já havia sido identificado na análise química do material de partida.

A porcentagem em massa média de oxigênio na analcina era de 7.612333% quando a mesma foi calcinada a 600°C (analcina-600) diminui para cerca de 5.17900%. Isso está de acordo com os resultados apresentados até esse ponto, ocorreu uma diminuição da quantidade de oxigênio. Confirmando os resultados obtidos através do método de Rietveld.

Tabela 18: Principais elementos constituintes da analcina geradas pela microscopia eletrônica de varredura

Analcina							
Elemento	Espectro-1		Espectro-2		Espectro-3		%M Media
	%M1	Erro-1 2-sig	%M2	Error-2 2-sig	%M2	Error-3 2-sig	
O	8.04	0.555	6.943	0.559	7.854	0.547	7.612333
Na	2.677	0.133	1.94	0.121	2.621	0.131	2.412667
Al	16.988	2.984	16.572	3.149	17.598	3.026	17.05267
Si	71.64	0.71	73.781	0.771	71.236	0.707	72.2190
Ti	0.655	0.099	0.764	0.115	0.691	0.101	0.703333

Tabela 19: Principais elementos constituintes da analcina-600 geradas pela microscopia eletrônica de varredura

Analcina-600							
Elemento	Espectro-1		Espectro-2		Espectro-3		Concentração Media
	%M1	Erro-1 2-sig	%M2	Error-2 2-sig	%M2	Error-3 2-sig	
O	5.686	0.45	5.198	0.451	4.653	0.464	5.17900
Na	3.399	0.146	2.505	0.132	1.868	0.12	2.590667
Al	17.83	2.969	17.56	3.086	16.829	3.14	17.40633
Si	67.585	0.667	70.649	0.716	67.605	0.724	68.6130
K	2.581	0.156	0.903	0.098	3.93	0.21	0.154667
Ti	0.258	0.059	0.291	0.066	0.677	0.105	0.408667
Fé	2.661	0.265	2.893	0.292	2.542	0.283	1.9000

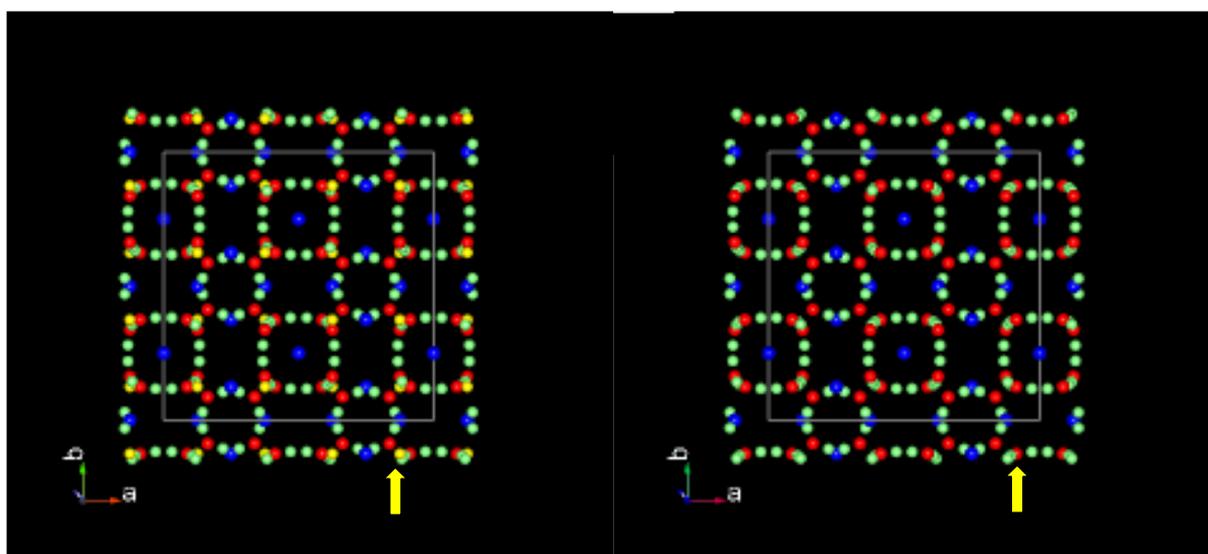


Figura 54: Esquema da estrutura cristalina da analcina exposta em A e da analcina calcinada a 600°C exposta em B

As esferas vermelhas representam os átomos de alumínio e silício na estrutura, que estão localizados nos centros dos tetraedros. As esferas Azuis representam os átomos de sódio, as verdes e as amarelas os átomos de oxigênio em diferentes posições.

As setas amarelas apresentadas na Figura 54A apontam para oxigênio localizado na posição 1/8, observe agora o mesmo lugar na estrutura cristalina apontado pela outra seta na Figura 54B, observe que este oxigênio saiu da estrutura, pertencendo provavelmente a uma molécula de água. Sua saída provocou o afastamento na distância interplanares observadas nas reflexões dos raios x. Este afastamento provoca uma diminuição da célula unitária da analcina fato observado pela diminuição (a,b,c) para analcina $a=b=c=13.704434$ e para Analcina-600 $a=b=c=13,647400$. Esta diminuição terá reflexos na capacidade de adsorção desta substância.

Em 800°C a estrutura da analcina começa a desmontar, fato que pode ser comprovado pela diminuição da intensidade dos picos desta zeólita, alargamentos dos picos, bem como o aparecimento de substâncias não cristalinas, até finalmente desestruturação em 1000°C (Figura 55).

Uma espécie de casca parece começar a saltar dos cristais de analcina calcinados a 800°C que apresentavam morfologia trapezohedrica entalhada, entretanto não é observada uma mudança drástica na forma, isso pode ser observado na Figura 55.

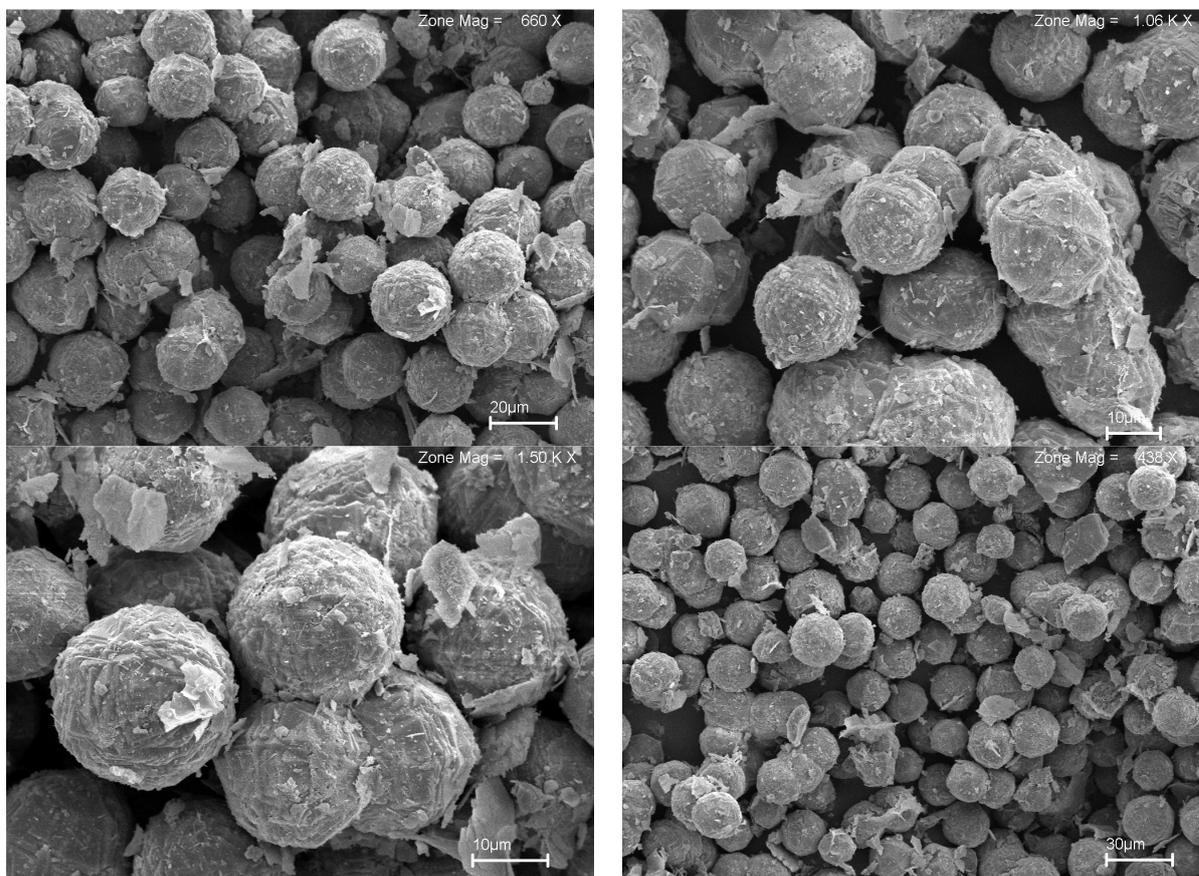


Figura 55: Micrografia da analcina calcinada á 800°C

Em 1000°C a analcina, não apresenta nenhuma forma morfológica definida. A elevação temperatura não só provocou a destruição da analcina como também destruiu a morfologia apresentada, ver Figura 56.

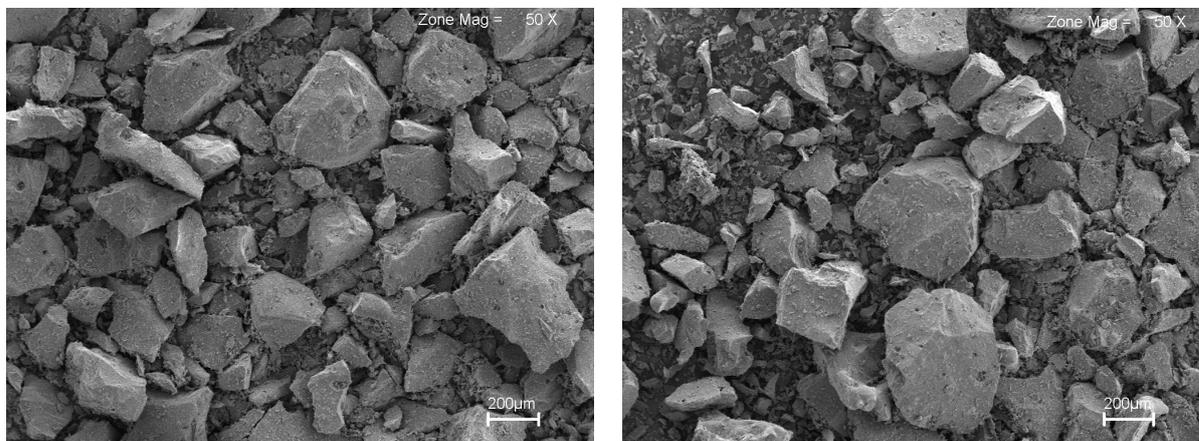


Figura 56: Micrografia da analcina calcinada á 1000°C

5.3.2- Estabilidade em presença ácida

Os resultados de dessorção de sódio obtidos a partir do contato da analcina com soluções de ácido clorídrico de diferentes concentrações são apresentados na Tabela 20. Representações gráficas na forma de uma curva de dessorção em função da concentração de ácido clorídrico estão expostas na Figura 57.

A dessorção (q_d) é dada segundo a equação 4.

$$q_d = \frac{m_{Na}}{M_{Analcina}} \quad (4)$$

Onde:

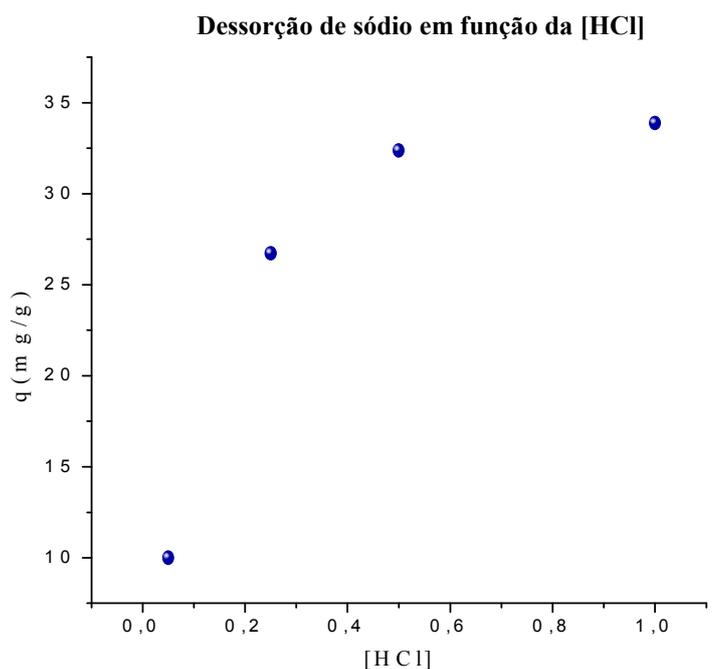
q_d = Dessorção (mg Na /g zeólita)

m_{Na} = Massa de sódio deslocada do adsorvente para a solução (mg)

$M_{Analcina}$ = Massa de analcina (g)

Tabela 20: Taxa de dessorção via íons de H⁺

HCl (M)	Deslocada Na (ppm)	q _d
0,05	235,3701	10,000
0,25	350	26,718
0,5	440	32,377
1	470	33,880

**Figura 57:** Curva de dessorção de sódio em analcina

Uma das características mais importantes nas zeólitas talvez seja, a razão silício/alumínio, a partir da qual se tem uma definição de sua capacidade de adsorção, visto que esta razão é sempre superior a 1, pois segundo a regra de Lowestein, na estrutura da zeólita não pode haver dois tetraedros de alumínio e silício vicinais, e com isso haverá um desequilíbrio nas cargas, pois o silício é trivalente. Esta diferença pode ser compensada pelos contra-íons, sendo o sódio e o hidrogênio os mais utilizados (GONDIM, 2005 *et al*).

De acordo com a literatura uma das grandes vantagens da utilização deste tratamento ácido em zeólitas é que, por exemplo, a mordenita passa a apresentar propriedades interessantes, tais como aumento nos poros, sendo capazes de adsorver moléculas maiores recebendo a denominação de “mordenita large port”. O ataque ácido provoca deslocamentos nos planos (h,k,l) que são evidenciados via difração de raios x (BRECK, 1974; RODRIGUES,1984).

Gondim (2005), evidencia a troca do cátion sódio pelo hidrogênio em analcina, após tratamento ácido, em soluções de HCl de 2 g/L (0,05M) por 1 hora, com subsequente adsorção de amônia. A identificação foi feita via infravermelho o qual mostrou uma banda em 1678 cm^{-1} atribuída às ligações N-H em sítios ativos de Lewis na analcina (ver Figura 58).

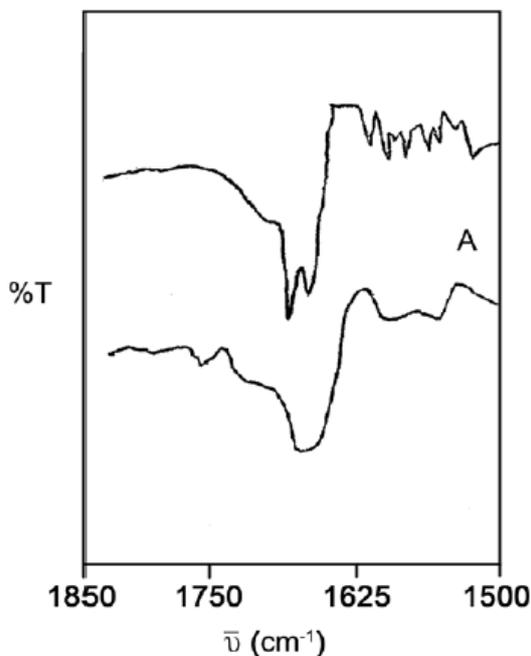


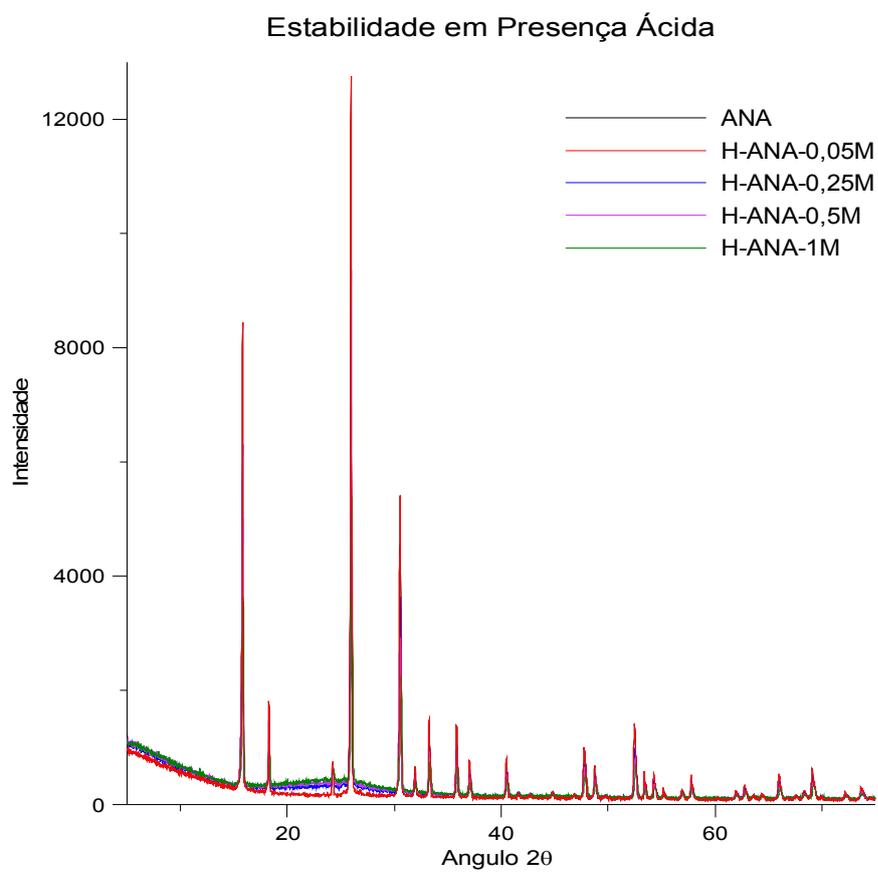
Figura 58: Espectro na região de infravermelho da zeólita analcina (A) Na^+ -ANA, H^+ -ANA (Gondim, 2005)

Um outro fator importante para o tratamento ácido é a necessidade de se conhecer até que pH a estrutura da zeólita permanece estável, para uma possível utilização em adsorção de processos industriais.

A analcina não mostra mudança estrutural, pelo menos em níveis detectáveis pela difração dos raios x quando passa por tratamento ácido em solução de 0.05 M de HCl (Ver Figura 59), embora esteja havendo troca entre o adsorvente e a solução, conforme ilustra a Figura 57. Isso porque possivelmente a troca pode não gerar deslocamentos nos planos (h,k,l) suficientes para alteração estrutural com identificação via difração de raios x.

Em soluções de ácido acima de 0.25 M começa a haver destruição da estrutura cristalina, resultando no aparecimento de um material não cristalino, como é apresentado no DRX (Figura 59), existe uma tendência de crescimento da concentração de material não cristalino com a elevação da concentração da concentração de HCl. Os picos de difração mostram uma diminuição na intensidade relativa, isso pode ser atribuído a formação dos compostos amorfos. Mesmo com aumento na concentração de HCl, isto é, substituição de Na^+ por H^+ , ainda não são observados deslocamentos nos planos (h, k,l) da analcina.

A



B

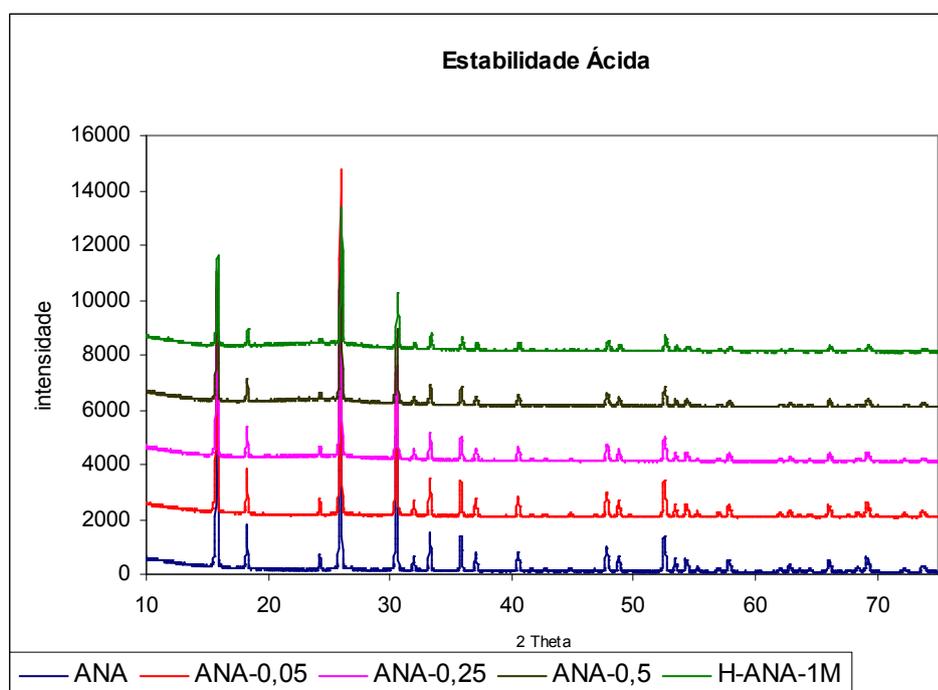
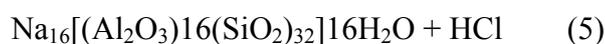


Figura 59: Confrontos dos DRX da analcina após tratamento ácido

5.3.3- Cinética de Dessorção de Sódio Gerada pelo íon H^+

Um modelo das sucessivas reações químicas do processo de dessorção da analcina encontra-se exposto nas equações de 5 a 8. A equação 7 mostra o ataque do íon H^+ na analcina que libera Na^+ , para a solução. A analcina substituída ($H-Na_{15}[(Al_2O_3)16(SiO_2)_{32}]16H_2O$) encontrada no produto da equação 7, sofre novamente um ataque pelo íon de H^+ e libera novamente Na^+ conforme a equação 8.



Altas concentrações de HCl em solução produzem aumento na velocidade de dessorção de sódio, isso gera uma destruição da estrutura da analcina, conforme discutido no item anterior.

A concentração de sódio liberada pela analcina em função do tempo de contato com a solução ácida (0,05M) encontra-se exposta na Tabela 21.

Tabela 21: Dessorção de sódio geradas pelo íons de H⁺

Tempos(minutos)	Na ⁺ (ppm)
1	121,4667
3	147,7521
8	165,2757
16	182,7993
30	209,0847
60	235,3701
120	244,1319
180	261,6555

Uma diversidade de métodos podem ser usados para a determinação da cinética de dessorção do íon Na⁺, neste trabalho optou-se pela utilização de fórmulas de diferenciação e ajuste dos dados a um polinômio de n-ésimo grau conforme descreve Silveira (1996), ou seja, é o ajuste dos dados experimentais, concentração em função do tempo, á um polinômio como mostra a equação 9:

$$Ca = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + \dots + a_nt^n \quad (9)$$

Com os dados experimentais ilustrados na Tabela 21 é possível a determinação dos coeficientes a_i . Este ajuste foi realizado com auxilio do software *Origim 7.0*.

$$\frac{dCa}{dt} = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + na_nt^{(n-1)} \quad (10)$$

Com o ajuste da curva a seguinte equação foi determinada, na qual o coeficiente de correlação mostra valor satisfatório de 0,98893. A Figura 60 mostra o ajuste dos pontos experimentais.

$$C_{Na}(t) = 123,68277.t^{0,146755} \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{Na}}{\partial t} = r_{Na} \quad (12)$$

Onde:

$C_{Na}(t)$ = Uma função da concentração de sódio com dependência do tempo (mg/L)

t = Tempo em minutos

r_{Na} = Taxa de desorção de sódio em função do tempo

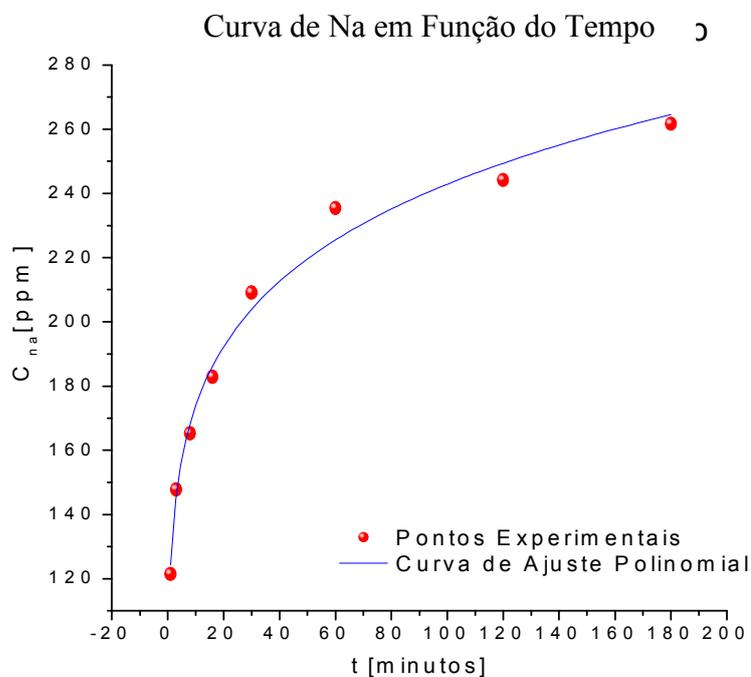


Figura 60: Curva de desorção de sódio em função do tempo

Desta forma pode ser determinada a cinética de desorção de sódio na zeólita tipo analcina. Nestas condições de ensaio foi possível a troca de íons sódio pelo hidrogênio sem a destruição da estrutura cristalina, entretanto com tal modificação não foi observado deslocamentos nos planos cristalinos pela difração dos raios x, mas a saída de sódio relata a existência da troca catiônica na analcina para estas condições.

5.3.4- Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio e Níquel

Analcina

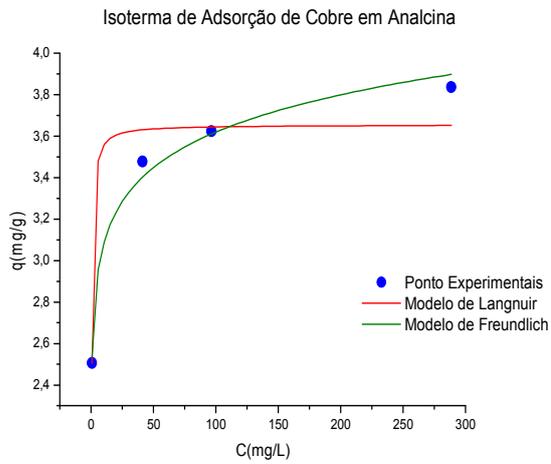
Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais aos dois modelos matemáticos testados (equação de Langmuir e equação de Freundlich), são apresentados na Tabela 22. As representações gráficas onde os pontos experimentais são apresentados, juntamente com as curvas geradas pelos modelos, utilizando os parâmetros ajustados, estão expostos na Figura 61.

Tabela 22: Parâmetros gerados através do ajuste matemático ao modelo de equação de Langmuir e equação de Freundlich

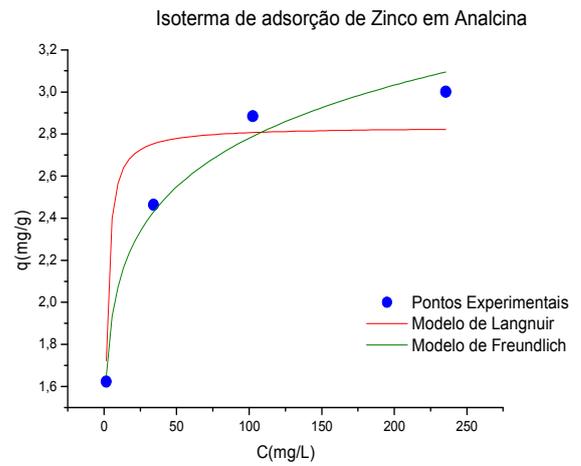
Analcina						
Cátions	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$K'(\text{l/g})$	R	$K_F(\text{mg/g})$	$n(\text{g/L})$	R
Cu	3.65505	3.62549	0.95638	2.62336	14.30187	0.99204
Zn	2.83436	1.00000	0.88672	1.56191	7.98631	0.9877
Cd	3.24308	4.23433	0.89941	2.77898	34.05949	0.99886
Ni	3.01662	1.31113	0.75033	2.13888	14.67972	0.94646

As isotermas de adsorção que mais se ajustam aos pontos experimentais, no adsorvente analcina são as geradas pelo modelo de Freundlich para todos os adsorvatados (cobre, níquel, cádmio e zinco). Tais resultados são respaldados nos coeficientes de correlação (R), os quais mostram boa relação com os dados experimentais, apresentando valores satisfatórios para a maioria dos casos, exceto para o níquel que apresentou valor baixo 0.94646 quando comparado com os demais metais adsorvidos.

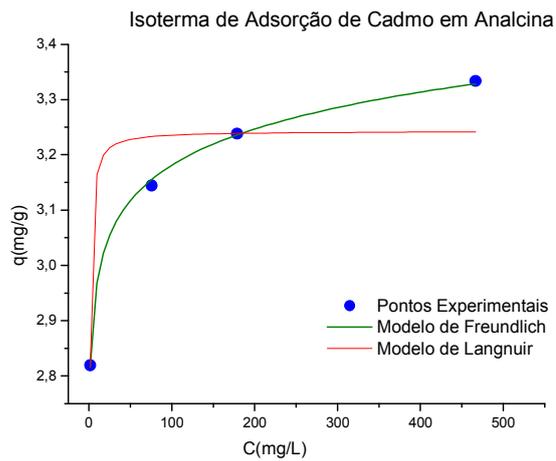
A



B



C



D

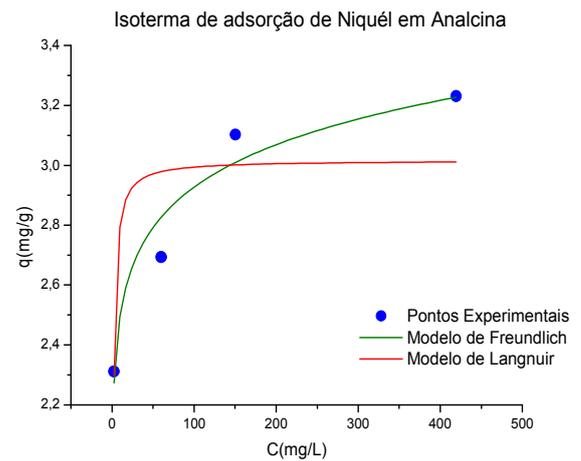


Figura 61: Isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em comparação com os modelos de Langmuir e Freundlich para alcalina

Analisando os valores da constante K_F para o modelo de Freundlich, o qual está relacionada com a capacidade máxima de adsorção do adsorvente observa-se que a analcina apresenta maiores valores de K_F para cádmio e cobre. Revelando que estes metais podem ser adsorvidos de forma eficiente quando comparados com os demais metais (níquel e zinco).

Uma boa indicação sobre a capacidade de adsorção em um sistema adsorvente/adsorvato, também pode se determinada comparando-se as isotermas, conforme mostra a Figura 62, que revela a seguinte ordem preferencial na capacidade adsorvida:

cobre > cádmio > Níquel > Zinco.

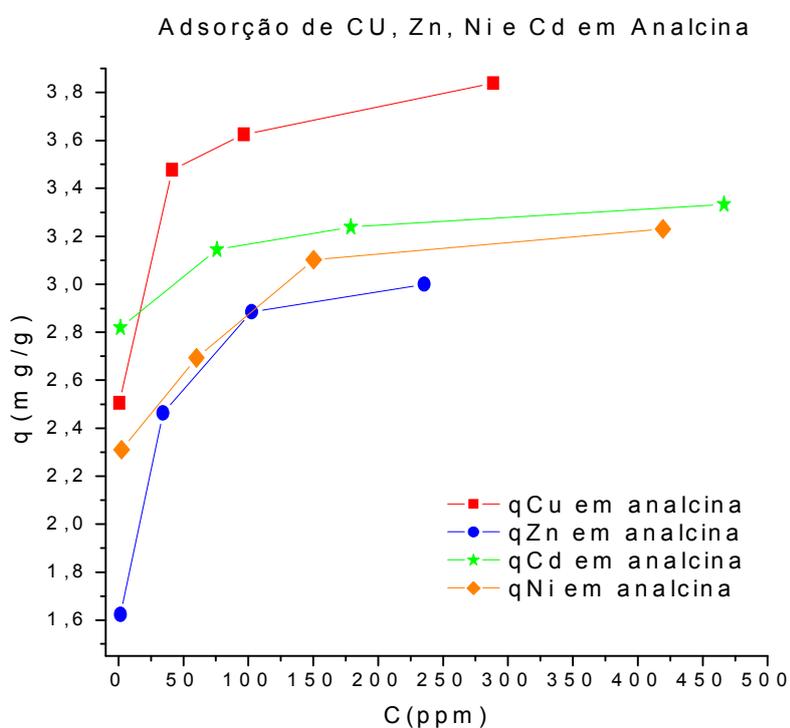


Figura 62: Isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+}

Analcina-600

Os dois modelos matemáticos para descrição das isotermas (Langmuir e Freundlich) apresentados neste trabalho, não mostram bons resultados para adsorção de cobre em analcina-600, segundo valores do coeficiente de correlação (ver Figura 63). Entretanto o modelo de Freundlich destaca-se, pois apresenta maior valor de R, quando comparado com o modelo de Langmuir. Os parâmetros gerados pelo ajuste das equações de Langmuir e Freundlich encontram-se expostos na Tabela 23, para todos os metais.

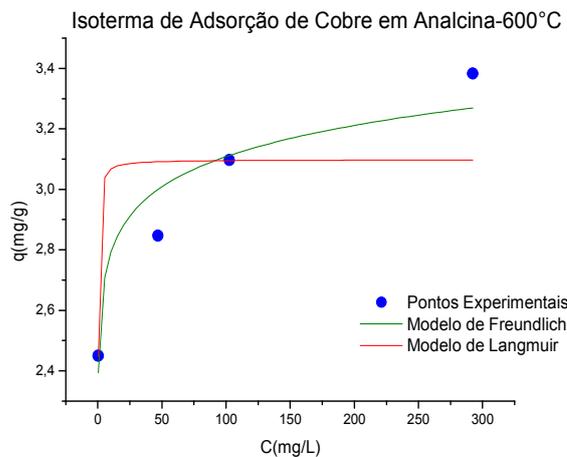
Tabela 23: Parâmetros gerados através do ajuste matemático ao modelo de equação de Langmuir e equação de Freundlich

Analcina-600						
Cátions	Langmuir			Freundlich		
	qm(mg/g)	K'(l/g)	R	K _F (mg/g)	n(g/L)	R
Cu	3.0983	9.66368	0.72681	2.5025	21.23743	0.91604
Zn	2.4396	0.345	0.94641	1.19875	6.97269	0.98712
Cd	3.2875	0.07631	0.97453	1.22011	5.9411	0.90718
Ni	2.57533	1.45022	0.83764	2.06178	23.34993	0.99673

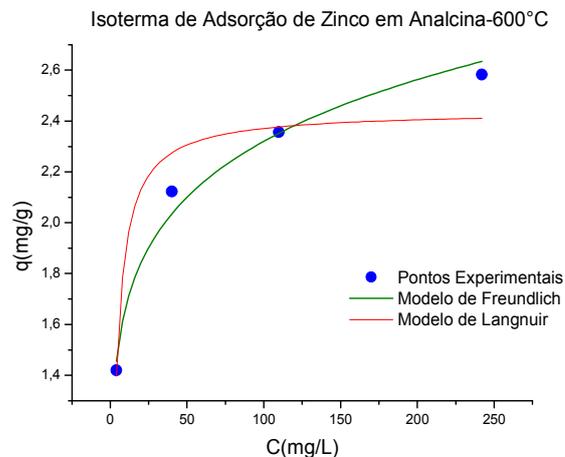
Existe alteração no comportamento da isoterma de cádmio entre os dois adsorventes testados. A equação que descrevia o comportamento da isoterma para o cádmio era o modelo de Freundlich na analcina, tal comportamento foi alterado na analcina-600. Tal fato é observado pelo valor do coeficiente de correlação e pela análise de sua isoterma exposta na Figura 63C, esta modificação está associada provavelmente à diminuição no tamanho dos poros e a diminuição dos sítios aditivos na analcina-600, geradas pela saída de oxigênio, como mostrado pelo método de Rietveld. Isso é um indicio que a adsorção de cádmio na analcina-600 está associada muito mais à formação de uma monocamada conforme sugere a equação Langmuir.

Os metais Ni⁺² e Zn⁺² apresentaram uma boa correlação de seus dados experimentais com o modelo de Freundlich, semelhante aos resultados encontrados para analcina. As isotermas geradas por estes metais encontram-se expostas na Figura 63 B e D, respectivamente.

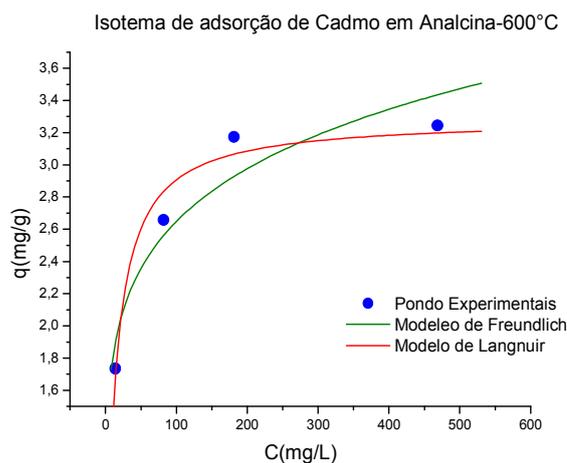
A



B



C



D

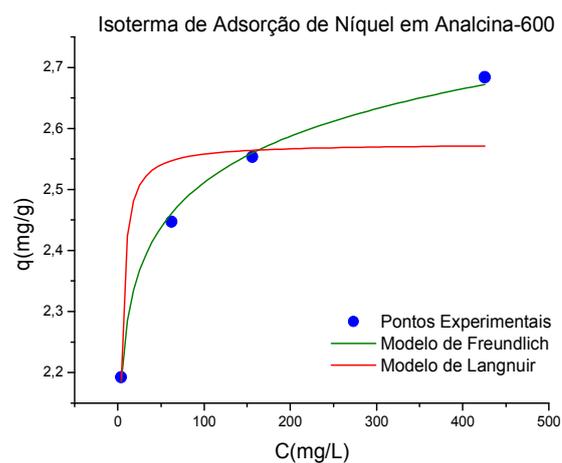


Figura 63: Isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em confronto com os modelos de Langmuir e Freundlich para alncina-600

Uma comparação gráfica das isotermas para os metais cobre, cádmio, zinco e níquel mostra a seguinte ordem para capacidade de adsorção Cobre > Cádmio > Níquel > Zinco isso em soluções contendo os metais isolados.

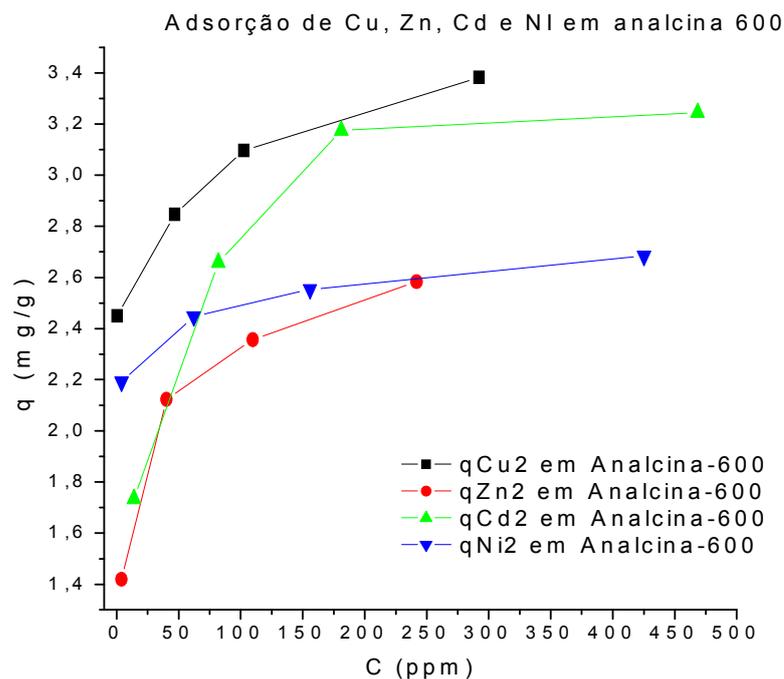


Figura 64: Isotermas de adsorção de Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺ em confronto com os modelos de Langmuir e Freundlich para analcina-600

Analcina x Analcina-600

Os valores de K_F para equação de Freundlich revelam a ocorrência de uma diminuição na capacidade de adsorção para todos os metais analisados, quando comparados entre si usando os dois adsorventes (analcina e analcina-600).

Isso também pode ser comprovado observando os pontos experimentais confrontados entre si, ilustrado na Figura 65. Estes fatos estão de acordo com os resultados fornecidos pelo modelamento de Rietveld. A saída do oxigênio provocou uma diminuição da célula unitária, isso fez com que a mobilidade dos cátions no interior do adsorvente ocorresse com menos liberdade, além de provocar uma diminuição do tamanho dos canais.

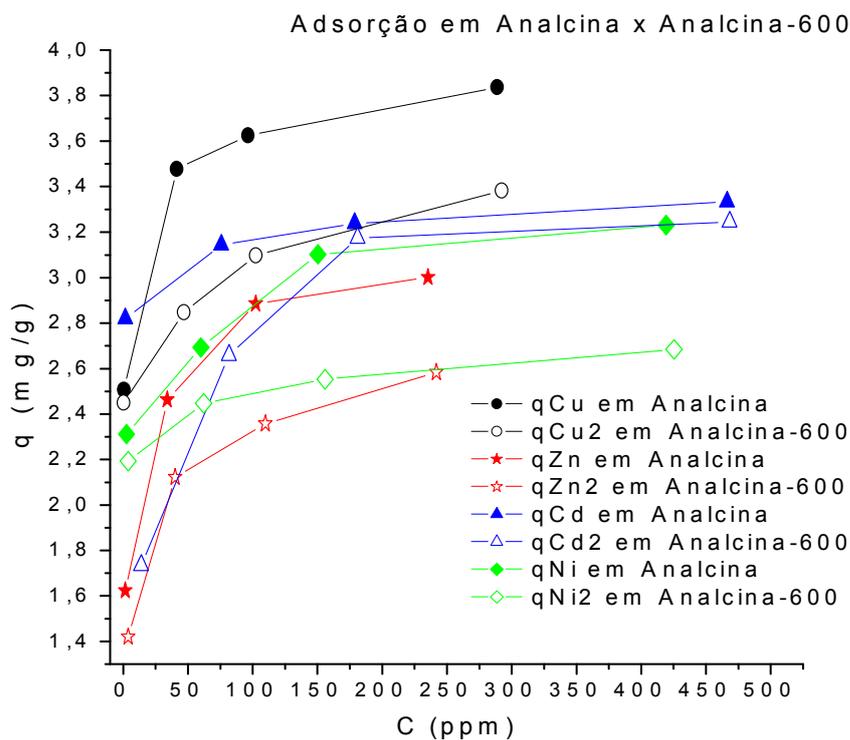


Figura 65: : Isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2}

A equação de Langmuir não apresenta bons resultados nos dois casos para os sistemas que envolvem adsorção física, ou seja, quando há formação de multicamadas e em adsorventes porosos. Estes dois processos tratam de variáveis muito complexas, segundo o próprio Langmuir (1917) sua equação apresenta base teórica simples, por tal motivo não são capazes de predizerem tais resultados. As zeólitas são substâncias porosas, a capacidade de adsorção está associada à porosidade e a sítios ativos, ou seja, fatores além da monocamada que está associada a equação de Langmuir, isso deve explicar os baixos resultados dos coeficientes de correlação gerados pelo ajuste sobre a equação de Langmuir.

5.3.5- Seletividade da Adsorção de Cobre, Zinco, Cádmio

Soluções contendo os quatro cátions metálicos (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2}) mostraram um comportamento diferenciado quanto se ajustou os pontos experimentais a um modelo matemático de descrição das isotermas.

Os valores das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich bem como dos coeficientes de correlação encontram-se expostos na Tabela 24. As isotermas de adsorção são ilustradas na Figura 63, nela é possível a identificação da adsorção preferencial dos metais, isso para a analcina.

Tabela 24: Parâmetros gerados através do ajuste matemático ao modelo de equação de Langmuir e equação de Freundlich

Analcina a Temperatura Ambiente						
Adsorvato	Langmuir			Freundlich		
	qm(mg/g)	K'(l/g)	R	K _F (mg/g)	n(g/L)	R
Cu^{+2}	3.83263	0.83595	0.97534	1.94699	7.36172	0.97327
Zn^{+2}	1.07294	0.04004	0.99286	0.23982	3.9395	0.89659
Cd^{+2}	1.90432	0.12578	0.94941	1.06087	10.18302	0.98138
Ni^{+2}	0.92499	0.06513	0.99961	0.28505	5.02378	0.90881

Os pontos experimentais se comportam segundo o modelo de Freundlich para os metais de Cu^{+2} e Cd^{+2} . Entretanto foi observada uma diminuição nos valores de K_F quando comparadas com as soluções contendo os metais isolados. O valor de n revela a alta mobilidade do cátion Cd^{+2} no interior da zeólita.

O baixo valor do n do modelo de Freundlich para o zinco revela que não muita concorrência deste metal com o cobre e cádmio.

O valor do coeficiente K_F para todas as zeólitas em presença dos metais em mistura apresentaram uma tendência a diminuir quando comparados com soluções contendo os metais isolados.

A ordem da seletividade dos metais em mistura foi cobre > cádmio > zinco e níquel. Embora não seja possível uma determinação sólida, analisando as isotermas quando a preferência de zinco e de níquel. Um fato importante é que tanto o níquel como o zinco se ajustam de forma mais favorável a equação de Langmuir, isso mostra de certa forma que a alta

capacidade de adsorção de Cobre e Cádmiio estão associados aos sítios ativos e a existência de poros que são ocupados de forma mais efetiva por tais metais, o que pode ser comprovado pelo valor de n na equação de Freundlich.

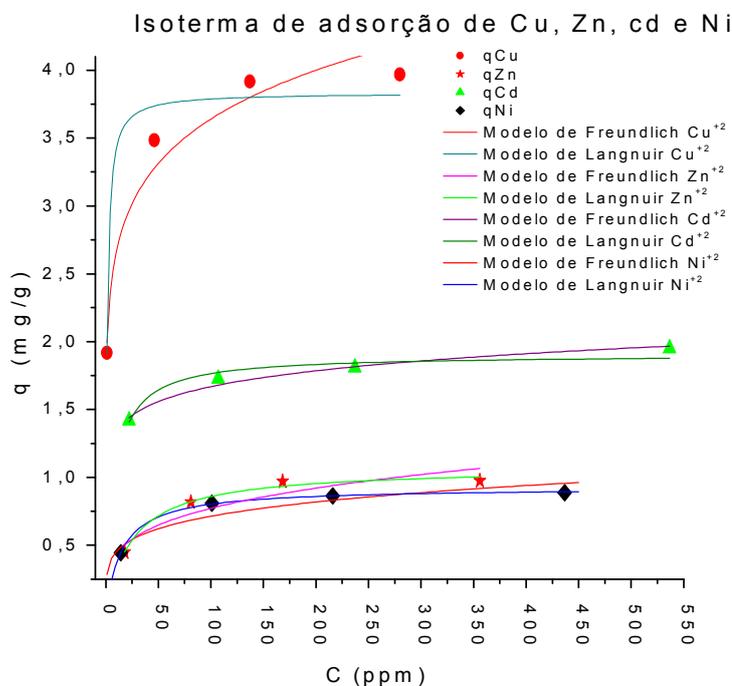


Figura 66: Isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} que mostram a seletividade da analcina

Para a analcina-600 a equação de Freundlich se ajusta de forma adequada aos pontos experimentais, apresentando valores satisfatórios para coeficiente de correlação na adsorção de Cu^{+2} e Zn^{+2} . A diminuição do valor de n , quando comparado com a adsorção em analcina, demonstra diminuição dos sítios ativos, além disso, o valor de K_F também apresentou uma queda, demonstrando uma diminuição na capacidade de adsorção. Isso pode ser observado na Tabela 25 e as isotermas geradas encontram-se expostas na Figura 64.

Tabela 25: Parâmetros gerados através do ajuste matemático ao modelo de equação de Langmuir e equação de Freundlich

Analcina-600°C						
Adsorvato	Langmuir			Freundlich		
	qm(mg/g)	K'(l/g)	R	K _F (mg/g)	n(g/L)	R
Cu ⁺²	3.62418	0.62287	0.8856	1.70581	6.52629	0.98577
Zn ⁺²	0.93333	0.03523	0.82892	0.18113	3.5625	0.89425
Cd ⁺²	1.55833	0.03257	0.99681	0.39869	4.60822	0.90976

O Cd⁺² ajustou-se de forma adequada segundo o modelo de isoterma proposto por Langmuir, isso por que provavelmente a sua adsorção está associada de forma muito mais efetiva à formação de uma monocamada, já que a diminuição da célula unitária deve ter provocado uma diminuição do tamanho dos canais o que gera um impedimento espacial para a entrada do adsorvato.

A seguinte ordem preferencial quanto a seletividade em analcina-600 entre o confronto das isotermas ilustrados na Figura 67 cobre > cádmio > níquel > zinco.

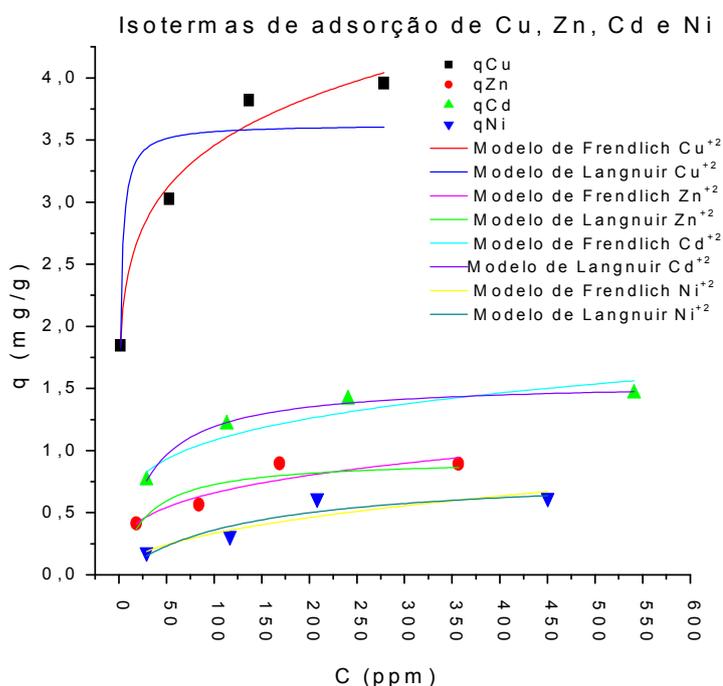


Figura 67: Isotermas de adsorção de Cu⁺², Zn⁺², Ni⁺² e Cd⁺² que mostram a seletividade da analcina-600

A diminuição nos coeficientes associados à capacidade de adsorção, para ambos adsorventes era esperado, isso foi gerado pela competição entre os adsorvatos.

6.0- CONCLUSÕES

- Através do rejeito de caulim é possível sintetizar a zeólita tipo analcina como única fase cristalina.
- A melhor condição de processo para a formação de analcina sem a presença de contaminantes foi o desenvolvido a temperatura de 215°C e 18 horas utilizando uma razão Si/Al=7,2 usando 0,02 moles de hidróxido de sódio, como pode ser comprovado analisando as intensidades relativas da composição MC-7,2-0,02Na.
- O teor de sílica influencia na natureza dos produtos da síntese, tanto no que se refere à cristalinidade, observados pelo DRX como na morfologia ilustrado nas micrografias.
- Para tempos de autoclavagem curtos (6horas) são observadas além da formação de analcina também a phillipsita, que tendem a desaparecer para intervalos maiores (18 horas, 24 e 48 horas). Não foram observadas modificações significativas nos DRX dos produtos para tempos de autoclavagem superiores há 18 horas.
- O pH da mistura reacional não traz qualquer modificação na qualidade dos produtos sintetizados, pelo menos nas variações de pH propostas neste trabalho.
- As proporções de sílica e sódio são ideais para a síntese de analcina quando se utiliza como fonte de sílica complementar o diatomito.
- Não houve diferença nos produtos cristalizados quando se utilizou como fonte de sílica sioclay e silicato de sódio, com isso a síntese de analcina também é possível com tais fontes.
- Em relação à estabilidade da analcina em função da temperatura, a mesma mostrou-se estável até a temperatura de 200°C, nas temperaturas 400°C e 600°C, forma-se uma outra estrutura cristalina, ainda não indexada no ICDD. Nas temperaturas de 800°C a estrutura começa a ser destruída com a presença de material amorfo e o alargamento dos picos. A 1000°C ocorreu à completa destruição da estrutura cristalina.
- Em presença de H⁺ a analcina mantém sua estrutura até 0,05M para valores superiores a este a estrutura cristalina começa a ser destruída, fato comprovado pela presença de substancia amorfa nos DRX.
- Através dos ensaios de dessorção foi comprovada a existência da troca de Na⁺ pelo H⁺, pela lixiviação de sódio analisada na solução, entretanto essa troca de cátions não provocou deslocamentos nos planos cristalinos.
- O processo de calcinação a 600°C provocou uma diminuição na capacidade de adsorção da analcina, fato esse que pode ser explicado pelo modelamento de Rietveld realizado neste trabalho.

- O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais de adsorção da analcina, para os cátions em solução isolada foi o de Freundlich, este comportamento se mantém em analcina-600 excerto para o cádmio.
- Analcina em soluções conjunta mostram uma seletividade preferencial por Cobre, Cádmio, Níquel e Zinco para ambos os adsorvestes testados.

7.0- REFERÊNCIAS

Ackley, Mark W.; Rege, Salil U.; Saxena, Himanshu; APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES IN THE PURIFICATION AND SEPARATION OF GASES; *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 61; pg. 25–42, 2003.

Afonso, Júlio Carlos; Pontes, Alexandre Barboza; Santos, Emmanuel Soares; Menezes, Mayko de Sousa; Aguiar, Renata de Melo; RECICLAGEM QUÍMICA DE ZEÓLITAS COMERCIAIS DESATIVADAS; *Química Nova*, Vol. 27, 2004.

Alkan, Mahir; Hopa, Çigdem; Yilmaz, Zurriye; Guler, Halil; THE EFFECT OF ALKALI CONCENTRATION AND SOLID/LIQUID RATIO ON THE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZEOLITE NAA FROM NATURAL KAOLINITE; *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 86 pg. 176–184; 2005.

Anandsrinivasan; Grutzeck, M. W.; THE ADSORPTION OF SO₂ BY ZEOLITES SYNTHESIZED FROM FLY ASH; *Environ. Sci. Technol.* Vol. 33, pg.1464-1469, 1999.

Andae, Ozlem; Tather, Melkon; Sirkecioglu, Ahmet; Ece, Isick; Senatala, Ayse Erdem; EFFECTS OF ULTRASOUND ON ZEOLITE A SYNTHESIS; *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 79, pg. 225–233, 2005.

Araújo, J. C.; Assis, J. T.; Monine, V. I.; Bertolino, L. C.; CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE CAULINITAS PELA DIFRAÇÃO DE RAIOS X; *Revista Matéria*, Vol. 11 n° 3, pg. 361-371, 2006.

Barata, M.S; CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO NO PARÁ: ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PRODUÇÃO DE CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO COM OS MATERIAIS DISPONÍVEIS EM BELÉM ATRAVÉS DO EMPREGO DE ADIÇÕES DE SÍLICA ATIVA E METACAULIM. 1998. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Barata, Márcio; Dal Molin, Denise; Avaliação Preliminar Do Resíduo Caulinítico Das Indústrias De Beneficiamento De Caulim Como Matéria-Prima Na Produção De Uma Metacaulinita Altamente Reativa; ANTAC, 2002

Bonaccorsi, Lucio; Provérbio, Edoardo; SYNTHESIS OF THICK ZEOLITE 4A COATINGS ON STAINLESS STEEL; Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 74, pg. 221–229, 2004.

Breck, Donaldw; “ZEOLITE MOLECULAR SIVES: STRUTURE, CHEMISTRY, END USE”; Unided of States of America; 1979.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v.60, p.309-319, 1938.

Caovilla, Marcela; Smaniotto, Alessandra; Dallago, Rogério; Pergher, Sibebe; ZEÓLITA NaX PARA REMOÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO; Espaço Química, Vol. 1, 2004.

Cerria, G.; Gennarob, M.; Bonferonic, M.C.; Caramellac, C.; ZEOLITES IN BIOMEDICAL APPLICATION: ZN-EXCHANGED CLINOPTILOLITE-RICH ROCK AS ACTIVE CARRIER FOR ANTIBIOTICS IN ANTI-ACNE TOPICAL THERAPY B; Applied Clay Science, Vol. 27, pg. 141– 150, 2004.

Chaffee, Alan; Howe, Russell F.; THE TRANSFORMATION OF KAOLIN TO LOW-SILICA X ZEOLITE; Zeolites Vol. 19, pg. 359-365, 1997.

Chamdrasekhar, S.; Raghavan, P., G. Sebastian; Damodaran, A.D.; BRIGHTNESS IMPROVEMENT STUDIES ON 'KAOLIN BASED' ZEOLITE 4A; Minerals SectionApplied Clay Science Vol.24, 2003.

Clarke, G., ZEOLITES, BUEAU OF MINES MINERALS YEARBOOK MINOR NON-METALS, 1975-1982

Coulson, J.M.; Richardson, J.F.; TECNOLOGIA QUÍMICA; 3.ed., Oxford: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. v.3, p.573-688.

Covarrubias, C.; Garcia, R.; Arriagada, R.; Yanez, J.; Garland, M. T.; CR(III) EXCHANGE ON ZEOLITES OBTAINED FROM KAOLIN AND NATURAL MORDENITE; *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 88 pg. 220–231, 2006.

David, Maurício; Britto, Jaidles Marques; Domingues, Suzana Marques; Reyes, Patrício; NATUREZA DO COQUE FORMADO SOBRE A MORDENITA DURANTE A TRANSALQUILAÇÃO DE BENZENO, *Química Nova*, 2003.

Detoni, Chaline; Paviani, Losiane; Grings, Marcelo; Pergher, Sibebe B. C.; SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 EMPREGANDO SÍLICA AEROSIL 200.]; *Revista IQ, Pelotas-RS*, 2003.

Emídio, Vanessa dos Santos; Monteiro, Maria Inês Couto; Silva, Lílian Irene Dias da; Carneiro, Manuel Castro; DETERMINAÇÃO DE AMÔNIO FIXO E DE NITROGÊNIO ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE ROCHA PETROLÍFERA, XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.

Eric C. Moloy, Qingyuan Liu, Alexandra Navrotsky; FORMATION AND HYDRATION ENTHALPIES OF THE HYDROSODALITE FAMILY OF MATERIALS; *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 88, pg. 283–292, 2006.

Escobar, Flávia; Silva, Marcelo; “DESPROPORCIONAMENTO DE TOLUENO SOBRE ZEÓLITAS TIPO MORDENITA –ATIVIDADE E SELETIVIDADE NA OBTENÇÃO DE XILENOS”, *Química Nova* 2000, Vol. 23 N° 03.

Exter M. J.; Jansen, J. C. ; Bekkum, H. V.; Zikhova A.; SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE ALL-SILICA 8-RING CLATHRASIL DD3R COMPARISON OF ADSORPTION PROPERTIES WITH THE HYDROPHILIC ZEOLITE A; Elsevier Science Inc. 1997.

Falcão G. F.; Paiva P. R. P.; CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA E SUA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DE $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.

Foletto, E. L.; Kuhnen, N. C.; José H. J.; SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 E SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS APÓS TROCA IÔNICA COM COBRE; *Cerâmica* Vol.46 pg.30, 2000.

Freundlich, H.; COLLOID AND CAPILLARY CHEMISTRY; Methuen, 1926.

Fugaro D. A.; Izidoro J. C.; ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM ÁGUA UTILIZANDO ZEÓLITAS SINTETIZADAS COM CINZAS DE CARVÃO; *Tche Química*, Vol.3, 2006.

Gora, Leszek; Thompson, Robert W.; CONTROLLED ADDITION OF AGED MOTHER LIQUOR TO ZEOLITE NAA SYNTHESIS SOLUTIONS; Elsevier Science Inc. 1997.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.47, n.3, 1974.

Girão, J. H. S.; Maia, L. G. C.; Silva, L. R. D.; EVALUATION OF DESICCANT CAPACITY OF TWO ZEOLITES OBTAINED FROM HYDROTHERMAL MODIFICATION OF A RED KAOLIN FROM CEARÁ, BRAZIL; *Cerâmica* Vol. 48, 2002.

Gondim, A. C. S.; Silva, L. R. D.; EFFECT OF THE GLUTARALDEIDE ON THE ADSORPTION OF PROTEIC EXTRACT OF THE IPOMOEA BATATAS (L) LAM IN ANALCIME ZEOLITE SURFACE; *Cerâmica* Vol. 51; pg. 219-224, 2005.

Gomide, R.; OPERAÇÕES UNITÁRIAS: TRANSFERÊNCIA DE MASSA. São Paulo, 1988. v.4, p.311-369

Grizzetti, R.; Artioli, G.; KINETICS OF NUCLEATION AND GROWTH OF ZEOLITE LTA FROM CLEAR SOLUTION BY IN SITU AND EX SITU XRPD; *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 54, pg. 105–112, 2002.

Gualtieri, A.; Norby P.; Artioli, G.; Hanson, J.; KINETICS OF FORMATION OF ZEOLITE NA-A [LTA] FROM NATURAL KAOLINITES; *Phys Chem Minerals*, Vol. 24 pg.191–199, 1997.

Hines, A.L.; Maddox, R.N.; MASS TRANSFER: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1985. p.456-494.

Inada, Miki; Eguchi, Yukari; Enomoto, Naoya; Hojob, Junichi; SYNTHESIS OF ZEOLITE FROM COAL FLY ASHES WITH DIFFERENT SILICA–ALUMINA COMPOSITION; *Fuel* Vol. 84, pg. 299–304, 2005.

Jones, A.P.; INDOOR AIR QUALITY AND HEALTH; *Atmospheric Environment* Vol. 33 pg.4535-4564; 1999.

Keller, G.E.; Anderson, R.A.; Yon, C.M.; ADSORPTION. IN: ROUSSEAU, R.W. HANDBOOK OF SEPARATION PROCESS TECHNOLOGY; New York: John Wiley & Sons, 1987.

Khouchar L.; Tuilier M. H.; Wark M.; Soulard M.; Kessler H.; STRUCTURAL INVESTIGATION OF ZINC OXIDE CLUSTERING IN ZEOLITE A AND SODALITE; *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 20, pg 27-37, 1998.

Langmuir, I.; ADSORPTION OF GASES BY SOLIDS; *Journal of the American Chemical Society*, v.38, p.2267-2278, 1916.

Langmuir, I.; ADSORPTION OF LIQUIDS BY SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, v.39, p.1898-1906, 1917.

Luna, Fernando; “MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE” *Química Nova* 2000, Vol. 24, N^o. 06.

Luz, A. B.; ZEÓLITAS: PROPRIEDADES E USOS INDUSTRIAIS; Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

Markovica, Smilja; Dondura, Vera; Dimitrijevicb, Radovan; FTIR SPECTROSCOPY OF FRAMEWORK ALUMINOSILICATE STRUCTURES: CARNEGIEITE AND PURE SODIUM NEPHELINE; Journal of Molecular Structure, Vol. 654 pg. 223–234, 2003.

Martelli, Marlice; TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS E PROPRIEDADES CERÂMICAS DE RESÍDUOS DE CAULIM; Centro de Geociências, Belém, 2006.

Martins, Leandro; Cardoso, Dilson; APLICAÇÃO CATALÍTICA DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS MICRO E MESOPOROSAS; Quim. Nova, Vol. 29, N^o. 2, 358-364, 2006.

Mccabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriot, P.; UNIT OPERATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING, 4.ed., New York: McGraw-Hill, 1985. p.686-707.

Mckay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A.G.; THE REMOVAL OF COLOUR FROM EFFLUENT USING VARIOUS ADSORBENTS. IV. SILICA: EQUILIBRIA AND COLUMN STUDIES. Water Research, v.14, p.21-27, 1980b.

Mintova, Svetlana; Valtchev, Valentin; DEPOSITION OF ZEOLITE A ON VEGETAL FIBERS; ZEOLITES, Vol.16, pg.31-34, 1996.

Miotto, Denise Maria Malachini; Machado, Nádia Regina Camargo Fernandes; UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS MODIFICADAS CAX E MGX COMO ADSORVENTES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS; Acta Scientiarum, Vol. 24, n. 6, pg. 1627-1635, 2002.

Mon, Jarai; Deng, Youjun; Flury, Markus; Harsh, James B.; CESIUM INCORPORATION AND DIFFUSION IN CANCRINITE, SODALITE, ZEOLITE, AND ALLOPHONE; Microporous and Mesoporous Materials Vol. 86, pg. 277–286, 2005.

Navicks, A. A.; Stuopys A.; FACTORS THAT INFLUENCE ANALCIME FORMATION; Vilnius, Vol. 42, pg. 19-25, 2003.

Neves, Célia de Figueiredo Cordeiro; Schvartzman, Mônica Maria de Abreu Mendonça; SEPARAÇÃO DE CO₂ POR MEIO DA TECNOLOGIA PSA; Química Nova, Vol. 28, 2005.

Pena, Rosinelson da Silva; CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CÁTIONS POR ALUMINA ATIVADA; 2000.

Pergher, Sibebe B. C.; Caovilla, Marcela; Detoni, Chaline; Machado, Nadia R. C. Fernandes; REMOÇÃO DE Cu²⁺ DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM ZEÓLITA NaX. EFEITO DA GRANULOMETRIA; Quim. Nova, Vol. 28, N^o. 3, pg. 397-401, 2005.

Petkowicz, Diego I.; Pergher, Sibebe B. C.; Machado, Nadia R. C. F.; SÍNTESE DA ZEÓLITA ANALCIMA PARTINDO DE UM CAULIM NATURAL; Espaço Química, Vol. 1, 2004.

Rodriguês, S.; ESTUDO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA, EM ESCALA LABORATORIAL A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS NACIONAIS, VISANDO EMPREGO NA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DO AR ATMOSFÉRICO; Tese de Doutorado Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1984.

Rodriguez G.; Barrios M.A.; Iraizoz A.; Perdomo I.; Cedré B.; ENTEREX: ANTI-DIARRHEIC DRUG BASED ON PURIFIED NATURAL CLINOPTILOLITE; Zeolites, Vol. 19, pg. 441-448, 1997.

Rupp, M.T.C; C. Russo; E. F. Sousa-Aguiar; A.L.R. Martins; “DETERMINAÇÃO DA SELETIVIDADE DAS ZEÓLITAS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS”; Anais do 1^o encontro brasileiro de sobre adsorção-Adsorção: Fundamentos aplicações em processos de separação e catalise; Fortaleza; 1997.

Rupp, M.T.C; C. Russo; E. F. Sousa-Aguiar; E. S. Imenes; “UTILIZAÇÃO DA CLINOPTILOLITA NA REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE METAIS PESADOS”; Anais do 1^o encontro brasileiro de sobre adsorção-Adsorção: Fundamentos aplicações em processos de separação e catalise; Fortaleza; 1997 .

Santos, Roberta; Gurgel ; “ADSORÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM ARGILA EM LEITO FIXO”; UNICAMP - Faculdade de Engenharia Química - Departamento de Termofluidodinâmica, 2004.

Saikia, N. J.; Bharali, D. J.; Sengupta, P.; Bordoloi, D.; Goswamee, R.L.; Saikia, P.C.; Borthakur, P.C.; CHARACTERIZATION, BENEFICIATION AND UTILIZATION OF A KAOLINITE CLAY FROM ASSAM, ÍNDIA; Applied Clay Science, Vol. 24, 2003.

Selim, M.M.; El-Maksoud, Islam Hamdy; HYDROGENATION OF EDIBLE OIL OVER ZEOLITE PREPARED FROM LOCAL KAOLIN; Microporous and Mesoporous Materials Vol. 74 pg. 79–85, 2004.

Sheta A.S.; Falatah A.M.; A. Sewailem M.S.; Khaled E.M.; Sallam A.S.H.; SORPTION CHARACTERISTICS OF ZINC AND IRON, BY NATURAL ZEOLITE AND BENTONITE, Microporous and Mesoporous Materials, 2002.

Shim, Sang-Heon; Navrotsky, Alexandra; Baffney, Thomas R.; James E. Macdougall; CHABAZITE: ENERGETICS OF HYDRATION, ENTHALPY OF FORMATION, AND EFFECT OF CATIONS ON STABILITY; American Mineralogist, Vol. 84, pg. 1870–1882, 1999.

Simões, Maria Angélica; Barros, Dornellas; Arroyo, Pedro; “MÉTODOS DE ADSORÇÃO”; Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil.

Silva, A.; Stilianidi Filho, B.; Braga, J.B.P.; Azevedo, L.O.R.; PARÁ: A MAIOR PROVÍNCIA MINERAL DA TERRA. REVISTA NOSSO PARÁ, Belém, n. 3, p. 78-89, dez. 1996.

Silva, Sousa, Clenilson; “INVESTIGAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE REAÇÃO NA SÍNTESE DE ZEÓLITA A PARTIR DE FELDSPATO POTÁSSICO”, XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM; 2005

Silveira, B.; Cinética Química das Reações Homogêneas; Editora Edgard Blucher LTDA, 1996.

Souza Santos, Pécisio; “TECNOLOGIA DE ARGILAS: APLICADAS AS ARGILAS BRASILEIRAS”, Editora Edgard blucher LTDA,vol.01; 1975.

Souza Santos, Pécisio; “TECNOLOGIA DE ARGILAS: APLICADAS AS ARGILAS BRASILEIRAS”, Editora Edgard blucher LTDA,vol.02; 1975.

Sousa, C. S.; Francisco, J.; Loureiro, E. L.; Nascimento, M.; INVESTIGAÇÃO DAS VARIÁVEIS DE REAÇÃO NA SÍNTESE DE ZEÓLITA A PARTIR DE FELDSPATO POTÁSSICO; XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.

Souza, Paulo Sérgio Lima; Molin, Denise C.C. Dal; ESTUDO DA VIABILIDADE DO USO DE ARGILAS CALCINADAS, COMO METACAULIM DE ALTA REATIVIDADE (MCAR); Engenharia Civil UM, Vol. 15, 2002.

Switzerland, Zurich; Meier, W.M.; ATLAS OF ZEOLITE FRAMEWORK TYPES; ELSEVIER, USA 2001.

Titova, T.I.; Kosheleva, L.S.; Kosslick, H.; IR LATTICE VIBRATIONAL STUDY ON MG-CONTAINING ZEOLITE A; Journal of Molecular Structure, Vol. 349 pg.473-478, 1995.

Tangkawanit, Sudaporn; Rangriwatananon, Kunwadee; Dyer, Alan; Ion exchanger of Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Zn in analcime (ANA) synthesized from Thai pertilite; Microporous and Mesoporous Materials, Vol.79 pg. 171-175, 2005.

Tangkawanit, Sudaporn; Rangriwatananon, Kunwadee; Dyer, Alan; Exchanger diffusion of Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Zn in analcime (ANA) synthesized from Thai pertilite; Microporous and Mesoporous Materials, Vol.79 pg. 171-175, 2005.

Treacy, M.M.J.; Higgins, J.B.; COLLECTION OF SIMULATED XRD POWDER PATTERNS FOR ZEOLITES; ELSEVIER Fourth Revised Edition Published on behalf of the Stucture Commision of the International Zeolite Association, 2001.

Oliveira, A. M.; Pergher, S. B. C.; Moro, C. C.; Baibich, I. M.; DECOMPOSIÇÃO DO NO SOBRE Cu SUPORTADO EM ZEÓLITAS, Química Nova, Vol. 27, pg. 226-230, 2004.

Wantae Kim; Qiwu Zhang; Fumio Saito; SYNTHESIS OF ZEOLITE A AND X FROM KAOLINITE ACTIVATED BY MECHANO-CHEMICAL TREATMENT, Journal of Chemical Engineering-Japão; Vol. 33, pg. 217-222, 2000.

Yang, Sanyuan; Li, Qinghua; Wang, Miaojun; Navrotsky, Alexandra ; COMPETITION OF FAU AND LTA IN THE SYNTHESIS SYSTEM $(\text{TMA,Na})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$; Microporous and Mesoporous Materials, Vol.87 pg. 261-267, 2006.