UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

RAPHAEL CONS ANDRADES

SÍNTESE DE ZEÓLITA A E APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

São Paulo

2018

RAPHAEL CONS ANDRADES

SÍNTESE DE ZEÓLITA A E APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo

2018

Catálogo-na-publicação

Andrades, Raphael Cons

Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados / R. C.
Andrades -- São Paulo, 2018.
113 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Zeólita A 2.Adsorção 3.Metals Pesados 4.Caulim 5.Síntese Hidrotermal
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II.t.

Aos meus pais, Antonio e Cristina.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pelo apoio e liberdade concedidos na execução deste trabalho. Agradeço-o pela confiança em minha capacidade e por ter me acolhido para conversarmos sobre ideias de pesquisa para o mestrado quando eu ainda estava no final da graduação. Agradeço-o, sobretudo, por ser um orientador calmo e paciente, sempre respeitando minhas dúvidas e meu ritmo de trabalho.

Ao Professor Dr. Roberto de Freitas Neves, pela amizade e contribuições valiosíssimas para o desenvolvimento desta dissertação. Posso dizer, sem nenhum exagero, que ele foi um dos maiores responsáveis por eu ter conseguido terminar meu mestrado! Seu jeito bem-humorado e otimista foi fundamental para levantar o meu ânimo e o das minhas colegas. As conversas que tivemos sobre assuntos não acadêmicos ou pesquisa, ora sobre meu mestrado, ora sobre seu projeto de pós-doutorado, tornaram minha experiência no laboratório mais descontraída.

Ao Professor Dr. Antônio Hortêncio Munhoz Júnior, pelas valiosas contribuições e sugestões para este trabalho, especialmente na ocasião do meu exame de qualificação.

Às minhas colegas de grupo de pesquisa, Thamyres, Margarita, Jéssica e Bianca, pela amizade e convívio no laboratório. Agradeço à Margarita especialmente por ter realizado meus ensaios de difração de raios X. Agradeço muito à Bianca por ter lido o texto do meu exame de qualificação minuciosamente, fazendo comentários e sugerindo alterações.

À Professora Dra. Maria das Graças da Silva Valenzuela pela gentileza de ter realizado meus ensaios de espectroscopia de infravermelho.

Ao Dr. Flavio Machado de Souza Carvalho, do Instituto de Geociências da USP, por ter compartilhado comigo um pouco do seu conhecimento sobre difração de raios X e método de Rietveld.

À Suellen Alves, por ter me ajudado, sempre solicitamente, a esclarecer minhas dúvidas sobre os trâmites burocráticos da pós-graduação.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/EPUSP) pelo fornecimento de infraestrutura e pessoal necessários para a realização desta dissertação.

Aos meus pais, cujo amor incondicional foi imprescindível para a conclusão deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

*“Não é o conhecimento, mas o ato de
aprender, não a posse mas o ato de chegar lá,
que concede a maior satisfação”*

Carl Friedrich Gauss

RESUMO

Este trabalho objetivou estudar a síntese de zeólita NaA sob condições hidrotérmicas e aplicá-la na adsorção de metais pesados. Para a síntese de zeólita NaA, caulim do município de Ipixuna, Pará, foi calcinado a 700 °C por 3 horas para obtenção de metacaulim e usado como fonte de sílica e alumina. Para efeito de comparação, cloreto de alumínio e metassilicato de sódio também foram utilizados na síntese de zeólitas como precursores de Si e Al. A influência da alcalinidade na síntese dos produtos zeolíticos foi avaliada utilizando-se diferentes concentrações de NaOH. Todas as sínteses foram realizadas a 110 °C em autoclaves. Visando à compreensão da influência do tempo na quantidade e tipo de fase formada, foram realizadas sínteses com diferentes tempos de cristalização. Os produtos de reação foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de nitrogênio para cálculo de área específica pelo método BET. A amostra que apresentou maior proporção de zeólita NaA foi utilizada como adsorvente em soluções de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} com concentrações iniciais de 25 a 400 mg/L. A concentração de equilíbrio desses metais, após remoção pela zeólita NaA, foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados mostraram que o aumento da alcalinidade e do tempo de cristalização favoreceu a obtenção de sodalita, uma fase zeolítica concorrente à Zeólita A, nos produtos de síntese. A zeólita NaA provou ser um excelente adsorvente para remoção dos metais analisados, apresentando uma capacidade de adsorção máxima de aproximadamente 79, 65 e 32 mg/g para Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreveu a remoção de metais pela zeólita NaA foi o de Langmuir.

Palavras-chave: Zeólita A, Adsorção, Metais Pesados, Caulim, Síntese Hidrotermal.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the synthesis of zeolite NaA under hydrothermal conditions and use it as adsorbent of heavy metals. To synthesize zeolite NaA, kaolin from the city of Ipixuna, Pará, was calcined at 700 °C for 3 hours and used as source of silica and alumina. For comparison purposes, aluminum chloride and sodium metasilicate were also used in the synthesis of zeolites as precursors of Si and Al. The influence of alkalinity on the synthesis of the zeolitic products was evaluated using different NaOH concentrations. All the syntheses were performed at 110 °C by autoclaving. To understand the influence of time on the type and relative amount of the obtained phases, syntheses with different crystallization times were carried out. The reaction products were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, thermal differential analysis, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption for calculating surface area by the BET method. One of the samples, which exhibited the highest content of zeolite NaA, was used as adsorbent of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} solutions with initial concentrations ranging from 25 to 400 mg/L. The equilibrium concentration of these heavy metals, after removal by zeolite NaA, was determined by atomic absorption spectrophotometry. The results showed that increasing alkalinity of the reaction medium led to the formation of sodalite, a concurrent zeolitic phase, in the products. Zeolite NaA turned out to be an excellent adsorbent for removing heavy metals, with an adsorption capacity of 79, 65 and 32 mg/g for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} , respectively. The Langmuir isotherm model was the most appropriate to describe the removal of metals by zeolite A.

Keywords: Zeolite A, Adsorption, Heavy Metals, Kaolin, Hydrothermal Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura da caulinita.	23
Figura 2: Exemplo de combinação de tetraedros (PBU) formando unidades de construção secundárias (SBU) e diferentes redes de zeólita. Cada círculo ou vértice nas estruturas representa um átomo de Si ou Al ocupando o centro de um tetraedro.	25
Figura 3: Esquema das condições e reagentes necessários para a síntese hidrotermal de zeólitas.....	26
Figura 4: Estrutura da Zeólita A com suas unidades de construção secundárias.	32
Figura 5: Tipos de Isotermas de Adsorção.....	45
Figura 6: Esquema das etapas utilizada para a síntese dos produtos zeolíticos.	54
Figura 7: Curvas de difração de raios X do caulim (a) e metacaulim (b).	60
Figura 8: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho do caulim (a) e do metacaulim (b).....	61
Figura 9: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) do caulim.	62
Figura 10: Imagens de MEV: (a) e (b) caulim; (c) e (d) metacaulim.	64
Figura 11: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do (a) caulim; (b) metacaulim.....	65
Figura 12: Curvas de difração de raios X dos produtos Z-1-24h (a), Z-1,8-24h (b), Z-3-24h (c), Z-5-24h (d) e Z-9-24h (e).....	68
Figura 13: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de reação: Z-1-24h (a), Z-1,8-24h (b), Z-3-24h (c), Z-5-24h (d) e Z-9-24h (e).	69
Figura 14: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) das amostras Z-1-24h e Z-1,8-24h.	71
Figura 15: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) das amostras Z-3-24h, Z-5-24h e Z-9-24h.	72

Figura 16: Imagens de MEV dos produtos de síntese: (a) e (b) Z-1-24h; (c) e (d) Z-3-24h; (e) e (f) Z-9-24h.	74
Figura 17: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos produtos de reação (a) Z-1-24h; (b) Z-9-24h.	75
Figura 18: Curvas de difração de raios X das amostras Z-1-4h, Z-1-8h e Z-1-24h.	78
Figura 19: Curvas de difração de raios X das amostras Z-1,8-4h, Z-1,8-8h e Z-1,8-24h.	79
Figura 20: Curvas de difração de raios X das amostras Z-3-4h, Z-3-8h e Z-3-24h.	80
Figura 21: Curvas de difração de raios X das amostras Z-5-4h, Z-5-8h e Z-5-24h.	81
Figura 22: Curvas de difração de raios X das amostras Z-9-4h, Z-9-8h e Z-9-24h.	82
Figura 23: Curvas de difração de raios X dos produtos S-3-24h (a), S-5-24h (b), S-9-24h (c), S-12-24h (d) e S-15-24h (e).	85
Figura 24: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de reação: S-3-24h (a), S-5-24h (b), S-9-24h (c), S-12-24h (d) e S-15-24h (e).	86
Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) da amostra S-9-24h.	88
Figura 26: Imagens de MEV dos produtos de síntese: (a) e (b): S-3-24h; (c) e (d): S-5-24h; (e) e (f): S-9-24h.	89
Figura 27: Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ do produto de reação S-9-24h.	90
Figura 28: Curvas de difração de raios X das amostras S-5-4h, S-5-8h e S-5-24h.	92
Figura 29: Curvas de difração de raios X das amostras S-9-4h, S-9-8h e S-9-24h.	93
Figura 30: Curvas de difração de raios X das amostras S-12-4h, S-12-8h e S-12-24h.	94
Figura 31: Curvas de difração de raios X das amostras S-15-4h, S-15-8h e S-15-24h.	95
Figura 32: Valores percentuais de remoção de Cu, Ni e Cd pela amostra Z-1-24h.	98
Figura 33: Isotermas de adsorção da amostra Z-1-24h para Cu, Ni e Cd.	99

Figura 34: Isotermas para adsorção de Cu, Ni e Cd; ajuste linear usando o modelo de Langmuir.	100
Figura 35: Isotermas para adsorção de Cu, Ni e Cd; ajuste linear usando o modelo de Freundlich.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Critérios e definições para classificar um elemento como metal pesado, e as referências de onde foram extraídos.	36
Tabela 2: Características da Adsorção Física e Química.....	44
Tabela 3: Nomenclatura dos produtos de síntese obtidos a partir de metacaulim e relação das condições experimentais de obtenção.	52
Tabela 4: Nomenclatura dos produtos de síntese obtidos a partir de cloreto de alumínio e metassilicato de sódio e relação das condições experimentais de obtenção.	53
Tabela 5: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros do caulim e metacaulim, calculados através do método BET.....	65
Tabela 6: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros das amostras Z-1-24h e Z-9-24h, calculados através do método BET.....	76
Tabela 7: Percentuais (em massa) de fase sodalita e fase zeólita A nos produtos de reação obtidos a partir de metacaulim.	83
Tabela 8: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros da amostra S-9-24h, calculados através do método BET.	91
Tabela 9: Percentuais (em massa) de fase sodalita e fase zeólita A nos produtos de reação obtidos a partir de metassilicato de sódio e cloreto de alumínio.	96
Tabela 10: Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	Espectrofotometria de Absorção Atômica
BET	Brunauer, Emmet e Teller
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FAU	Faujasita
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IZA	Associação Internacional de Zeólitas
LTA	Linde Type A
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de Carga Zero
SOD	Sodalita
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise Térmica Diferencial
TMAOH	Hidróxido de tetrametilamônio
TMOT	Tetrametilortossilicato
Å	angström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ metro}$)
R(%)	percentual de remoção

C_i	concentração inicial
C_e	concentração de equilíbrio
q_e	capacidade de adsorção
V	volume
m	massa
ppm	parte por milhão
nm	nanômetro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ metro}$)
μm	micrômetro ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ metro}$)
P/P_0	pressão relativa
2θ	ângulo de difração de raios X
λ	comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1	CAULIM.....	22
3.2	ZEÓLITAS.....	24
3.3	SÍNTESE DE ZEÓLITAS	25
3.4	FATORES QUE AFETAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS	27
3.4.1	Fontes de Si e Al.....	27
3.4.2	Razão Si/Al.....	28
3.4.3	Alcalinidade	29
3.4.4	Teor de Água.....	29
3.4.5	Temperatura e Tempo de Cristalização.....	30
3.4.6	Envelhecimento.....	30
3.4.7	Agitação.....	31
3.4.8	Sementes.....	31
3.5	ZEÓLITA A	31
3.6	METAIS PESADOS.....	35
3.6.1	Cobre.....	37
3.6.2	Níquel	37
3.6.3	Cádmio	38

3.7 FATORES QUE INFLUENCIAM A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ZEÓLITAS	39
3.7.1 Razão Si/Al da Zeólita	39
3.7.2 Características do Metal Adsorvido.....	40
3.7.3 pH	40
3.7.4 Temperatura	41
3.7.5 Tamanho de Partícula da Zeólita.....	42
3.8 ADSORÇÃO	43
3.8.1 Isoterma de Langmuir	46
3.8.2 Isoterma de Freundlich	47
3.8.3 Isoterma BET.....	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS	50
4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	54
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	56
4.3.1 Difração de Raios X (DRX)	56
4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	56
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Diferencial (DTA)	56
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.3.5 Análise de Área Específica pelo Método BET	57
4.3.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS).....	58

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	59
5.1.1	Difração de Raios X	59
5.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	60
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	62
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	63
5.1.5	Área Específica pelo Método BET	64
5.2	ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE METACAULIM.....	66
5.2.1	Difração de Raios X	66
5.2.2	Espectroscopia na região do Infravermelho	68
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	69
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	72
5.2.5	Área Específica pelo Método BET	75
5.2.6	Influência do Tempo na Cristalização	77
5.3	ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE REAGENTES SINTÉTICOS	84
5.3.1	Difração de Raios X	84
5.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	86
5.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	87
5.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	88
5.3.5	Área Específica pelo Método BET	90
5.3.6	Influência do Tempo na Cristalização	91

5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO NA ZEÓLITA A	97
6	CONCLUSÕES.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ambiente por metais pesados decorrente de atividades antropogênicas é uma questão que afeta a saúde humana, sendo necessário o estudo e aplicação de métodos de tratamento de resíduos industriais que contenham esses elementos. Diversas atividades, como mineração, fabricação de baterias, produção de tintas e pigmentos e galvanoplastia geram resíduos com alto teor de metais pesados (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011), os quais podem contaminar o solo e a água de aquíferos, afetando sua potabilidade. Os principais métodos utilizados atualmente para remoção de metais pesados em meios aquáticos são precipitação química, filtração por membranas, troca iônica e adsorção (KADIRVELU, 2001). Embora o carvão ativado ainda seja o adsorvente mais utilizado no tratamento de efluentes, seu alto custo tem motivado a busca por produtos alternativos de baixo custo e eficientes (VELI; ALYÜZ, 2007).

Nesse sentido, as zeólitas, aluminossilicatos com microporos de tamanho uniforme, são uma classe de material promissora para a remoção de metais pesados devido à sua seletividade e capacidade de troca de cátions (BRECK, 1984). Formada por redes tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 compartilhados por vértices de oxigênio, a estrutura das zeólitas compreende poros de mesmo tamanho e canais, permitindo que sejam utilizadas como peneiras moleculares. Além disso, devido à carga negativa dos tetraedros de AlO_4 , zeólitas apresentam cátions de compensação de carga extra-arca-bouço, os quais são normalmente trocáveis (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Essa capacidade de troca de cátions nas zeólitas de baixa sílica permite que as mesmas sejam utilizadas para remoção de metais pesados em efluentes industriais.

A zeólita A, também denominada zeólita LTA (Linde Type A) pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), apresenta razão Si/Al igual a 1 e, quando sintetizada na forma sódica, é chamada de zeólita NaA (MAIA et al., 2007). Suas aplicações incluem uso em detergentes e catálise na indústria petroquímica, sendo também objeto de muitas pesquisas visando sua aplicação em adsorção de metais pesados em tratamento de água.

O caulim, argila clara formada principalmente por caulinita, é uma fonte de sílica e alumina econômica e abundante que pode ser empregada na síntese de zeólitas. Mediante calcinação do caulim e reação do mesmo em solução de NaOH sob condições hidrotérmicas,

pode ser obtida zeólita A. Deve-se ressaltar que o Brasil, em 2016, foi o sétimo maior produtor de caulim do mundo (USGS, 2017), com empresas de prospecção atuando principalmente no estado do Pará. A indústria de beneficiamento dessa argila para recobrimento de papel gera grande quantidade de resíduo de caulim, descartado em lagoas de sedimentação. Esse resíduo, embora apresente granulometria inadequada para recobrimento de papel, é muito promissor como matéria-prima para produção de zeólita A (MORAES, 2014).

A obtenção de zeólita A a partir de caulim já foi tema de alguns estudos no Brasil. Muniz (1994) estudou o sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com o objetivo de preparar zeólita A, realizando sínteses a partir de caulim e metacaulim, além de aluminato de sódio como fonte de Al e diferentes fontes de Si. Moreira (2013) investigou a síntese de zeólita 4A a partir de metacaulim e sua conversão em zeólita 5A mediante troca catiônica com cloreto de cálcio em solução. Moraes (2014) pesquisou o uso de zeólita A, obtida a partir de metacaulim, para aplicação em adsorção de Cu^{2+} . Contudo, não foram encontrados na literatura nacional estudos sistemáticos sobre obtenção de zeólita NaA que compare a obtenção da mesma a partir de rejeitos industriais, como o caulim, e reagentes de alta pureza como sais de Al e Si. Além disso, não foram encontrados estudos brasileiros sobre a adsorção de diferentes metais em solução pela zeólita NaA, de modo que características intrínsecas de cada metal, como raio iônico e entalpia de hidratação, fossem levadas em consideração para explicar a preferência por determinado adsorvato.

Na literatura estrangeira, entretanto, há alguns trabalhos acerca da influência da fonte de Si e Al na fase, morfologia e tamanho de cristal dos produtos zeolíticos sintetizados. Lu et al. (2004) investigaram a síntese de mordenita a partir de diferentes sais de Al em presença de fluoreto como agente mineralizante, constatando que o tipo de fonte de Al afetava o tipo de fase formada, bem como a área superficial específica dos produtos de síntese. Aly et al. (2011) investigaram o efeito do uso de diferentes sais de alumínio na obtenção da zeólita ZSM-5, concluindo que diferentes fontes de Al resultam em cristalinidade, morfologia e tamanho de partículas distintos nos produtos de reação.

Portanto, é de grande interesse o estudo das condições ótimas de síntese de zeólita A a partir de caulim e outros reagentes sintéticos, de modo que se possa comparar as propriedades de zeólitas preparadas a partir de diferentes fontes de silício e alumínio. Além disso, julga-se necessário estudar a aplicação da zeólita A em adsorção de diferentes metais, aproveitando a

grande capacidade de troca iônica deste adsorvente e estudando sua interação com diferentes íons metálicos em solução. Dessa maneira, valoriza-se um rejeito industrial nacional como precursor de um produto de alto valor agregado, com grande potencial em tratamento de águas contaminadas por metais pesados.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é investigar a obtenção de zeólita A a partir de caulim sob condições hidrotérmicas e aplicá-la em adsorção de metais pesados.

Como objetivos específicos deste trabalho, destacam-se:

- Avaliar a influência da alcalinidade e do tempo de cristalização na síntese de zeólita A, de modo a determinar as condições ótimas de síntese.

- Investigar a influência de outras fontes de Al e Si na síntese de zeólita A, comparando os produtos obtidos a partir de caulim calcinado com os que foram preparados a partir de reagentes sintéticos de alta pureza.

- Aplicar a zeólita A na adsorção de níquel, cobre e cádmio variando-se a concentração desses metais em solução.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CAULIM

O caulim é uma rocha argilosa de cor clara, cujo principal constituinte é o argilomineral caulinita, podendo apresentar também outros componentes, como haloisita, quartzo, mica, feldspato e óxidos de ferro, titânio e alumínio (SANTOS, 1989).

O nome caulim vem da palavra chinesa “Kauling”, que significa alta colina, referência à colina de Jauchau Fu na China, onde esse material foi extraído durante séculos para a produção de cerâmicas (GRIM, 1953). As principais ocorrências de caulim no mundo encontram-se nos Estados Unidos, nos estados da Geórgia e Carolina do Sul; no sudeste da Inglaterra, em Cornwall; no Brasil, nas regiões do Rio Jari, no estado do Amapá, e do Rio Capim, no estado do Pará (MURRAY, 2007). Outros depósitos importantes de caulim estão na República Checa, China e Indonésia.

Entre as várias aplicações do caulim, podem ser mencionadas o uso como matéria-prima para produção de cerâmica branca, material de reforço em plásticos e elastômeros, tintas e recobrimento e enchimento de papel, sendo esta última a aplicação que consome a maior parte do caulim produzido no mundo (PRASAD; REID; MURRAY, 1991).

A caulinita, o principal argilomineral presente no caulim, é um filossilicato do grupo do caulim de tipo 1:1, de composição química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e formado por camadas com uma folha de tetraedros e outra de octaedros. Na folha de tetraedros, átomos de Si ocupando o centro dos tetraedros estão coordenados a 4 oxigênios, enquanto que na folha de octaedros átomos de Al ocupando o centro dos octaedros estão hexacoordenados a oxigênios e hidroxilas (MURRAY, 2007). Os outros argilominerais do grupo do caulim são diquita, nacrita e haloisita, sendo todos polítipos da caulinita.

A estrutura da caulinita, diferente da de outros argilominerais, como as esmectitas, não sofre substituição isomórfica significativa, haja vista sua eletroneutralidade. Os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (motivo pelo qual o caulim é classificado como um argilomineral dioctaédrico) para neutralizar as cargas dos tetraedros de silicato. As camadas da caulinita se estendem pelos eixos a e b, sendo empilhadas ao longo do eixo c. A

distância interplanar basal (distância entre duas camadas consecutivas) para a caulinita é de cerca de 7,15 Å (SANTOS, 1989). A Figura 1 ilustra a estrutura da caulinita.

Figura 1: Representação da estrutura da caulinita.

Fonte: (GRIM, 1953).

Quando o caulim é submetido a calcinação a aproximadamente 550 °C, a caulinita perde as hidroxilas de sua folha de octaedros sob a forma de vapor d'água. Como resultado, a caulinita se transforma em metacaulinita, uma fase metaestável amorfa muito mais reativa e suscetível a tratamentos ácidos ou alcalinos devido à perda da coordenação octaédrica do alumínio e aparecimento de átomos de alumínio penta e tetracoordenados (CAROLINA BELVER; MIGUEL ANGEL BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002).

O caulim é um precursor de sílica e alumina econômico e abundante para produção de zeólitas, e seu principal constituinte mineral, a caulinita, possui a vantagem adicional de ter uma razão Si/Al aproximadamente igual a 1, condição ideal para a síntese de zeólita A. Além de representar uma opção menos onerosa em relação a reagentes convencionais como o

aluminato de sódio ou metassilicato de sódio, o uso de caulim para produção de zeólitas pode ser uma solução para o descarte de rejeito de caulim da indústria de papel (MAIA et al., 2007).

3.2 ZEÓLITAS

Zeólitas são uma classe de minerais descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt (DAVIS; LOBO, 1992). O termo zeólita vem do grego *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), isto é, pedra que ferve. Esse nome foi cunhado a partir das observações de Freiherr, que constatou que as zeólitas ferviam ao serem expostas ao calor de uma chama. Desde o século XVIII até o final do século XX, cerca de 40 tipos de zeólitas naturais haviam sido descobertas, e um número muito maior de zeólitas sintéticas foi criado (DAVIS; LOBO, 1992).

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos com uma estrutura cristalina tridimensional que forma poros de tamanho uniforme. Devido à capacidade das zeólitas adsorverem seletivamente moléculas com tamanho menor que o dos seus poros, elas são chamadas de peneiras moleculares (BEKKUM; FLANIGEN; JANSEN, 1991). A estrutura das zeólitas é formada por tetraedros de TO_4 ($T = Al$ ou Si) com átomos de oxigênio ligando os vértices. Os tetraedros de SiO_4 são eletricamente neutros, mas os de AlO_4 são carregados negativamente, o que requer a presença de cátions de compensação de metais alcalinos ou alcalino-terrosos que mantêm a eletroneutralidade da estrutura zeolítica (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A composição química de uma zeólita pode ser representada pela seguinte fórmula: $M_{x/n} \cdot [Al_xSi_{1-x}O_2] \cdot nH_2O$, sendo M um cátion de compensação e n sua valência. As propriedades físicas e químicas das zeólitas permitem que as mesmas sejam utilizadas como adsorventes, catalisadores e trocadores de íons (BRECK, 1984).

A Associação Internacional de Zeólitas (IZA) periodicamente revisa publicações relatando a descoberta de novas redes zeolíticas e atribui um código de três letras para cada novo tipo de rede. Por exemplo, GIS é o código de três letras para a zeólita gismondina.

A rede das zeólitas é formada por unidades de construção primárias (“primary building units”, PBU), que são os tetraedros de TO_4 , $T = Al$ ou Si , que ao se unirem formam

as unidades de construção secundária (“secondary building units”, SBU). As SBU podem ser anéis de tetraedros ou poliedros do tipo gaiola. Unidades de construção secundária podem ser representadas pela notação $[n^m]$, sendo m o número de anéis de n vértices (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Por exemplo, a unidade cancrinita é representada por $[4^6 6^5]$ e a unidade sodalita por $[4^6 6^8]$. A Figura 2 exemplifica uma combinação de tetraedros (PBU) para formar unidades de construção primária (SBU) e diferentes redes de zeólita.

Figura 2: Exemplo de combinação de tetraedros (PBU) formando unidades de construção secundárias (SBU) e diferentes redes de zeólita. Cada círculo ou vértice nas estruturas representa um átomo de Si ou Al ocupando o centro de um tetraedro.

Fonte: (TERZANO; SPAGNUOLO, 2011).

3.3 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

O método hidrotermal é uma das alternativas para obtenção de zeólitas sintéticas. Nesse método, precursores contendo Si e Al e uma fonte de cátions, reagem em meio aquoso básico sob alta temperatura e alta pressão ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $> 1\text{ bar}$) no interior de uma autoclave fechada (CUNDY; COX, 2005).

A Figura 3 mostra de maneira esquemática os reagentes e condições necessárias para a síntese de zeólitas.

Figura 3: Esquema das condições e reagentes necessários para a síntese hidrotérmica de zeólitas.

Fonte: (CUNDY; COX, 2005).

Durante a síntese hidrotérmica, os elementos que formam a rede microporosa (Si e Al) são incorporados à estrutura cristalina na forma de óxidos. Os precursores de Si e Al, normalmente amorfos e contendo ligações Si-O e Al-O, ao sofrerem a ação de um agente mineralizante (comumente um hidróxido de metal alcalino), formam o produto zeolítico contendo ligações Si-O-Al. Como o tipo de ligação formada é muito semelhante àquela presente nos precursores, a variação entálpica de síntese é muito pequena. Isso significa que a obtenção de zeólitas é um processo controlado principalmente via parâmetros cinéticos, e em menor medida, fatores termodinâmicos.

De acordo com a temperatura utilizada, a síntese hidrotérmica pode ser classificada como subcrítica ou supercrítica. A primeira envolve temperaturas abaixo de 373°C , enquanto que a segunda abrange sínteses realizadas acima dessa temperatura. Água supercrítica pode

atuar tanto como catalisadora quanto agente mineralizante. A solubilidade de compostos apolares aumenta em condições supercríticas, enquanto que a de substâncias polares e sais diminui (ČEJKA, 2007).

Condições de alta temperatura e pressão aumentam a velocidade de reação entre íons complexos. Consequentemente, tais condições podem promover a reatividade de reagentes de baixa solubilidade à temperatura ambiente. Além disso, a viscosidade da água diminui a altas temperaturas, o que aumenta a mobilidade de íons e moléculas em condições hidrotérmicas.

3.4 FATORES QUE AFETAM A SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A síntese de zeólitas envolve reações complexas, como solubilização-precipitação, despolimerização-polimerização e nucleação-cristalização. Um grande número de variáveis afeta a formação de uma fase zeolítica específica, como fontes de Si e Al, razão Si/Al, alcalinidade, teor de água, temperatura, tempo, envelhecimento, agitação e sementes. A seguir é apresentada uma discussão sobre como cada uma dessas variáveis afeta a síntese de zeólitas.

3.4.1 Fontes de Si e Al

O uso de diferentes fontes de Al e Si na síntese de zeólitas afeta o tamanho e morfologia de partícula, bem como o tipo de fase formada. Precursores com maior área específica e, consequentemente, maior reatividade no meio reacional, são muito mais propensos a se dissolver do que os de baixa área específica. Enquanto os primeiros levam a maior supersaturação e maior taxa de nucleação em meio básico com formação de cristais pequenos, os últimos favorecem a formação de cristais maiores.

As fontes de Si mais comumente empregadas em síntese de zeólitas são metassilicato de sódio, sílica coloidal, sílica pirogênica, tetraetilortossilicato (TEOS) e tetraetilortossilicato (TEOS). As fontes de Al mais empregadas, por sua vez, são aluminato de

sódio, pseudoboemita, hidróxido de alumínio, isopropóxido de alumínio, nitrato de alumínio, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e alumínio metálico.

Reddy et al. (1996) estudaram a síntese da zeólita MCM-41 utilizando diferentes fontes de Al, a saber: isopropóxido de alumínio, pseudoboemita e sulfato de alumínio. Os autores relataram maior cristalinidade nos produtos de síntese obtidos a partir de isopropóxido de alumínio e pseudoboemita comparados aos sintetizados a partir de sulfato de alumínio. Esse fenômeno foi atribuído à acidez do sulfato de alumínio, que abaixou o pH da solução reacional para valores inadequados para cristalização. Também foi notado que o uso de isopropóxido de alumínio e sulfato de alumínio leva a uma melhor incorporação de Al na rede cristalina, resultando em maior acidez e atividade catalítica superior. Por fim, foi relatado um aumento no tamanho de poros das amostras de MCM-41 na seguinte ordem com respeito à fonte de alumínio usada: pseudoboemita < sulfato de alumínio < isopropóxido de alumínio.

Mohamed et al. (2005) estudaram a influência de diferentes fontes de Si, TEOS, sílica pirogênica, sílica coloidal e metassilicato de sódio, na síntese da zeólita ZSM-5. Eles relataram que a sílica pirogênica, a sílica coloidal e o TEOS originaram a fase ZSM-5 desejada, mas o uso de metassilicato de sódio levou à síntese de quartzo. Mediante observações via microscopia eletrônica de varredura, os autores notaram diferentes morfologias nos produtos de síntese dependendo do tipo de precursor de Si empregado: partículas cúbicas (sílica pirogênica), cristais geminados e intercrescidos (TEOS e sílica coloidal) e partículas aciculares (metassilicato de sódio).

3.4.2 Razão Si/Al

De modo geral, zeólitas de baixa razão Si/Al ($\text{Si/Al} < 5$), como as zeólitas A (LTA), X (FAU) e sodalita (SOD), são preparadas a partir de misturas reacionais com alta alcalinidade, enquanto que zeólitas de alta sílica ($\text{Si/Al} > 5$), como por exemplo zeólita beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), são preparadas a partir de géis com baixa alcalinidade ou meio neutro em presença de íons fluoreto.

Frequentemente a síntese de zeólitas de alta sílica requer o uso de agentes direcionadores de estrutura orgânicos. Corma et al. (2004) conseguiram, pela primeira vez até

então, sintetizar uma zeólita LTA de pura sílica, sendo que usualmente esse tipo de estrutura é obtida para razão Si/Al igual a 1. Usando TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio) e hidróxido quinolínico de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3.2.1-ij] como agentes direcionadores de estrutura, os autores conseguiram obter a estrutura LTA com razão Si/Al igual a infinito.

3.4.3 Alcalinidade

A alcalinidade é definida como a razão OH^-/SiO_2 ou $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ para o sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. O aumento da alcalinidade aumenta a solubilidade dos precursores de Si e Al e acelera a polimerização de ânions polissilicatos e aluminatos (ČEJKA, 2007). Consequentemente, o aumento da alcalinidade diminui o período de nucleação e acelera a cristalização.

Antonic et al. (1997) estudaram a influência da concentração de solução de NaOH na síntese de zeólita A a partir de aluminato de sódio e metassilicato de sódio. Os resultados apontados pelos pesquisadores indicam que o aumento da alcalinidade leva a um tamanho de partícula médio menor, bem como uma distribuição de tamanhos de partículas mais estreita, além de taxas de cristalização mais altas.

3.4.4 Teor de Água

Outro fator importante a ser considerado na síntese de zeólitas é o teor de água, uma vez que o aumento do mesmo resulta em diluição dos reagentes. Isso leva a redução da supersaturação e consequentemente o crescimento é favorecido às custas da nucleação. Portanto, observa-se que maior teor de água provoca a formação de cristais maiores, e vice-versa.

Ernst et al. (1987) avaliaram o efeito da concentração de água na síntese de zeólita ZSM-12 a partir de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio e brometo de

metiltriethylamônio. Eles constataram, mediante análises de difração de raios X, que a diluição dos reagentes em água resultava em taxas de cristalização menores. Além disso, ao analisarem os produtos de síntese via microscopia eletrônica de varredura, os pesquisadores verificaram a redução do tamanho de partícula médio em sistemas mais concentrados.

3.4.5 Temperatura e Tempo de Cristalização

A temperatura desempenha um papel decisivo na síntese de zeólitas, uma vez que tipicamente certas fases zeolíticas só podem ser obtidas em faixas específicas de temperatura. Geralmente o aumento da temperatura favorece o crescimento de cristais em detrimento da nucleação, o que leva à formação de cristais maiores (ČEJKA, 2007). Contudo, a temperatura não se limita a afetar o crescimento dos cristais, afetando também sua morfologia, podendo alterar a razão de aspecto (comprimento/largura) das partículas.

O tempo também influencia notavelmente a síntese de zeólitas; longos períodos de síntese resultam em maior cristalinidade. Contudo, a regra de Ostwald das reações sucessivas deve ser levada em consideração ao se trabalhar com o tempo em síntese de zeólitas, haja vista a tendência das fases zeolíticas metaestáveis serem substituídas por fases cada vez mais estáveis (ČEJKA, 2007). Um exemplo de tal fenômeno é a tendência das zeólitas A e X se dissolverem e formarem as fases sodalita e P para tempos de reação mais longos.

3.4.6 Envelhecimento

O envelhecimento consiste no tempo que passa entre a formação do gel homogêneo de aluminossilicato e o início do aquecimento do mesmo até a temperatura em que ocorre a cristalização. Muitos estudos apresentam evidências que associam várias vantagens ao envelhecimento, a saber: aumento da taxa de nucleação, redução do tamanho de partícula e diminuição do tempo necessário para cristalização (LI et al., 2001). Acredita-se que deixar o gel de aluminossilicato em repouso por algum tempo antes de aquecê-lo e iniciar a

cristalização é benéfico porque durante esse período formam-se núcleos que permanecem “dormentes”, até serem submetidos ao aquecimento e estimulados a crescer.

Li et al. (2001), ao investigarem a influência do tempo de envelhecimento na síntese de silicalita, perceberam que o envelhecimento reduziu o tempo de indução de cristalização. Além disso, eles notaram uma melhor interação entre o agente direcionador de estrutura orgânico e a fonte de Si com melhor ordenamento da sílica nas amostras envelhecidas.

3.4.7 Agitação

Embora zeólitas sejam usualmente sintetizadas em laboratório sob condições estáticas, estudos têm revelado que a agitação pode alterar a cinética de cristalização, e particularmente o tamanho de cristais. Cristais menores são obtidos mediante agitação, haja vista o transporte de massa mais eficiente que aumenta a supersaturação (ČEJKA, 2007).

3.4.8 Sementes

Na síntese de zeólitas, diz-se que são usadas sementes quando pequenas quantidades de zeólita são adicionadas à mistura reacional antes do tratamento hidrotermal. Essa estratégia de síntese visa à formação de cristais menores e de uma fase zeolítica específica (ČEJKA, 2007). As sementes servem como superfícies onde pode ocorrer nucleação heterogênea, reduzindo a energia de ativação e o raio crítico mínimo necessário para formação de núcleos estáveis.

3.5 ZEÓLITA A

A zeólita A é uma zeólita sintética de baixa sílica, apresentando razão Si/Al igual a 1. Sua estrutura cristalina é cúbica (parâmetro de rede $a = 24,6 \text{ \AA}$ e grupo espacial Fm3c) e suas

unidades de construção secundárias são a unidade sodalita (também chamada de cavidade β , um octaedro truncado formado por 24 tetraedros de TO_4) e o anel duplo de quatro tetraedros (DR4) (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A união de 12 anéis DR4 e 8 cavidades sodalita gera um poliedro que encerra uma “supercavidade α ”, de diâmetro interno igual a 11,4 Å (MORAES, 2014), acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (Figura 4).

Figura 4: Estrutura da Zeólita A com suas unidades de construção secundárias.

Fonte: (WAKIHARA et al., 2005).

Na forma sódica, o diâmetro dos poros da zeólita A é de 4,2 Å (sendo denominada zeólita 4A ou zeólita NaA). Contudo, mediante troca iônica, o diâmetro dos poros da zeólita A pode ser alterado dependendo do íon trocado: K (3 Å) e Ca (5 Å) (ZHANG; TANG; JIANG, 2013).

As aplicações da zeólita A incluem catálise nas indústrias petrolífera e química, medicina e indústria de alimentos (MENG et al., 2013). Deve-se destacar também a ampla utilização dessa zeólita em detergentes, substituindo os fosfatos que, por terem seu uso em detergentes associado à eutrofização, foram banidos em diversos países (AYELE et al., 2015).

A síntese hidrotermal de zeólita A a partir de caulim normalmente envolve duas etapas. Primeiramente, o caulim é calcinado a temperaturas maiores que 550 °C, resultando em desidroxilação do mesmo e obtenção de metacaulim. Em seguida, o metacaulim é reagido sob condições hidrotérmicas em solução de NaOH (JOHNSON; ARSHAD, 2014).

Durante a síntese de zeólitas, ocorre a nucleação de fases metaestáveis que são sucessivamente substituídas por outras fases com energia livre cada vez menor, em uma tendência chamada regra de Ostwald (LIU et al., 2013). O aumento do tempo, temperatura ou alcalinidade do meio reacional favorece a obtenção de sodalita, uma fase mais estável que a zeólita A.

Por ser uma fase mais estável, a sodalita costuma aparecer como subproduto de síntese junto com a zeólita A, sendo muitas vezes difícil obter zeólita 4A como único produto de reação hidrotermal a partir do metacaulim. A sodalita é uma zeólita de fórmula química $M_8[ABO_4]_6X_2$, sendo M um cátion monovalente, A e B são átomos tetracoordenados a oxigênios (normalmente alumínio e silício) e X é um ânion mono ou divalente (FREITAS; LIMA; COUCEIRO, 2011). Sodalitas que apresentam íons hidróxido como ânion para balancear cargas estruturais são chamadas de hidroxisodalitas, tendo fórmula $Na_8[AlSiO_4]_6[OH]_2$. A hidroxisodalita possui poros de 2,8 Å de diâmetro, sendo capaz de separar moléculas de H_2 , H_2O e NH_3 de outras moléculas maiores (NABAVI; MOHAMMADI; KAZEMIMOGHADAM, 2014).

A seguir é apresentada uma revisão acerca de trabalhos que tiveram por objetivo sintetizar zeólita A.

Gualtieri et al. (1997) realizaram um estudo sistemático sobre a cinética de formação de zeólita A a partir de caulim calcinado a diferentes temperaturas. Os resultados alcançados no estudo geraram as seguintes conclusões: não há relação entre o processo de cristalização e a densidade de defeitos do caulim; o tratamento térmico do caulim é fundamental para síntese, mas o aquecimento do mesmo a temperaturas muito acima do necessário para a desidroxilação da caulinita não traz benefícios; o aumento da temperatura de síntese faz com que a fase zeólita A reaja para formar hidroxisodalita.

Ameh et al. (2017) sintetizaram amostras de zeólita A variando a fonte de Al (aluminato de sódio ou hidróxido de alumínio) e a razão Si/Al. Nesse estudo, foi relatada, para uma mesma razão Si/Al, uma distorção na estrutura da zeólita 4A quando a mesma foi

produzida a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$, o que não foi observado quando foi usado NaAlO_2 como precursor de Al. Os autores atribuíram essa discrepância à presença de átomos de alumínio pentacoordenados na rede das amostras obtidas a partir de hidróxido de alumínio, o que foi confirmado por análises de ressonância magnética nuclear (RMN). Segundo os autores, o aluminato de sódio traz consigo íons sódio que balanceiam a carga da rede, resultando em uma estrutura sem defeitos, enquanto que o uso de $\text{Al}(\text{OH})_3$ leva à formação de defeitos na unidade de construção primária.

Zhang et al. (2013) prepararam amostras de zeólita A mediante cristalização à temperatura ambiente, utilizando diversas fontes de Si (metassilicato de sódio, TEOS, sílica pirogênica e sílica coloidal) e de Al (aluminato de sódio, sulfato de alumínio, alumina, hidróxido de alumínio e isopropóxido de alumínio). Eles verificaram que enquanto o tipo de fonte de Si não teve influência significativa nas características do produto de síntese, a escolha de um determinado precursor de Al afetou diretamente o tipo de fase formada: zeólita NaA (sulfato de alumínio e isopropóxido de alumínio), sodalita (hidróxido de alumínio) e material amorfo (alumina).

Hasan et al. (2012) conseguiram produzir zeólita NaA com estrutura do tipo hierárquica, a qual tem como principal característica a presença de dois tipos de porosidade (microporos e mesoporos). Utilizando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante e alcanos lineares com cadeia de diversos comprimentos (n-hexano, n-octano e n-dodecano), os pesquisadores conseguiram introduzir mesoporos na zeólita NaA. Durante a síntese o surfactante se organizou na forma de micelas que continham as moléculas de alcanos em seu interior e após a cristalização da zeólita NaA sob condições hidrotérmicas, a mesma foi calcinada, de modo que o surfactante orgânico fosse removido e no lugar do mesmo fossem criados poros. Foi observado que o tamanho dos mesoporos criados era maior quanto maior o tamanho das cadeias carbônicas dos alcanos, sendo menor para n-hexano e maior para o n-dodecano.

Wang et al. (2014) prepararam zeólita A a partir de caulim bruto sem calciná-lo. Para efeito de comparação, eles também produziram zeólita A a partir de caulim calcinado (metacaulim). Para purificar o caulim, os pesquisadores o trataram com solução de NaOH 4 M a 240 °C por 3 horas e depois com HCl 0,2 M por 30 minutos. Em seguida, o caulim purificado foi adicionado a uma solução de NaOH 1 M e submetido a tratamento hidrotermal. Os autores concluíram que o processo de purificação do caulim conseguiu remover impurezas

minerais (quartzo, mica, entre outros) e que a zeólita A obtida a partir de caulim não calcinado apresenta distribuição de tamanho de partícula mais estreito e capacidade de troca de cátions superior ao da zeólita A preparada a partir de metacaulim.

Filho et al. (2017) realizaram um estudo de planejamento fatorial visando determinar as condições ótimas de síntese para obtenção da zeólita A. As variáveis de síntese testadas foram tempo de cristalização (4 a 33 horas) e razão molar NaOH/metacaulim (0,42 a 0,99). Os autores concluíram que aumentar a razão NaOH/metacaulim na síntese diminui o tempo necessário para cristalização da fase zeólita A, mas em contrapartida resulta na formação de sodalita como subproduto de reação. As condições ótimas de síntese apenas da fase zeólita A indicadas pelos autores foram, portanto, baixa razão NaOH/metacaulim e longo tempo de cristalização.

3.6 METAIS PESADOS

O termo “metal pesado” tem sido muito utilizado em publicações científicas, sendo frequentemente associado a elementos metálicos com elevada toxicidade. Contudo, deve-se ressaltar que muitos dos elementos classificados como metais pesados desempenham papel fundamental no metabolismo humano, sendo tóxicos apenas em concentrações excessivas (DUFFUS, 2002).

O termo “metal pesado” aparece muitas vezes na literatura de maneira inconsistente, uma vez que diferentes autores estabelecem seus próprios critérios para classificar um elemento como metal pesado. Um desses critérios é a densidade do metal, sendo considerados metais pesados elementos metálicos com densidade acima de um valor arbitrário. Essa definição se mostra problemática devido à falta de correlação entre densidade e toxicidade de elementos em sistemas biológicos (DUFFUS, 2002). Outros critérios envolvem número atômico e massa atômica. Um resumo dos principais parâmetros para classificação de elementos como metais pesados encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Critérios e definições para classificar um elemento como metal pesado, e as referências de onde foram extraídos.

Critério	Definição (referência)	Referências
Densidade (g/cm³)	> 4 (1)	(1) (GRANT, 1987)
	> 5 (2)	(2) (EDWARDS, 1984)
	> 7 (3)	(3) (BJERRUM, 1936)
Número Atômico	> 20 (4)	(4) (HALE; MARGHAM; SAUNDERS, 1995)
	Entre 21 (escândio) e 92 (urânio) (5)	(5) (RAND, 1995)
Massa Atômica	> 23 (6)	(6) (BENNETT, 1986)
	> 40 (excluindo metais alcalinos, alcalino terrosos, lantanídeos e actinídeos) (7)	(7) (RAND, 1995)

Embora o termo “metal pesado” seja impreciso, e não seja utilizado oficialmente por órgãos competentes, como a IUPAC, ele ainda é empregado de forma recorrente na literatura científica, especialmente em trabalhos que abordam situações de contaminação por metais e sua toxicidade. Portanto, o termo “metal pesado” será utilizado para se referir aos metais investigados neste trabalho, a saber: cobre, níquel e cádmio.

3.6.1 Cobre

O Cobre (Cu) é um metal de transição de número atômico 29, massa atômica 63,6 e densidade $8,9 \text{ g/cm}^3$. Pode ser encontrado com estado de oxidação 2+ e em menor escala 1+. No estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos, formando diversos minerais, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos (RIBEIRO, 2001).

O cobre, por apresentar características combinadas de maleabilidade, condutividade elétrica e condutividade térmica, tem sido amplamente aplicado em galvanoplastia, ligas, manufatura de fios e condutores, eletrodos, baterias, tintas, inseticidas e fungicidas (GÜNTHER, 1998).

Para o ser humano, a deficiência ou exposições a altas doses de cobre podem acarretar efeitos adversos à saúde. A deficiência desse elemento pode causar anemia hipocrônica, formação óssea anormal com fragilidade esquelética e osteoporose e anormalidades vasculares (UNDERWOOD, 2012). Já o envenenamento agudo pode acarretar salivação, náusea, diarreia e vômito em consequência do efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal (MURLIN; COWGILL, 1979).

3.6.2 Níquel

O níquel (Ni) é um metal de transição, possui número atômico 28, massa atômica 58,69, densidade $8,9 \text{ g/cm}^3$ e valência mais comum de 2+. O mineral de maior importância é a pentlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$, sendo também encontrado em minérios como a millerita (NiS), nicolita (NiAs), pirita arsenical de níquel (NiAsS), entre outros (LEE et al., 1999).

A utilização do níquel e de seus compostos na indústria é muito diversificada. O metal é usado como uma das camadas-base na galvanoplastia do cromo e serve também como catalisador em certas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Outras aplicações do níquel estão relacionadas a manufatura de

baterias Ni-Cd, manufaturas de moedas, pigmentos inorgânicos, na eletrônica (equipamentos de computador) e próteses clínicas e dentárias (OLIVEIRA, 2011).

Em águas naturais o níquel existe principalmente na forma hexahidratada. A solubilidade do elemento na água é afetada pelo pH. A maioria dos compostos de níquel é relativamente solúvel em $\text{pH} < 6,5$. Entretanto, o metal existe predominantemente na forma insolúvel, como hidróxido de níquel, em $\text{pH} > 6,7$. Logo, a chuva ácida tem pronunciada tendência para dar mobilidade ao níquel a partir do solo e aumentar as concentrações do metal no lençol freático (SUNDERMAN et al., 1988). Em seres humanos o efeito do níquel mais comum é uma reação alérgica.

Aproximadamente 10-20% da população é sensível ao níquel. Os mais graves efeitos nocivos à saúde da exposição de níquel, como bronquite crônica, redução da função pulmonar e da cavidade nasal e câncer de pulmão, ocorrem com trabalhadores que respiraram poeira contendo certos compostos do elemento em refinarias de níquel.

3.6.3 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal de transição, apresenta número atômico 48, massa atômica 112,4 e densidade $8,65 \text{ g/cm}^3$. Apresenta estado de oxidação 2+. É um elemento encontrado em pequenas quantidades na natureza, geralmente associado a minérios de zinco, como a esfarelita (ZnS). Ocorre também na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita, minério sem importância comercial (OLIVEIRA, 2011).

A maior parte do cádmio é produzida como subproduto da fusão do zinco, já que os dois metais ocorrem usualmente juntos. Um uso importante é como um dos eletrodos das baterias recarregáveis “nicad” (níquel-cádmio) usadas em calculadoras e aparelhos similares (BAIRD, 2001). É utilizado também em ligas, pigmentos para plásticos e vidro e como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC).

O cádmio em águas superficiais e subterrâneas pode existir como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem ter mobilidade na água, as formas não solúveis ou adsorvidas aos sedimentos são relativamente

imóveis. Nas águas subterrâneas, o metal apresenta uma boa mobilidade, principalmente na faixa de pH entre 4,5 e 5,5. Em pH acima de 7,5 sua mobilidade é reduzida devido à precipitação de hidróxido de cádmio. Embora seja bastante solúvel em água, a presença do íon sulfeto pode precipitar o metal como CdS (BAIRD, 2001).

Nos solos, o comportamento do cádmio depende de vários fatores, como o pH e a disponibilidade de matéria orgânica. O metal pode existir nos solos na forma solúvel ou complexado com constituintes orgânicos ou inorgânicos insolúveis.

Para a saúde humana o cádmio apresenta toxicidade aguda. Existem evidências de que a exposição crônica a esse elemento leva a um aumento na probabilidade de surgirem doenças renais. Episódios de contaminação por cádmio mostraram que a ingestão do elemento por parte da população ocasionou a contração de doenças degenerativas nos ossos (BAIRD, 2001).

3.7 FATORES QUE INFLUENCIAM A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ZEÓLITAS

A capacidade de adsorção de metais por zeólitas depende de diversos fatores, incluindo as características do adsorvato e do adsorvente, bem como o próprio meio onde ocorre a adsorção. O conhecimento desses parâmetros é necessário para que condições ótimas de adsorção sejam projetadas para o tratamento mais eficiente de efluentes.

3.7.1 Razão Si/Al da Zeólita

A capacidade de adsorção das zeólitas depende, em grande parte, da substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} . A presença de Al^{3+} cria sítios de carga negativa que requerem cátions de compensação de carga, os quais podem ser trocados por íons de metais pesados. Portanto, quanto menor a razão Si/Al de uma zeólita, maior sua capacidade de troca de cátions. Zeólitas com alta razão Si/Al apresentam menor quantidade de átomos de Al e,

consequentemente, maior espaçamento entre os mesmos. Essa maior dispersão dos átomos de Al favorece a presença de cátions monovalentes. Por outro lado, quando a razão Si/Al diminui, os sítios de Al ficam muito próximos, o que favorece a retenção de íons de metais polivalentes, de modo que esses cátions possam neutralizar a carga negativa de dois ou mais tetraedros de AlO_4 adjacentes simultaneamente (OLIVEIRA, 2011).

3.7.2 Características do Metal Adsorvido

A seletividade da adsorção de determinados metais por zeólitas é influenciada por várias características intrínsecas de cada metal, sendo a energia de hidratação um dos parâmetros mais importantes. Ao ser removido da solução por uma partícula de zeólita, o cátion perde parte das suas moléculas de água de hidratação para possibilitar seu acesso aos sítios de adsorção (DAL BOSCO; JIMENEZ; CARVALHO, 2004). Metais com menor energia de hidratação, portanto, tendem a ser mais facilmente adsorvidos.

3.7.3 pH

A capacidade de adsorção de íons metálicos em zeólitas é fortemente dependente do pH da solução, uma vez que o pH define quais espécies químicas de metais estão presentes. Além disso, a afinidade da superfície das partículas de zeólita por íons metálicos muda com o pH. Um conceito importante referente a partículas em suspensão é o ponto de carga zero (PCZ), correspondente ao valor de pH em que as partículas estão eletricamente neutras (NOH; SCHWARZ, 1989). Para valores de pH menores que o PCZ, os grupos funcionais superficiais das partículas são protonados e, portanto, ficam carregados positivamente. Consequentemente, a força de atração entre os íons metálicos positivos e as partículas é diminuída. Outro fator que contribui para a menor capacidade de adsorção em soluções muito ácidas é a competição entre íons H^+ e íons de metais pesados pelos sítios de adsorção da zeólita (WANG; TERDKIATBURANA; TADÉ, 2008). Por outro lado, para valores de pH maiores que o PCZ, os grupos funcionais das partículas de adsorvente são hidroxilados, tornando-se carregados negativamente. Isso resulta em maior força de atração entre os íons

metálicos positivos e as partículas. Além disso, valores de pH muito altos também afetam a remoção, uma vez que nessa condição os íons metálicos são precipitados na forma de hidróxidos (FU; WANG, 2011).

Argun (2008) constatou que o pH ótimo para a adsorção de Ni^{2+} pela zeólita clinoptilolita é 7, enquanto que em soluções ácidas o desempenho da clinoptilolita é menor devido à competição entre prótons e íons níquel pelos sítios de adsorção. O autor observou a precipitação do metal para valores de pH maiores que 8.

Rao et al. (2006) estudaram a adsorção de cádmio e zinco em zeólitas 4A e 13X e concluíram que a adsorção ocorreu mais fortemente para valores de pH de 6 e 6,5 para cádmio e zinco, respectivamente. Os autores atribuíram a baixa remoção de Ni^{2+} e Cd^{2+} em valores baixos de pH à destruição da estrutura cristalina das zeólitas. Os autores destacaram que a ligação Si-O-Al é mais suscetível a ser protonada do que a ligação Si-O-Si; portanto, zeólitas de baixa relação Si/Al como as zeólitas 4A e 13X são menos estáveis em meio ácido.

3.7.4 Temperatura

Em temperaturas elevadas, os íons de adsorvato apresentam maior difusividade ao migrarem da solução para o adsorvente do que à temperatura ambiente (CRINI; BADOT, 2008). Isso significa que, em termos cinéticos, caso a difusão dos íons metálicos seja a etapa limitante do processo de adsorção (isto é, a etapa mais lenta), o aumento da temperatura contribui para o aumento da adsorção. Além disso, para penetrar nos poros de uma partícula de zeólita, é necessário que os cátions percam algumas das moléculas de água de hidratação de sua esfera de coordenação (JIMENEZ; SANDRA, 2004), reação que é favorecida com o aumento da temperatura.

Por outro lado, em termos termodinâmicos, o aumento da temperatura pode diminuir ou aumentar a adsorção, dependendo da natureza da reação, isto é, se a mesma é exotérmica ou endotérmica. Aqui, é importante diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). A primeira envolve calores de adsorção muito maiores e formação irreversível de ligações químicas, enquanto que a segunda envolve formação reversível de ligações físicas fracas entre soluto e adsorvato (ATKINS; DE

PAULA, 2006). Portanto, existe, no caso da adsorção física, a possibilidade de, com o aumento da temperatura, reverter a reação de adsorção, devido ao enfraquecimento das forças de interação soluto-adsorvente (MALAMIS; KATSOU, 2013).

Jimenez et al. (2004) estudaram a influência da temperatura na adsorção de cromo, manganês, níquel e cádmio na zeólita natural escolecita. Três temperaturas foram utilizadas nos ensaios de adsorção: 25, 40 e 60 °C. Para todos os metais adsorvidos, a capacidade de adsorção da zeólita, medida em função do tempo e expressa em valores percentuais de remoção referentes à concentração inicial de metal, aumentou com o aumento da temperatura. Esse aumento foi mais pronunciado para o cromo, haja vista o maior valor de energia de ativação da constante cinética da reação de adsorção obtida a partir da equação de Arrhenius, indicando maior dependência entre a temperatura e a constante de velocidade da reação para esse metal.

El-Kamash et al. (2005) avaliaram a capacidade de adsorção dos íons zinco e cádmio pela zeólita A. Os autores realizaram um estudo cinético em que a massa de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente foi medida a intervalos regulares até se atingir o equilíbrio. Essas medidas foram realizadas em três temperaturas diferentes: 298, 313 e 333 K. Os autores estimaram a difusividade dos íons metálicos em um modelo de difusão intrapartícula e verificaram um aumento do coeficiente de difusão acompanhado de melhora na capacidade adsorvativa com o aumento da temperatura.

3.7.5 Tamanho de Partícula da Zeólita

Alguns autores já relataram aumento na capacidade de remoção de metais por zeólitas com a redução do tamanho de partícula do adsorvente. Essa melhora pode ser atribuída à diminuição do caminho médio de difusão percorrido por íons metálicos para chegar aos sítios de adsorção (MALAMIS; KATSOU, 2013). Contudo, esse aumento da capacidade de adsorção das zeólitas com a redução do tamanho de partícula costuma ser pouco significativo. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que a adsorção ocorre preponderantemente na superfície interna de poros da zeólita, não na superfície externa (OREN; KAYA, 2006). Portanto, o aumento da área de superfície externa possui efeito

limitado na capacidade de adsorção. Em termos cinéticos, já foi relatado que o aumento da área específica possui efeitos positivos sobre a remoção de metais pesados nos estágios iniciais da adsorção, uma vez que para tempos pequenos os metais são adsorvidos primeiramente na superfície externa das partículas, sendo depois forçados a entrar nos poros da zeólita nos estágios posteriores da adsorção (WINGENFELDER et al., 2005).

Malliou et al. (1994) investigaram o efeito do tamanho de partícula da zeólita clinoptilolita na adsorção de cádmio e chumbo. Os autores peneiraram e classificaram a zeólita em diferentes faixas granulométricas e constataram que o tamanho de partícula tem efeito pouco significativo na remoção dos metais. Por outro lado, os autores notaram uma forte correlação entre o tamanho de partícula e a capacidade de adsorção para os tempos iniciais dos experimentos.

Baker et al. (2009) observaram a adsorção de cádmio, cobre, chumbo e zinco sobre diferentes faixas granulométricas (entre 90 e 300 μm) de uma zeólita natural da Jordânia, e constataram que o tamanho de partícula teve uma influência muito pequena sobre a remoção dos metais.

3.8 ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície, definido como uma operação de transferência de massa, na qual sólidos concentram sobre sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). A espécie que se acumula na interface sólido/fluido é normalmente denominada adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). A primeira envolve interação entre adsorvato e adsorvente mediante ligações de Van der Waals, enquanto que a segunda implica na formação de ligação química, com transferência ou compartilhamento de elétrons (NASCIMENTO et al., 2014).

Uma das principais diferenças entre fisissorção e quimissorção são os valores de entalpia de adsorção. Enquanto a adsorção física envolve calores de adsorção pequenos, da ordem de reações de condensação/vaporização, a adsorção química normalmente apresenta calores de adsorção superiores a 20 kcal/mol (NASCIMENTO et al., 2014).

Outra diferença entre fisissorção e quimissorção é que enquanto na primeira o adsorvato ocupa toda a superfície do adsorvente, na segunda a adsorção é específica, isto é, ocorre apenas nos sítios do adsorvente que podem interagir quimicamente com o adsorvato. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de formação de várias camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (GOMIDE, 1980).

Outra maneira de se interpretar a adsorção física é descrevê-la como sendo resultado das forças intermoleculares atrativas entre adsorvente e adsorvato serem superiores às forças entre adsorvato e o fluido em que se encontra (CLAUDINO, 2003).

A fisissorção é reversível; a quimissorção, por sua vez, é irreversível.

A Tabela 2 apresenta um resumo das diferenças entre adsorção física e química.

Tabela 2: Características da Adsorção Física e Química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixa entalpia de adsorção (< 20 kcal/mol)	Alta entalpia de adsorção (> 20 kcal/mol)
Formação de monocamada ou multicamadas	Somente formação de monocamada
Reversível	Irreversível
Ligações de Van der Waals	Formação de ligações químicas

Uma isoterma de adsorção é um processo em que uma massa de adsorvente é adicionada a um determinado volume de uma série de soluções com concentrações iniciais de

solutos diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio da adsorção é atingido, determina-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e). Após separar a solução do adsorvente (mediante centrifugação, filtração, entre outros), C_e pode ser determinado mediante técnicas analíticas, como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria no ultravioleta ou visível, espectrofotometria de absorção atômica, entre outros. Assim, obtém-se um gráfico de q_e *versus* C_e (NASCIMENTO et al., 2014). A palavra isoterma é usada porque os ensaios de isoterma de adsorção são realizados em temperatura constante.

A Figura 5 apresenta as formas características das curvas de isoterma de adsorção mais comuns.

Figura 5: Tipos de Isotermas de Adsorção.

Fonte: (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993)

Os principais tipos de isoterma de adsorção são definidos da seguinte maneira segundo McCABE et al. (1993).

-Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvato é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

-Isoterma favorável e extremamente favorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

-Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

-Isoterma não favorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

A seguir são apresentados alguns modelos matemáticos que descrevem as isotermas de adsorção.

3.8.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir descreve que a adsorção ocorre em um número finito de sítios no adsorvente, os quais são equivalentes, não havendo impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, mesmo em sítios adjacentes. A dedução da equação da isoterma de Langmuir assume que todos os sítios de adsorção possuem a mesma afinidade pelas moléculas de adsorvato (FOO; HAMEED, 2010). Neste modelo as moléculas são adsorvidas na superfície do sólido formando uma monocamada (isto é, uma camada com uma molécula de espessura).

Graficamente a isoterma de Langmuir é caracterizada por um platô, no qual atinge-se um ponto de equilíbrio de saturação a partir do qual o sólido não é capaz de reter mais massa de adsorvato.

A Equação 1 representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (1)$$

Sendo q_e a capacidade de adsorção, isto é, a massa de adsorvato (em miligramas) adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), Q_m é a capacidade máxima de adsorção prevista para uma monocamada adsorvida (mg/g), K_1 é uma constante que indica a intensidade da interação adsorvato/adsorvente (L/mg) e C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L).

A equação da isoterma de Langmuir pode ser linearizada, assumindo a forma da Equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_1 Q_m} \quad (2)$$

No caso da equação linearizada, traça-se a curva de C_e/q_e (ordenada) *versus* C_e (abscissa).

3.8.2 Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que admite a possibilidade de adsorção em multicamadas. Neste modelo supõe-se que a adsorção não é uniforme, ocorrendo em uma superfície sólida heterogênea. A energia de adsorção decresce exponencialmente conforme as moléculas de adsorvato cobrem a superfície do adsorvente (FOO; HAMEED, 2010).

A Equação 3 representa o modelo matemático da isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Sendo K_f uma constante relacionada à capacidade de adsorção do sólido e n uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície sólida. C_e e q_e possuem o mesmo significado apresentado na isoterma de Langmuir. Considera-se que a adsorção é favorável quando $1 < n < 10$.

A equação da isoterma de Freundlich pode ser linearizada, assumindo a forma da Equação 4.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

No caso da equação linearizada, traça-se a curva de $\ln q_e$ (ordenada) *versus* $\ln C_e$ (abscissa).

3.8.3 Isotherma BET

Em 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (BET) publicaram sua teoria de isoterma de adsorção no *Journal of the American Chemical Society*. O modelo BET pode ser interpretado como uma generalização do modelo de Langmuir para adsorção de gases em múltiplas camadas. As premissas do modelo BET incluem superfície sólida homogênea, ausência de interação lateral entre as moléculas de adsorvato e equilíbrio entre a camada adsorvida mais externa e a fase gasosa (YU; SEPEHRNOORI; PATZEK, 2016).

A Equação 5 representa o modelo matemático da isoterma BET.

$$v = \frac{v_m Cp}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)p/p_0]} \quad (5)$$

Sendo p a pressão do gás, p_0 sua pressão de saturação, v o volume de gás adsorvido na pressão p , v_m é o máximo volume de gás adsorvido quando toda a superfície do adsorvente é coberta por uma monocamada e C é uma constante relacionada ao calor de adsorção, definida pela Equação 6.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right) \quad (6)$$

Sendo E_1 o calor de adsorção da primeira camada, E_l o calor de liquefação do gás, R a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T a temperatura absoluta.

A equação da isoterma de BET pode ser linearizada, assumindo a forma da Equação 7.

$$\frac{p}{v(p - p_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)p}{v_m C p_0} \quad (7)$$

No caso da equação linearizada, traça-se a curva de $p/v(p - p_0)$ (ordenada) *versus* p/p_0 (abscissa).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS

Como fonte de sílica e alumina, foi utilizado caulim processado para cobertura de papel, sendo a mina de extração do mesmo localizada no município de Ipixuna, na região do Rio Capim, Pará. O caulim foi calcinado a 700 °C por 3 horas em forno mufla para ser convertido em metacaulim.

Foram preparadas amostras de zeólitas reagindo-se 3,89 g de metacaulim com 35 ml de soluções aquosas de NaOH (Casa Americana) de diferentes concentrações. Cinco concentrações de solução de NaOH foram usadas, de modo que as razões molares Na/Al do meio reacional fossem 1, 1,8, 3, 5 e 9. Esses valores foram escolhidos levando em consideração as regiões de estabilidade das fases zeólita A e sodalita do diagrama de equilíbrio ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (BRECK, 1984).

Para efeito de comparação, foram realizadas sínteses utilizando cloreto de alumínio hexahidratado, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth), metassilicato de sódio, Na_2SiO_3 (Vetec) e NaOH.

Foram preparadas amostras de zeólitas reagindo-se 4,23 g de cloreto de alumínio e 2,14 g de metassilicato de sódio com 35 ml de soluções aquosas de NaOH de diferentes concentrações. Cinco concentrações de NaOH foram usadas, de modo que as razões molares de Na/Al fossem 3, 5, 9, 12 e 15.

Todas as reações de síntese foram realizadas em autoclaves de aço revestidas internamente por politetrafluoretileno (PTFE) a 110 °C. Os tempos de síntese usados foram de 24, 8 e 4 horas.

A nomenclatura usada para identificação das amostras consistiu em um código de forma X-Y-Wh. X indica quais fontes de Si e Al foram usadas na síntese; Z indica que metacaulim foi usado como matéria-prima e S indica que cloreto de alumínio e silicato de sódio foram usados como precursores. Y indica a razão molar Na/Al usada na mistura reacional. W indica o tempo em horas de reação de cristalização em autoclave fechada.

Todos os produtos obtidos foram lavados e filtrados com água deionizada e depois secos em estufa a 90 °C por 24 horas.

A Tabela 3 contém a nomenclatura utilizada para identificar as amostras de produtos de síntese obtidos a partir de metacaulim. A Tabela 4 contém a nomenclatura utilizada para identificar os produtos de síntese obtidos a partir de cloreto de alumínio e metassilicato de sódio.

Tabela 3: Nomenclatura dos produtos de síntese obtidos a partir de metacaulim e relação das condições experimentais de obtenção.

Condições de Síntese					Nomenclatura
Temperatura (°C)	Tempo (h)	SiO₂/Al₂O₃ (mol)	Na₂O/Al₂O₃ (mol)	Fontes de Al e Si	
110	24	2	1	Metacaulim	Z-1-24h
110	24	2	1,8	Metacaulim	Z-1,8-24h
110	24	2	3	Metacaulim	Z-3-24h
110	24	2	5	Metacaulim	Z-5-24h
110	24	2	9	Metacaulim	Z-9-24h
110	8	2	1	Metacaulim	Z-1-8h
110	8	2	1,8	Metacaulim	Z-1,8-8h
110	8	2	3	Metacaulim	Z-3-8h
110	8	2	5	Metacaulim	Z-5-8h
110	8	2	9	Metacaulim	Z-9-8h
110	4	2	1	Metacaulim	Z-1-4h
110	4	2	1,8	Metacaulim	Z-1,8-4h
110	4	2	3	Metacaulim	Z-3-4h
110	4	2	5	Metacaulim	Z-5-4h
110	4	2	9	Metacaulim	Z-9-4h

Tabela 4: Nomenclatura dos produtos de síntese obtidos a partir de cloreto de alumínio e metassilicato de sódio e relação das condições experimentais de obtenção.

Condições de Síntese					Nomenclatura
Temperatura (°C)	Tempo (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol)	Fontes de Al e Si	
110	24	2	3	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-3-24h
110	24	2	5	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-5-24h
110	24	2	9	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-9-24h
110	24	2	12	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-12-24h
110	24	2	15	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-15-24h
110	8	2	5	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-5-24h
110	8	2	9	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-9-8h
110	8	2	12	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-12-8h
110	8	2	15	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-15-8h
110	4	2	5	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-5-8h
110	4	2	9	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-9-8h
110	4	2	12	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-12-4h
110	4	2	15	AlCl ₃ /Na ₂ SiO ₃	S-15-4h

Um esquema da metodologia utilizada neste trabalho para obtenção dos produtos zeolíticos está representado na Figura 6.

Figura 6: Esquema das etapas utilizada para a síntese dos produtos zeolíticos.

4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

A zeólita A obtida a partir de metacaulim teve sua capacidade de remover metais em solução aquosa estudada mediante ensaios de adsorção com diferentes concentrações de íons cobre, níquel e cádmio.

Cloretos de cobre, níquel e cádmio ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água deionizada de modo que fossem preparadas soluções padrão com concentração de 500 partes por milhão (ppm) para cada um desses metais. Dessas soluções padrão, foram transferidos para béqueres diferentes volumes que foram diluídos com água deionizada até 50 ml para se atingir as concentrações de 25, 50, 75, 100, 200 e 400 ppm do metal correspondente. A cada uma dessas soluções diluídas foi adicionado 0,1 g de zeólita A obtida nas mesmas condições da amostra Z-1-24h. Em seguida, os sistemas zeólita/solução foram agitados por agitadores magnéticos por 60 minutos. Ao término desse período, os sistemas zeólita/solução foram filtrados em papel filtro e as soluções de filtrado foram armazenadas em frascos plásticos para posterior determinação das concentrações de equilíbrio de Cu, Ni e Cd por espectrofotometria de absorção atômica. Essa metodologia foi baseada no trabalho de Moraes (2014), com algumas adaptações.

O cálculo do percentual de remoção, $R(\%)$, para cada concentração inicial de cada metal foi realizado pela Equação 8.

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (8)$$

Sendo C_i a concentração inicial do metal em solução e C_e a concentração do metal no equilíbrio após adsorção medida por espectrofotometria de absorção atômica.

A capacidade de adsorção do adsorvente utilizado (zeólita A), q_e , determinada em mg/g (mg de adsorvato adsorvido por grama de adsorvente), foi calculada pela Equação 9.

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) V \quad (9)$$

Sendo C_i e C_e as concentrações inicial e de equilíbrio de metal em mg/L, V o volume da solução em litros e m a massa em gramas de adsorvente usada.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Um difratômetro Rigaku MiniFlex 600 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) foi utilizado para realizar as análises por difração de raios X. Foi realizada uma varredura entre 3 e 60° (2θ) com velocidade de $2^\circ/\text{minuto}$ e tubo de raios X operando a 30 kV e 10 mA . Para identificação das fases obtidas foram utilizados o software X'Pert HighScore versão 3.0e e fichas Cif adquiridas pelo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

4.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho por refletância total com transformada de Fourier (ATR-FTIR) foram realizadas em um aparelho Nicolet iS5 da marca ThermoFisher Scientific, na região $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Diferencial (DTA)

As medidas foram realizadas em um equipamento Netzsch, modelo STA 409 C, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1000°C com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de gás nitrogênio.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia e tamanho de partícula dos materiais estudados, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Cambridge Stereoscan 440, com detector de elétrons secundários. As amostras foram cobertas com ouro.

4.3.5 Análise de Área Específica pelo Método BET

A área específica dos materiais de partida e produtos de síntese foi calculada pelo método BET, a partir dos dados de isoterma de adsorção de N₂ a 77 K. Para isso utilizou-se um equipamento Belsorp-max.

A fórmula usada para calcular a área específica das amostras está representada na Equação 10.

$$S = \frac{v_m N_{av} A_{ad}}{V_m} \quad (10)$$

Sendo S a área superficial específica, v_m o volume de gás adsorvido quando a superfície do sólido está completamente coberta por uma monocamada de adsorvato, N_{av} é o número de Avogadro, A_{ad} é a área de seção transversal de uma molécula de nitrogênio (0,162 nm²) e V_m é o volume ocupado por 1 mol de moléculas de N₂. V_m foi considerado igual a 22,4 L.

4.3.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)

As análises de concentração de Ni, Cu e Cd após adsorção na zeólita A foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama PERKIN ELMER, modelo Analyst 200.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Difração de Raios X

As curvas de difração do caulim e do mesmo calcinado são apresentadas na Figura 7. Constatou-se que o caulim utilizado é constituído principalmente pelo mineral caulinita, mas também foram identificadas pequenas quantidades de quartzo e anatásio na amostra. Os picos referentes à caulinita foram identificados pela letra K, e os referentes ao quartzo e anatásio foram identificados pelas letras Q e A, respectivamente. Os dois picos mais intensos da caulinita são relacionados à reflexão nos planos basais (001) e (002), referentes aos espaçamentos interplanares de 7,17 e 3,57 Å, respectivamente, conforme ficha 63192 do ICSD.

O grau de ordem estrutural da caulinita foi calculado utilizando o método empírico descrito por Aparicio et al. (2006). Foram medidas as intensidades dos picos dos planos (1 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{1}$) e (020), representados respectivamente por Ia, Ib e Ic. Em seguida, para o cálculo de um índice de cristalinidade, denominado índice Aparicio-Galán-Ferrell (AGFI), foi utilizada a Equação 11.

$$AGFI = \frac{I_a + I_b}{2I_c} \quad (11)$$

No caso do caulim analisado, o valor de AGFI é de 1,17, o que, segundo os critérios estabelecidos por Aparicio et al., indica uma concentração de defeitos média na caulinita.

Verifica-se que após calcinação do caulim a 700 °C por 3 horas, o mesmo converte-se em metacaulim, havendo destruição da estrutura cristalina da caulinita e sua conversão em um material amorfo. Contudo, é possível observar na curva de difração do metacaulim um pico

referente ao anatásio em 3,52 Å, uma vez que esse mineral não sofre transformação na temperatura usada na calcinação.

Figura 7: Curvas de difração de raios X do caulim (a) e metacaulim (b).

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 8 estão as curvas de espectroscopia na região do infravermelho do caulim e metacaulim. No espectro do caulim observa-se que no intervalo entre 3600 e 3700 cm^{-1} há bandas de absorção devido ao estiramento de grupos OH da caulinita. Em 1110 e 996 cm^{-1} , há bandas referentes à deformação da ligação Si-O, presente tanto na caulinita quanto no quartzo. A banda em 907 cm^{-1} é relacionada à deformação da ligação Al-OH, presente nas folhas de

octaedros da caulinita (HILDEBRANDO, 2012). A banda em 797 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação Si-O no quartzo, e as bandas em 540 e 472 cm^{-1} ocorrem devido às deformações angulares das ligações Si-O-Al e Si-O-Si no plano, respectivamente (CAROLINA BELVER; MIGUEL ANGEL BAÑARES MUÑOZ; VICENTE, 2002).

No espectro do metacaulim as bandas referentes ao estiramento dos grupos OH entre 3600 e 3700 cm^{-1} e a deformação da ligação Al-OH em 907 cm^{-1} desaparecem, uma vez que durante a calcinação do caulim houve desidroxilação do mesmo. A vibração da ligação Si-O aparece no metacaulim como uma banda larga em 1060 cm^{-1} . As duas bandas em 797 e 746 cm^{-1} presentes no caulim dão lugar a uma única banda em 791 cm^{-1} , a qual é atribuída à presença de alumínio em coordenação tetraédrica no metacaulim, devido ao rompimento da estrutura cristalina da caulinita e perda da coordenação octaédrica do alumínio (KAKALI et al., 2001).

Figura 8: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho do caulim (a) e do metacaulim (b).

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas de análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim. Na curva de DTA, há um pico endotérmico em 536 °C, atribuído a desidroxilação da caulinita e conversão do caulim em metacaulim (MAIA et al., 2007). Observa-se na curva de TGA que o caulim sofreu uma perda de massa de 12,7% devido à perda de hidroxilas da folha de octaedros da caulinita. Esse valor é um pouco inferior ao valor de perda de massa teórico de 13,96 % previsto para a reação de transformação de caulinita em metacaulinita (MURRAY, 2007). Essa discrepância pode ser explicada pelo fato do caulim apresentar outros componentes minerais além da caulinita, como quartzo e anatásio, os quais não sofrem perda de massa na faixa de temperatura utilizada na análise térmica.

Figura 9: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) do caulim.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 10 estão as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do caulim e metacaulim.

Percebe-se que o caulim é constituído por partículas pseudo-hexagonais de caulinita, conforme descrito na literatura (SANTOS, 1989). A largura dessas partículas varia entre alguns micrometros até centenas de nanômetros. Nota-se, ainda, a presença de placas de caulinita hexagonais empilhadas, em uma estrutura denominada “booklet”, ou “sanfona”, típica do caulim (MATOS, 2014). Essa formação de aglomerados de partículas se deve a ligações secundárias de Van der Waals. Cristais de caulinita com maior ordem estrutural apresentam geometria hexagonal ou pseudo-hexagonal, e crescem ao longo do eixo *c*, formando booklets (SILVA, 2013).

As micrografias do metacaulim revelam que a geometria pseudo-hexagonal das partículas de caulinita é mantida após tratamento térmico. Por outro lado, no metacaulim não há empilhamento de partículas com formação de booklets; resultados similares foram obtidos por Johnson et al. (2014), os quais afirmam que a ausência de empilhamento de partículas no caulim calcinado é um indicativo de metacaulinização.

Figura 10: Imagens de MEV: (a) e (b) caulim; (c) e (d) metacaulim.

5.1.5 Área Específica pelo Método BET

As curvas de isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio do caulim e metacaulim submetidos ao ensaio de medição de área específica pelo método BET são apresentadas na Figura 11.

Figura 11: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do (a) caulim; (b) metacaulim.

Os valores de área superficial específica, volume de microporos e tamanho médio de poros do caulim e metacaulim encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros do caulim e metacaulim, calculados através do método BET.

Amostra	Área Superficial Específica (m^2/g)	Volume de Microporos (cm^3/g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
Caulim	26,92	0,1389	20,636
Metacaulim	29,08	0,1338	18,401

De acordo com a Tabela 5, nota-se que houve um aumento de área superficial específica no caulim quando o mesmo é calcinado, convertendo-se em metacaulim. O metacaulim apresentou menor volume de microporos, indicando que, apesar de apresentar área de microporos menor, a soma desta com a área superficial externa contribuiu para que o caulim calcinado apresentasse área superficial específica total maior que o caulim. No que tange ao tipo de porosidade presente nas matérias-primas, observa-se que o caulim e o metacaulim apresentam poros no intervalo entre 2 e 50 nm de diâmetro, o que permite classificar essas amostras como materiais mesoporosos (SING, 1985).

A maioria das isotermas de fisissorção podem ser agrupadas em 6 tipos principais (SING, 1985). Percebe-se que as isotermas do caulim e metacaulim têm a forma do tipo V. Segundo Sing (1985), esse é um tipo de isoterma incomum, e que envolve ligações fracas entre adsorvente e adsorvato.

Observa-se ainda a presença de uma histerese na curva de adsorção, indicando que o processo de adsorção não é reversível e que os processos de evaporação e condensação entre a adsorção e dessorção do nitrogênio ocorrem por caminhos diferentes. A histerese em questão é do tipo H₃, o qual é associado a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P_0 . Uma das características principais dos materiais que exibem esse tipo de histerese é a formação de aglomerados ou agregados de partículas (com geometria de placas ou de cubos), os quais dão origem a poros tipo fenda (LEOFANTI et al., 1998).

5.2 ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE METACAULIM

5.2.1 Difração de Raios X

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos produtos de síntese após reação hidrotermal do metacaulim: Z-1-24h, Z-1,8-24h, Z-3-24h, Z-5-24h e Z-9-24h. Verificou-se que as fases obtidas foram zeólita A e hidroxisodalita, conforme fichas 82927 e 41188 do ICSD, respectivamente. Os picos pertencentes exclusivamente à estrutura da zeólita A estão indicados por ZA, enquanto que os picos que existem apenas na estrutura da hidroxisodalita estão indicados por S. Picos característicos de ambas as fases estão indicados

por ZA/S. Percebe-se claramente que, com o aumento da alcalinidade do meio reacional que originou os produtos zeolíticos, aumenta-se o teor de hidroxisodalita, enquanto que a zeólita A tende a desaparecer. No produto Z-1 nota-se predominância da fase zeólita A, enquanto que na amostra Z-9 obteve-se unicamente hidroxisodalita. Esses dados são consistentes com o fato de que o aumento da alcalinidade promove um aumento da taxa de cristalização via nucleação e crescimento de cristais devido ao aumento da solubilidade dos precursores de sílica e alumina, resultando em maior concentração de espécies reativas de aluminossilicatos. Consequentemente, acelera-se a formação de zeólita A e a partir desta a formação subsequente de sodalita (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Percebe-se ainda nas curvas de difração de raios X uma elevação da linha de base entre aproximadamente 20 e 35°, principalmente na amostra Z-1. Atribui-se essa elevação à presença de metacaulim não reagido. No entanto, com o aumento da alcalinidade, essa elevação da linha de base tende a diminuir e suavizar-se, indicando uma conversão mais eficiente de metacaulim em zeólita (FILHO et al., 2017).

Figura 12: Curvas de difração de raios X dos produtos Z-1-24h (a), Z-1,8-24h (b), Z-3-24h (c), Z-5-24h (d) e Z-9-24h (e).

5.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Na Figura 13 estão as curvas de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de síntese após reação hidrotermal do metacaulim: Z-1-24h, Z-1,8-24h, Z-3-24h, Z-5-24h e Z-9-24h. Nota-se, em todas as amostras, que a banda de 791 cm^{-1} do metacaulim referente à deformação das ligações Al-O desaparece. Além disso, a banda referente à deformação das ligações Si-O, que antes aparecia no metacaulim em 1060 cm^{-1} , agora é deslocada nos produtos zeolíticos para 963 cm^{-1} , indicando deformação assimétrica de ligações T-O (T = Al ou Si) (DEMORTIER et al., 1999). As bandas em 547 e 443 cm^{-1} são características da vibração do anel duplo de quatro tetraedros (D4R), o qual é uma das unidades de construção secundárias da zeólita A (MAIA et al., 2007). As bandas localizadas em 773 , 709 e 663 cm^{-1} , referentes à deformação simétrica das ligações T-O, são

características da sodalita (BARNES; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999); o aumento da intensidade dessas bandas com o aumento da concentração de NaOH indica um aumento crescente da quantidade de sodalita nas amostras, em detrimento da presença de zeólita A, o que corrobora os dados da difração de raios X.

Figura 13: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de reação: Z-1-24h (a), Z-1,8-24h (b), Z-3-24h (c), Z-5-24h (d) e Z-9-24h (e).

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 14 são apresentados os resultados de TGA e DTA das amostras Z-1-24h e Z-1,8-24h, as quais apresentaram predominância da fase zeólita A. As amostras Z-1-24h e Z-1,8-24h sofreram perda de massa de 11,3 e 16,9 % a 1000 °C, respectivamente. Nas curvas de DTA as amostras apresentaram picos endotérmicos devido à perda de água adsorvida. Para a

amostra Z-1-24h, essa perda está indicada na forma de um pico endotérmico largo a 132 °C; já para a amostra Z-1,8-24h, a perda de água é indicada por um pico endotérmico a 116 °C, sendo esse pico mais agudo comparado ao da amostra Z-1-24h.

Essas diferenças nas temperaturas de perda de água, perda total de massa e largura dos picos pode ser explicada pela diferença de distribuição de tamanho de partícula nas amostras. Quanto maior a alcalinidade (isto é, a razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$) do meio reacional onde ocorre a síntese da zeólita A, menor o tamanho médio de partícula e mais estreita a distribuição de tamanhos de partículas (BEKKUM; FLANIGEN; JANSEN, 1991). Como a amostra Z-1,8-24h foi sintetizada com uma concentração maior de NaOH que a amostra Z-1-24h, apresentou menor dispersão de tamanhos de partículas e, conseqüentemente, pico endotérmico de perda de água mais estreito. O fato da amostra Z-1,8-24h apresentar um pico endotérmico a uma temperatura menor que a amostra Z-1-24h é uma evidência de que a primeira possui menor tamanho médio de partícula e, conseqüentemente, maior área específica e maior reatividade. Analogamente, por ter maior área específica, a amostra Z-1,8-24h deve ter adsorvido maior quantidade de água e, portanto, perdido mais massa durante o ensaio.

Figura 14: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) das amostras Z-1-24h e Z-1,8-24h.

Na Figura 15 estão as curvas de TGA e DTA das amostras Z-3-24h, Z-5-24h e Z-9-24h, as quais apresentaram predominância da fase sodalita. Todas as amostras apresentaram perda de massa em duas etapas. Primeiramente houve perda de massa por desidratação, o que é corroborado pela presença de picos endotérmicos nas curvas de DTA em torno de 110 °C. Como consequência dessa perda de água, a sodalita hidratada ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) transforma-se na fase denominada hidroxisodalita anidra ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{OH}]_2$) (MELO et al., 2017). A segunda etapa começa em torno de 600 °C, referente a desidroxilação da sodalita, reação que também é confirmada pela presença de pico endotérmico em 849 °C na amostra Z-9-24h. Tal está associada à destruição da estrutura da hidroxisodalita e transformação desta em carnegieita (NaAlSiO_4) (MELO et al., 2017).

Figura 15: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) das amostras Z-3-24h, Z-5-24h e Z-9-24h.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 16 apresenta as imagens de MEV dos produtos de síntese Z-1-24h, Z-3-24h e Z-9-24h.

As micrografias da amostra Z-1-24h mostram que a mesma é constituída por partículas de aproximadamente 10 μm de forma cúbica, geometria característica da zeólita NaA. Nota-se, ainda, que algumas das partículas cúbicas de zeólita NaA se interpenetraram. Morfologias semelhantes para a fase zeólita NaA foram encontradas por outros autores (MAIA et al., 2007; HILDEBRANDO, 2012). Na mesma amostra também foram identificadas partículas na forma de placas, as quais são metacaulinita que não reagiu ao processo de síntese.

A amostra Z-3-24h apresenta a formação de muitas partículas aglomeradas de geometria esférica, típicas da sodalita. Além disso, na Figura 16 (c), nota-se a presença de partícula aproximadamente cúbica com geometria irregular, indicando a presença da fase zeólita A coexistindo com a sodalita. Esses resultados corroboram os de difração de raios X, os quais apontam para a existência de ambas as fases no produto Z-3-24h.

O produto de síntese Z-9-24h é constituído por aglomerados de partículas esféricas de diâmetro inferior a 1 μm , indicando a existência de sodalita na amostra. Ademais, percebe-se que há partículas de geometria aproximadamente cúbica das quais saem partículas esféricas. Segundo Breck (1984), a formação de fases metaestáveis de aluminossilicatos de sódio ocorre pela substituição sucessiva de fases menos estáveis por outras mais estáveis. Essa nucleação de sodalita a partir da zeólita A, perceptível nas micrografias, também foi relatado no trabalho de Hums (2017), o qual verificou que a transformação da fase LTA para SOD ocorre da superfície das partículas de zeólita A para o interior.

Além disso, ainda no que tange ao produto Z-9-24h, percebe-se a existência de partículas tubulares, de cerca de 3 μm de comprimento. As mesmas são provavelmente haloisita (GRIM, 1953), oriunda da matéria-prima utilizada na síntese (caulim), e que não sofreu alterações durante o processo de zeolitização.

Figura 16: Imagens de MEV dos produtos de síntese: (a) e (b) Z-1-24h; (c) e (d) Z-3-24h; (e) e (f) Z-9-24h.

5.2.5 Área Específica pelo Método BET

As curvas de isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras Z-1-24h e Z-9-24h, submetidas ao ensaio de medição de área específica pelo método BET, são apresentadas na Figura 17.

Figura 17: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos produtos de reação (a) Z-1-24h; (b) Z-9-24h.

Percebe-se que as isotermas das amostras Z-1-24h e Z-9-24h são do tipo V. Enquanto a amostra Z-1-24h possui histerese do tipo H_3 , a da Z-9-24h é do tipo H_1 . A histerese do tipo H_1 é frequentemente associada a materiais porosos com canais de poros cilíndricos bem definidos, e aglomerados de esferas (SING, 1985), o que corrobora a morfologia observada via MEV na amostra Z-9-24h, constituída unicamente por sodalita.

Os valores de área superficial específica, volume de microporos e tamanho médio de poros das amostras Z-1-24h e Z-9-24h encontram-se na Tabela 6. Percebe-se que há pouca diferença entre as áreas específicas das amostras Z-1-24h e Z-9-24h., apesar de serem formadas pelas fases LTA e SOD em proporções distintas. Embora os valores de diâmetro

médio de poros calculados pelo método BET sejam de 11,4 e 15,9 nm para as amostras Z-1-24h e Z-9-24h, respectivamente, os diâmetros de poro para as estruturas da zeólita A e sodalita são muito menores: 4,2 Å e 2,8 Å. Tal discrepância pode ser justificada pelo fato de que, na isoterma de adsorção de N₂, a molécula de nitrogênio é grande demais para entrar nos poros da zeólita, impedindo uma medição confiável do tamanho médio de poro do material.

Tabela 6: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros das amostras Z-1-24h e Z-9-24h, calculados através do método BET.

Amostra	Área Superficial Específica (m²/g)	Volume de Microporos (cm³/g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
Z-1-24h	46,02	0,1317	11,445
Z-9-24h	43,18	0,1717	15,905

É interessante fazer uma estimativa do diâmetro médio de partícula a partir do valor de área superficial específica calculada pelo método BET. Partindo-se da suposição de que as partículas sejam todas esféricas e de mesmo tamanho, é possível calcular o tamanho de partícula de uma amostra de pó pela Equação 12.

$$S = \frac{6}{D\rho} \quad (12)$$

Sendo S a área superficial específica (m²/kg) de um material particulado, ρ sua densidade (kg/m³) e D o diâmetro (m) das partículas. Deve-se reiterar que o uso dessa equação envolve suposição de condições ideais, que muitas vezes estão longe de serem atendidas, uma vez que mesmo partículas aparentemente “esféricas” ao microscópio eletrônico apresentam superfície de geometria irregular, além de apresentarem uma distribuição de tamanhos, não sendo monodispersas. Contudo, o cálculo do diâmetro médio de

partícula pela equação 12 serve como indicativo de qual seria o diâmetro das partículas caso todas tivessem geometria esférica e mesmo tamanho. Mediante comparação do valor de diâmetro calculado com o observado por microscopia eletrônica, é possível obter algumas conclusões a respeito do material analisado.

Considerando uma densidade de $2,2 \text{ g/cm}^3$ para a sodalita (NEWSON et al., 2006), o diâmetro médio das partículas da amostra Z-9-24h, calculado pela equação 12, é de aproximadamente 63 nm. No entanto, esse valor é drasticamente diferente do observado nas análises de microscopia eletrônica de varredura. Tal fato evidencia que a elevada área específica da amostra Z-9-24h se deve preponderantemente à área superficial interna de poros, ao passo que a contribuição da área superficial externa das partículas é pouco significativa.

5.2.6 Influência do Tempo na Cristalização

As Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 apresentam as curvas de difração de raios X das amostras obtidas com razão Na/Al de 1, 1,8, 3, 5 e 9, respectivamente, para tempos de cristalização de 4, 8 e 24 horas a 110°C .

Figura 18: Curvas de difração de raios X das amostras Z-1-4h, Z-1-8h e Z-1-24h.

Figura 19: Curvas de difração de raios X das amostras Z-1,8-4h, Z-1,8-8h e Z-1,8-24h.

Figura 20: Curvas de difração de raios X das amostras Z-3-4h, Z-3-8h e Z-3-24h.

Figura 21: Curvas de difração de raios X das amostras Z-5-4h, Z-5-8h e Z-5-24h.

Figura 22: Curvas de difração de raios X das amostras Z-9-4h, Z-9-8h e Z-9-24h.

A partir das curvas de difração de raios X, foram realizados refinamentos de Rietveld de modo a quantificar a porcentagem (em massa) das fases SOD e LTA nos produtos de síntese obtidos a partir de metacaulim. Os resultados do refinamento são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Percentuais (em massa) de fase sodalita e fase zeólita A nos produtos de reação obtidos a partir de metacaulim.

Amostra	LTA (%)	SOD (%)
Z-1-4h	69,8	30,2
Z-1-8h	72,3	27,7
Z-1-24h	62,6	37,4
Z-1,8-4h	62,3	37,7
Z-1,8-8h	56,7	43,4
Z-1,8-24h	44,4	55,6
Z-3-4h	35,9	64,1
Z-3-8h	43,5	56,5
Z-3-24h	12,2	87,8
Z-5-4h	0	100
Z-5-8h	0	100
Z-5-24h	0,2	99,8
Z-9-4h	0,1	99,9
Z-9-8h	0,1	99,9
Z-9-24h	0,6	99,4

Os resultados mostram que tanto o aumento da alcalinidade quanto o aumento do tempo de cristalização favorecem fortemente a formação da fase sodalita, enquanto a fase

LTA tende a desaparecer. Esses dados estão de acordo com o princípio da regra de Ostwald, uma vez que a sodalita é uma fase mais estável que a fase zeólita A. Além disso, a tendência apresentada pela quantificação de fases corrobora os resultados de trabalhos anteriores baseados em síntese de zeólita A e sodalita, conforme discutido na revisão bibliográfica.

Nota-se que para todas as amostras sintetizadas com razão Na/Al igual a 5 ou 9, independentemente do tempo de cristalização, foi calculado um percentual superior a 99 % de sodalita, chegando a 100 % nas amostras Z-5-4h e Z-5-8h. Por outro lado, não foi possível, em nenhuma das condições de síntese empregadas neste trabalho, obter um produto com 100 % de fase zeólita A. As condições que se mostraram ideais para obtenção de máxima quantidade de zeólita A foram baixa alcalinidade e baixo tempo de cristalização. Foi o caso das amostras Z-1-4h e Z-1-8h, as quais apresentaram as maiores porcentagens de fase LTA: 69,8 e 72,3 %, respectivamente.

Deve-se ressaltar, portanto, que a amostra Z-1-24h, escolhida como adsorvente a ser utilizado em todos os experimentos de adsorção, não se trata de uma amostra de zeólita A pura, mas uma mistura das fases sodalita e A, sendo esta última a fase majoritária.

5.3 ZEÓLITAS OBTIDAS A PARTIR DE REAGENTES SINTÉTICOS

5.3.1 Difração de Raios X

Na Figura 23 estão as curvas de difração de raios X dos produtos de síntese S-3-24h, S-5-24h, S-9-24h, S-12-24h e S-15-24h. Percebe-se que a amostra S-3-24h é um produto mal cristalizado e que as condições de pH utilizadas para obtê-lo não foram adequadas para a formação de fase zeolíticas com elevada cristalinidade. Embora a amostra S-3-24h tenha sido sintetizada com uma razão molar Na/Al igual a 3 e essa mesma proporção tenha sido usada com êxito para obter sodalita na amostra Z-3-24h, não houve formação de material com alta ordem estrutural na amostra S-3-24h. Isso é explicado pela acidez do cloreto de alumínio, que ao ser adicionado na solução reacional abaixa o pH para um valor inapropriado para a cristalização da rede zeolítica.

A curva de difração de raios X da amostra S-5-24h apresenta uma série de picos característicos da sodalita, conforme ficha 41188 do ICSD, ainda que sejam largos e mal definidos. A amostra S-9-24h, por outro lado, mostrou ser constituída por uma forma bem cristalizada de sodalita, com picos agudos e intensos. Não houve mudanças significativas nos difratogramas das amostras S-12-24h e S-15-24h em relação ao da amostra S-9-24h, sendo que todas aparentemente apresentaram sodalita como única fase presente.

Na síntese de zeólitas, os ânions desempenham papel fundamental no tipo de fase formada. Segundo Kumar et al. (1998), a presença de oxiânions (ClO_4^- , PO_4^{3-} , entre outros) promove a nucleação e cristalização de vários tipos de zeólitas. Além disso, ânions monoatômicos ou com baixa simetria como Cl^- e NO_2^- favorecem a formação de sodalita, enquanto que ânions com eixo de rotação triplo como CO_3^{2-} e NO_3^- propiciam a formação da estrutura hexagonal da cancrinita (OCANTO et al., 2005).

Figura 23: Curvas de difração de raios X dos produtos S-3-24h (a), S-5-24h (b), S-9-24h (c), S-12-24h (d) e S-15-24h (e).

5.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 24 estão as curvas de espectroscopia na região do infravermelho das amostras S-3-24h, S-5-24h, S-9-24h, S-12-24h e S-15-24h. A amostra S-3-24h apresenta uma banda em torno de 988 cm^{-1} , enquanto que as amostras S-9-24h, S-12-24h e S-15-24h apresentam adicionalmente bandas em 733 , 710 e 665 cm^{-1} . Esses valores são muito próximos dos relatados por Ocanto et al. (2005), sendo característicos da sodalita com presença de cloreto como ânion de compensação, denominada clorosodalita. Segundo Silva (2013), a intensidade da banda em 665 cm^{-1} pode ser usada como critério para diferenciar a clorosodalita da sodalita com OH^- como ânion de compensação, uma vez que a sodalita com presença de Cl^- apresenta maior intensidade na banda em 665 cm^{-1} que a hidroxisodalita.

Figura 24: Curvas de espectroscopia na região do infravermelho dos produtos de reação: S-3-24h (a), S-5-24h (b), S-9-24h (c), S-12-24h (d) e S-15-24h (e).

5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 25 estão as curvas de DTA e TGA da amostra S-9-24h. Essa amostra foi a única escolhida para a realização de análise térmica entre os produtos obtidos de metassilicato de sódio e cloreto de alumínio por ter melhor cristalização da fase sodalita comparada a S-3 e S-5 e pelo fato das amostras S-12 e S-15 não apresentarem mudanças de fase em relação a S-9.

A amostra S-9 sofreu perda de massa devido à perda de água adsorvida, o que ocorreu em torno de 111 °C, temperatura em que aparece um pico endotérmico na curva de DTA. Destaca-se a pequena perda de massa da amostra a 1000 °C: 4,1 %. Esse valor baixo, bastante inferior ao da amostra de sodalita obtida a partir de metacaulim (Z-9-24h), é atribuído ao fato da clorosodalita não possuir moléculas de água nas suas cadeias e canais, os quais são ocupados apenas por íons cloreto (SILVA, 2013). Por outro lado, a hidroxisodalita apresenta muitas moléculas de água em seus canais e cadeias, resultando em maior perda de massa quando submetida ao aquecimento da análise térmica. A perda de massa de S-9-24h, portanto, é associada apenas a água adsorvida na superfície das partículas de sodalita.

Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) da amostra S-9-24h.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 26 apresenta as micrografias dos produtos de síntese S-3-24h, S-5-24h e S-9-24h. Percebe-se que as partículas são esféricas, morfologia típica da sodalita, além de apresentarem forte aglomeração. Deve-se destacar que, embora os aglomerados de partículas tenham dimensões da ordem de alguns micrômetros, as partículas primárias apresentam diâmetro inferior a 1 μm , sugerindo que o uso de reagentes sintéticos de alta pureza favoreceu a obtenção de partículas de sodalita menores comparadas às da amostra Z-9-24h, obtida a partir de metacaulim.

Figura 26: Imagens de MEV dos produtos de síntese: (a) e (b): S-3-24h; (c) e (d): S-5-24h; (e) e (f): S-9-24h.

5.3.5 Área Específica pelo Método BET

A curva de isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra S-9-24h, submetida ao ensaio de medição de área específica pelo método BET, é apresentada na Figura 17.

Figura 27: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do produto de reação S-9-24h.

Os valores de área superficial específica, volume de microporos e tamanho médio de poros da amostra S-9-24h encontram-se na Tabela 8.

O formato da isoterma é do tipo V e a histerese é do tipo H_3 . Nota-se que o tamanho de poro médio da amostra S-9-24h é de aproximadamente 4,4 nm, um valor bem menor comparado ao das amostras Z-1-24h e Z-9-24h. Esse valor de 4,4 nm, contudo, é uma ordem de grandeza maior que o tamanho de poro da sodalita, de 2,8 Å. Essa discrepância pode ser

explicada pelo fato de que as moléculas de N_2 não são capazes de penetrar nos poros da sodalita; isso atesta a inadequação da isoterma de adsorção de N_2 para determinar o tamanho de poros extremamente pequenos, como os das zeólitas sodalita e A.

A elevada área específica da amostra S-9-24h revela que a mesma é muito porosa e constituída por partículas muito pequenas. As dimensões reduzidas das partículas de sodalita dessa amostra podem ser atribuídas aos precursores de Si e Al utilizados em sua síntese. O cloreto de alumínio e o metassilicato de sódio, diferentemente do metacaulim, são reagentes altamente solúveis em água. Consequentemente, sua solubilização sob condições hidrotérmicas promove altas taxas de nucleação com formação de partículas pequenas, resultando em elevada área específica.

Tabela 8: Valores de Área Superficial Específica, Volume Total de Poros e Diâmetro Médio de Poros da amostra S-9-24h, calculados através do método BET.

Amostra	Área Superficial Específica (m^2/g)	Volume de Microporos (cm^3/g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
S-9-24h	387,38	0,4281	4,421

5.3.6 Influência do Tempo na Cristalização

As Figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam as curvas de difração de raios X das amostras obtidas com razão Na/Al de 5, 9, 12 e 15, respectivamente, para tempos de cristalização de 4, 8 e 24 horas a 110 °C.

Figura 28: Curvas de difração de raios X das amostras S-5-4h, S-5-8h e S-5-24h.

Figura 29: Curvas de difração de raios X das amostras S-9-4h, S-9-8h e S-9-24h.

Figura 30: Curvas de difração de raios X das amostras S-12-4h, S-12-8h e S-12-24h.

Figura 31: Curvas de difração de raios X das amostras S-15-4h, S-15-8h e S-15-24h.

A partir das curvas de difração de raios X, foram realizados refinamentos de Rietveld de modo a quantificar a porcentagem (em massa) das fases SOD e LTA nos produtos de síntese obtidos a partir de cloreto de alumínio e metassilicato de sódio. Os resultados do refinamento são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Percentuais (em massa) de fase sodalita e fase zeólita A nos produtos de reação obtidos a partir de metassilicato de sódio e cloreto de alumínio.

Amostra	LTA (%)	SOD (%)
S-3-24h	12,1	87,9
S-5-4h	17,2	82,8
S-5-8h	18,6	81,4
S-5-24h	10,5	89,5
S-9-4h	1,4	98,6
S-9-8h	6	94
S-9-24h	0,1	99,9
S-12-4h	0	100
S-12-8h	0	100
S-12-24h	0	100
S-15-4h	0	100
S-15-8h	0	100
S-15-24h	0	100

Os resultados mostram que tanto o aumento da alcalinidade quanto o aumento do tempo de cristalização favorecem fortemente a formação da fase sodalita, às custas da fase LTA, a qual tende a desaparecer.

Para todas as amostras sintetizadas com razão Na/Al igual a 12 ou 15, independentemente do tempo de cristalização, foi calculado um percentual de 100 % de sodalita.

É interessante notar que a amostra S-3-24h apresentou aproximadamente a mesma proporção de fases LTA e SOD que a amostra Z-3-24h. Embora ambas tenham sido obtidas nas mesmas condições de alcalinidade e tempo de cristalização, uma teve metacaulim como precursor de Si e Al, enquanto a outra foi preparada a partir de reagentes sintéticos. Por outro lado, no caso das amostras S-5-4h, S-5-8h e S-24h, os percentuais de fase LTA foram todos superiores aos observados nas amostras Z-5-4h, Z-5-8h e Z-5-24h. Tal serve como evidência de que, assim como a alcalinidade e tempo de cristalização, o tipo de fonte de Si e Al influencia diretamente no tipo e quantidade de fase formada.

5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO NA ZEÓLITA A

Na Figura 32 estão os valores percentuais de remoção dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em função da concentração inicial desses metais em solução nos experimentos de adsorção. Nota-se que o adsorvente, zeólita A sintetizada nas condições da amostra Z-1-24h, apresenta grande eficiência para remoção dos três metais, sendo muito promissor para tratamento de águas residuais. O metal que apresentou maiores valores de remoção foi o Cd. O percentual de remoção do Cd ficou acima de 90% para todos os valores de concentração inicial, exceto para a concentração inicial de 400 mg/L, para a qual foi calculado um percentual de remoção de 50,8%. Todos os valores de remoção de Cu foram acima de 90 %, exceto para as concentrações iniciais de 200 e 400 mg/L, para as quais foram registrados percentuais de remoção de 69,7 e 39,2 %, respectivamente. A zeólita A apresentou pior desempenho de adsorção para o Ni, cujo menor percentual de remoção, para concentração inicial de 400 mg/L, foi de 17,4 %.

Figura 32: Valores percentuais de remoção de Cu, Ni e Cd pela amostra Z-1-24h.

Na Figura 33 estão as curvas das isotermas de adsorção referentes aos experimentos de remoção dos metais cobre, níquel e cádmio pela amostra Z-1-24h, formada predominantemente pela fase zeólita A.

Figura 33: Isotermas de adsorção da amostra Z-1-24h para Cu, Ni e Cd.

A Figura 34 apresenta as curvas das isotermas de adsorção referentes aos experimentos de remoção dos metais cobre, níquel e cádmio utilizando-se a equação de Langmuir.

Figura 34: Isotermas para adsorção de Cu, Ni e Cd; ajuste linear usando o modelo de Langmuir.

A Figura 35 apresenta as curvas das isotermas de adsorção referentes aos experimentos de remoção dos metais cobre, níquel e cádmio utilizando-se a equação de Freundlich.

Figura 35: Isotermas para adsorção de Cu, Ni e Cd; ajuste linear usando o modelo de Freundlich.

Na Tabela 10 estão os valores dos parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (q_m , n , K_l e K_f), além dos valores de coeficiente de determinação, R^2 , para cada modelo. Os valores de capacidade máxima de adsorção (q_m) na zeólita A para Cd, Cu e Ni foram, respectivamente, 79, 65 e 32 mg/g. Os valores de R^2 para o modelo de isoterma Langmuir foram superiores aos de Freundlich, indicando que o primeiro descreve melhor o processo de remoção dos metais pela zeólita A.

Tabela 10: Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	qm (mg/g)	Kl (g/L)	R ²	n	Kf	R ²
Cd	79,49	1,2876	0,99997	3,9490	29,9584	0,79474
Cu	65,15	0,4121	0,99912	4,1892	22,0559	0,79633
Ni	32,13	0,1225	0,99767	7,4599	14,6070	0,97801

Os baixos valores de percentual de remoção e capacidade de adsorção da zeólita para o Ni na concentração inicial de 400 mg/L contrastam com a elevada eficiência de adsorção de Cu e Cd para o mesmo valor de concentração inicial. Essa diferença não pode ser racionalizada baseando-se nos raios iônicos desses metais, uma vez que Cu, Ni e Cd apresentam diâmetros iônicos menores que a abertura dos poros da zeólita 4A (NIGHTINGALE, 1959). Portanto, a maior remoção de cádmio e cobre não pode ser atribuída a um efeito de peneiramento do adsorvente.

Outra abordagem para explicar a seletividade da zeólita A por determinados metais no processo de adsorção pode ser fundamentada na diferença de energia livre de hidratação dos cátions em solução. O Cd apresenta energia livre de hidratação menor (menos negativa) que a do Ni (OUKI; KAVANNAGH, 1997), o que ajuda a explicar em parte por que o cádmio apresenta maior preferência por interagir com as partículas de zeólita a permanecer em solução. Contudo, não é possível justificar os diferentes níveis de remoção de Ni e Cu pela termodinâmica de hidratação, visto que ambos os metais apresentam praticamente os mesmos valores de energia livre de hidratação, -494,2 e -498,7 kcal/g para Ni²⁺ e Cu²⁺, respectivamente (OUKI; KAVANNAGH, 1997).

A configuração eletrônica dos metais analisados é mais um fator que deve ser levado em consideração para explicar os diferentes comportamentos de adsorção observados. Metais de transição adquirem maior estabilidade ao completarem 18 elétrons em sua camada de valência. Portanto, o Ni, que possui configuração eletrônica d⁸, ao formar complexos de

coordenação com a água, ganha maior estabilidade (JHA; MATSUDA; MIYAKE, 2008). Isso justifica a menor remoção de Ni pela zeólita, haja vista a maior preferência do Ni por estar na forma complexada a interagir com o adsorvente. O cádmio, por outro lado, por ter configuração d^{10} , não adquire maior estabilidade ao formar complexos com a água, o que favorece sua reação com a zeólita.

A remoção dos íons de metais pesados em solução também é causada por precipitação dos hidróxidos desses metais. Comparando-se os valores dos produtos de solubilidade dos hidróxidos de Cu, Ni e Cd, pode-se inferir que o cobre, cujo hidróxido é muito menos solúvel que os de níquel e cádmio (FEITKNECHT; SCHINDLER, 1963), foi parcialmente precipitado durante os experimentos de adsorção. A precipitação de Cu(OH)_2 foi, portanto, um mecanismo de remoção de Cu complementar à troca iônica com os cátions de compensação de carga da zeólita A.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o caulim provou ser um material com grande potencial para síntese de zeólita A e sodalita, sendo uma boa alternativa em relação a reagentes sintéticos convencionais.

Revelou-se que a alcalinidade é uma variável de síntese que influencia diretamente no tipo de fase zeolítica obtida. Os resultados obtidos via difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho mostraram que o aumento do teor de NaOH provocou aumento da proporção de hidroxisodalita.

O tempo de cristalização influenciou o tipo e quantidade de fase obtida. Conforme mostrado por cálculos de refinamento de Rietveld, o aumento do tempo de cristalização favoreceu o aumento da proporção de sodalita, às custas da fase zeólita A, que tendeu a desaparecer.

Observou-se que o tipo de precursor de Si e Al empregado nas sínteses foi um fator determinante nas características dos produtos de síntese. Os produtos obtidos a partir de metassilicato de sódio e cloreto de alumínio apresentaram maior proporção de sodalita e maior área específica do que os obtidos a partir de metacaulim.

A zeólita NaA provou ser um excelente adsorvente para remoção dos metais analisados, apresentando uma capacidade de adsorção máxima de aproximadamente 79, 65 e 32 mg/g para Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreveu a remoção de metais pela zeólita NaA foi o de Langmuir. A zeólita A, portanto, possui grande potencial como adsorvente de metais pesados e tratamento de águas contaminadas.

REFERÊNCIAS

- ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Influence of aluminum source on the synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite. **Der Chem Sin**, v. 2, n. 4, p. 166–173, 2011.
- AMEH, A. E.; FATOBA, O. O.; MUSYOKA, N. M.; PETRIK, L. F. Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. **Powder Technology**, v. 306, p. 17–25, jan. 2017.
- ANTONIC, T.; SUBOTIC, B.; STUBICAR, N. Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: Part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A. **Zeolites**, v. 18, n. 4, p. 291–300, 1 abr. 1997.
- APARICIO, P.; GALÁN, E.; FERRELL, R. E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. **Clay Minerals**, v. 41, n. 4, p. 811–817, 2006.
- ARGUN, M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 587–595, fev. 2008.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: M. Dekker, 2003.
- AYELE, L.; PÉREZ-PARIENTE, J.; CHEBUDE, Y.; DÍAZ, I. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 29–36, 2015.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- BAKER, H. M.; MASSADEH, A. M.; YOUNES, H. A. Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 157, n. 1, p. 319–330, 2 out. 2009.
- BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, O.; GERSON, A. R. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, n. 3, p. 303–319, 1999.

BEKKUM, H. van.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991.

BENNETT, H. **Concise chemical and technical dictionary**. London: Chemical Pub. Co., 1986.

BJERRUM, N. **Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed**. London: Heinemann, 1936.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves : structure, chemistry, and use**. New York: Wiley, 1984.

CAROLINA BELVER; MIGUEL ANGEL BAÑARES MUÑOZ, A.; VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. v. 14, p. 2033–2043, 2002.

ČEJKA, J. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CLAUDINO, A. **PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES ANDRÉIA CLAUDINO**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORMA, A.; REY, F.; RIUS, J.; SABATER, M. J.; VALENCIA, S. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. **Nature**, v. 431, n. 7006, p. 287–290, 16 set. 2004.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, abr. 2008.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1, p. 1–78, 2005.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. v. 29, n. 1, p. 47–56, 2004.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756–768, 1992.

DEMORTIER, A.; GOBELTZ, N.; LELIEUR, J. P.; DUHAYON, C. Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na–A from metakaolin. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 2, p. 129–134, 1999.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EDWARDS, R. J. **Concise Encyclopedia of Biochemistry**. Berlin: Portland Press Limited, 1984.

EL-KAMASH, A. M.; ZAKI, A. A.; EL GELEEL, M. A. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1, p. 211–220, 2005.

ERNST, S.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A.; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system (MTEA)₂O–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃–H₂O. **Zeolites**, v. 7, n. 5, p. 458–462, 1 set. 1987.

FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 125–206, 1963.

FILHO, S. H. da S.; BIESEKI, L.; MAIA, A. A. B.; TREICHEL, H.; ANGELICA, R. S.; PERGHER, S. B. C.; SILVA FILHO, S. H. da; BIESEKI, L.; MAIA, A. A. B.; TREICHEL, H.; ANGELICA, R. S.; PERGHER, S. B. C. Study on the NaOH/metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a Synthesis from Kaolin Using Statistical Design. **Materials Research**, v. 20, n. 3, p. 761–767, 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREITAS, V. A. A. de; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. da C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 281–287, 2011.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Edição do Autor, 1980.

GRANT, J. **Grant & Hackh's Chemical Dictionary**. New York: McGraw-Hill, 1987.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGRAW-HILL, 1953.

GUALTIERI, A.; NORBY, P.; ARTIOLI, G.; HANSON, J. Kinetics of formation of zeolite Na-A [LTA] from natural kaolinites. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, n. 3, p. 191–199, 1997.

GÜNTHER, W. M. R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. 1998. 147f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

HALE, W. G.; MARGHAM, J. P.; SAUNDERS, V. A. **Collins dictionary of biology**. Glasgow: Harpercollins Pub Ltd, 1995.

HASAN, F.; SINGH, R.; LI, G.; ZHAO, D.; WEBLEY, P. A. Direct synthesis of hierarchical LTA zeolite via a low crystallization and growth rate technique in presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 382, n. 1, p. 1–12, set. 2012.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da amazônia como fonte de sílcio e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HUMS, E. Synthesis of Phase-Pure Zeolite Sodalite from Clear Solution Extracted from Coal Fly Ash. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 1–6, 2017.

JHA, V. K.; MATSUDA, M.; MIYAKE, M. Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 148–153, 2008.

JIMENEZ, S. R.; SANDRA, M. D. B. W. A. C. REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA – INFLUÊNCIA

DA TEMPERATURA E DO pH NA ADSORÇÃO EM SISTEMAS MONOELEMENTARES. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JOHNSON, E.; ARSHAD, S. E.; ASIK, J. Hydrothermal Synthesis of Zeolite A Using Natural Kaolin from KG. Gading Bongawan Sabah. **Journal of Applied Sciences**, v. 14, n. 23, p. 3282–3287, 2014.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, v. 97–98, p. 215–221, 2014.

KADIRVELU, K. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 1, p. 63–65, 2001.

KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 1–2, p. 73–80, 2001.

KUMAR, R.; MUKHERJEE, P.; PANDEY, R. .; RAJMOHANAN, P.; BHAUMIK, A. Role of oxyanions as promoter for enhancing nucleation and crystallization in the synthesis of MFI-type microporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 1–3, p. 23–31, 1998.

LEE, J. D.; TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 28 maio 1998.

LI, Q.; MIHAILOVA, B.; CREASER, D.; STERTE, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 51–59, 1 mar. 2001.

LIU, X.; WANG, Y.; CUI, X.; HE, Y.; MAO, J. Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 243, p. 184–193, 2013.

LU, B.; TSUDA, T.; SASAKI, H.; OUMI, Y.; ITABASHI, K.; TOSHIHARU TERANISHI; SANO, T. Effect of Aluminum Source on Hydrothermal Synthesis of High-Silica Mordenite

in Fluoride Medium, and It's Thermal Stability. v. 16, p. 286–291, 2004.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R. F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319–324, 2007.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252, p. 428–461, 2013.

MALLIOU, E.; LOIZIDOU, M.; SPYRELLIS, N. Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. **Science of The Total Environment**, v. 149, n. 3, p. 139–144, 1994.

MATOS, C. M. **Estudo comparativo das propriedades de dois caulins brasileiros**. 2014. 170f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993. v. 5

MELO, C. C. A.; PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; MELO, C. C. A.; PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S. Fases sodalita formadas a partir de caulinitas amazônicas sob condições de digestão Bayer. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 3, 2017.

MENG, Y.; LI, F.-X.; FENG, Y.-C.; XUE, J.-W.; LV, Z.-P. Synthesis Conditions of Mesoporous NaA Zeolites. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 4423–4426, 2013.

MOHAMED, R. M.; ALY, H. M.; EL-SHAHAT, M. F.; IBRAHIM, I. A. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 7–12, 1 abr. 2005.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de Processo de Zeólita A Utilizando o Caulim da Amazônia e Aplicação na Adsorção De Cu +2**. 2014. 161f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2014.

MOREIRA, J. C. **Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 79f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MUNIZ, L. R. **Estudo da preparação da zeolita NaA em escala de bancada**. 1994. 118f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994, 1994.

MURLIN, J. R.; COWGILL, G. R. A conspectus of research on copper metabolism and requirements of man. **Journal of Nutrition (USA)**, v. 109, p. 1979–2006, 1979.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy : occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

NABAVI, M. S.; MOHAMMADI, T.; KAZEMIMOGHADAM, M. Hydrothermal synthesis of hydroxy sodalite zeolite membrane: Separation of H₂/CH₄. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5889–5896, 2014.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEWSON, T.; DYER, T.; ADAM, C.; SHARP, S. Effect of Structure on the Geotechnical Properties of Bauxite Residue. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 132, n. 2, p. 143–151, fev. 2006. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%291090-0241%282006%29132%3A2%28143%29>>. Acesso em: 21 maio. 2018.

NIGHTINGALE, E. R. J. PHENOMENOLOGICAL THEORY OF ION SOLVATION. **J. Phys. Chem**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, n. 1, p. 157–164, 1989.

OCANTO, F.; LINARES, C.; URBINA DE NAVARRO, C.; ÁLVAREZ, R. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA TIPO SODALITA CON CLORURO COMO ANION DE COMPENSACIÓN. **Acta Microscópica**, v. 14, n. 2, p. 15–21, 2005.

OLIVEIRA, S. A. de. **ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM ZEÓLITAS PARA FINS DE USO EM BARREIRA REATIVA**. 2011. 220f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em:

<<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>>.

OREN, A.; KAYA, A. Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1, p. 59–65, 2006.

OUKI, S. K.; KAVANNAGH, M. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. **Waste Management & Research**, v. 15, n. 4, p. 383–394, 1997.

PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6, n. 2, p. 87–119, 1991.

RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment**. Washington: CRC Press, 1995.

RAO, G. P. C.; SATYAVENI, S.; RAMESH, A.; SESHIAIAH, K.; MURTHY, K. S. N.; CHOUDARY, N. V. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 81, n. 3, p. 265–272, nov. 2006.

REDDY, K. M.; SONG, C. Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminum source on Al incorporation in MCM-41. **Catalysis Letters**, v. 36, n. 1–2, p. 103–109, 1996.

RIBEIRO, J. A. S. **Cobre. Balanço Mineral Brasileiro 2001. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/cobre.pdf>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 4, p. 297–303, 2011.

SANTOS, P. de S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.

SILVA, L. N. da. **Desenvolvimento de processos de síntese de sodalita a partir de rejeitos de caulins da região Amazônica**. 2013. 84f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SUNDERMAN, F. W.; DINGLE, B.; HOPFER, S. M.; SWIFT, T. Acute nickel toxicity in electroplating workers who accidentally ingested a solution of nickel sulfate and nickel chloride. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 14, n. 3, p. 257–266, 1988.

TERZANO, R.; SPAGNUOLO, M. **Detoxification of Heavy Metals**. Berlin: Springer, 2011.

UNDERWOOD, E. **Trace elements in human and animal nutrition**. New York: Elsevier, 2012.

USGS. **Mineral commodity summaries 2017**. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 1, p. 226–233, 2007.

WAKIHARA, T.; SASAKI, Y.; KATO, H.; IKUHARA, Y.; OKUBO, T. Investigation of the surface structure of zeolite A. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 19, p. 3416, 2005.

WANG, J.-Q.; HUANG, Y.-X.; PAN, Y.; MI, J.-X. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 199, p. 50–56, nov. 2014.

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M. O. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 64–70, 2008.

WINGENFELDER, U.; HANSEN, C.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. v. 39, n. 12, p. 4606–4613, 2005.

YU, W.; SEPEHRNOORI, K.; PATZEK, T. W. Modeling Gas Adsorption in Marcellus Shale With Langmuir and BET Isotherms. **SPE Journal**, v. 21, n. 2, p. 589–600, 2016.

ZHANG, X.; TANG, D.; JIANG, G. Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 689–696, 2013.