UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola Politécnica

EDEMARINO ARAUJO HILDEBRANDO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO
DE CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SÍLCIO E ALUMÍNIO:
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

São Paulo

2012

EDEMARINO ARAUJO HILDEBRANDO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO
DE CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SÍLCIO E ALUMÍNIO:
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

São Paulo
2012

EDEMARINO ARAUJO HILDEBRANDO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO FAUJASITA UTILIZANDO REJEITO
DE CAULIM DA AMAZÔNIA COMO FONTE DE SÍLCIO E ALUMÍNIO:
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 11 de julho de 2012

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Hildebrando, Edemarino Araujo

Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente / E.A. Hildebrando. -- ed.rev.-- São Paulo, 2012. 142 p.

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

1. Rejeitos de mineração 2. Caulim – Amazônia 3. Adsorção 4. Silício 5. Alumínio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

A meus pais João e Ana

À minha esposa Cristina e minha
filha Giovanna

Aos meus irmãos

AGRADECIMENTOS

A Deus pela perseverança, saúde e força em cada momento.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Diaz, pela amizade, orientação, motivação e auxílio no desenvolvimento de todas as etapas desta tese.

Ao Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves, pela sua valiosa colaboração para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Pêrsio de Souza Santos (in memorian), pelas conversas que contribuíram para esclarecimentos de diversos pontos desta pesquisa.

Aos Professores Dr. Antônio Carlos Vieira Coelho, Dr. Hélio Wiebeck e Dr. Samuel Toffoli pela troca de experiências, ajuda e amizade que cresceu ao longo destes anos.

A Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará, pela liberação para realizar o Curso de Doutorado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT/EPUSP), por colocar a disposição toda infra-estrutura e pessoal para realização desta tese.

Aos Professores Dr. Douglas Gouvêa e Dr. André Paulo Tschiptschin (EPUSP); Dr. Rômulo Simões Angélica e Dr. José Antônio Silva Sousa (UFPA), pela oportunidade de realização de ensaios em seus respectivos laboratórios.

À técnica Valquíria Kozievitch pelas análises de BET e raios X; e aos técnicos Wilson Maia, Flávio Carvalho e Vinicius Freire pela ajuda na realização das demais análises.

À amiga Danielly Quaresma (UFPA) pela contribuição nos ensaios de espectroscopia UV-Vis.

Ao funcionário da oficina mecânica do Departamento de Engenharia Química (PQI) Tadeu Frutuoso, pelo auxílio na confecção das autoclaves.

À Dra. Maria das Graças Valenzuela, Dr. Guillermo Cortés e Dr. Fábio Éssper pela amizade e troca de experiências em nosso dia a dia.

Aos amigos da USP - Marvin, Renata, Adriana Fraiha, Kilça, Priscila, Danilo, Dayse, Nelma, Shirley, Kleberson e Adriana Almeida; e da UFPA - Carlos, Cristiane, Cydemar e Emerson pelo convívio, troca de informações científicas e momentos de descontração.

A meus pais João e Ana, grandes responsáveis pela minha educação, pelo exemplo de vida, apoio e incentivo constante.

A minha esposa Cristina e minha filha Giovanna, por terem dedicado partes de suas vidas acompanhando de perto a realização deste trabalho, pela paciência, carinho e compreensão principalmente nos momentos de ausência.

Aos meus irmãos Maria do Socorro, João Carlos, Ana Maria, José Antônio, Benedito, Ana Lúcia, Paulo Marcelo e demais membros da minha família, que vibram e torcem com minhas conquistas.

A Vale S/A pelo auxílio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente, que não foram citados, mas que colaboraram de maneira positiva para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os depósitos de caulim apresentam-se amplamente distribuídos no planeta, e das reservas brasileiras classificadas como medidas e indicadas, 97% encontram-se na região norte do país onde estão localizadas as principais empresas produtoras de caulim destinado à indústria de papéis. Ocorre que durante as etapas de processamento do minério são gerados grandes volumes de rejeito constituído predominantemente por caulinita, um dos argilominerais mais utilizados como matéria-prima em síntese de zeólitas. Neste trabalho, materiais zeolíticos foram sintetizados utilizando como fonte principal de silício e alumínio um rejeito industrial gerado durante o beneficiamento do caulim para cobertura de papel; o material de partida e as fases formadas como produtos de reação foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier, análise térmica e área superficial específica pelo método BET; sendo posteriormente avaliados quanto à capacidade de adsorção por azul de metileno em sistema descontínuo. O processo de síntese ocorreu em condições hidrotermais através de autoclavagem estática e os efeitos tempo-temperatura, assim como também as relações Si/Al e Na/Al foram considerados. Os resultados mostram que na metodologia desenvolvida com o rejeito de caulim, inicialmente calcinado a 700 °C por 2 horas, submetido em seguida à reação em meio alcalino a 90 °C por 48 horas na presença de uma fonte adicional de sílica foi obtida zeólita do tipo faujasita com boa cristalinidade como fase predominante no produto de síntese. Os dados dos ensaios de adsorção determinados por espectrofotometria UV-visível e ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich sugerem que o material faujasítico apresenta boa capacidade adsorptiva atingindo eficiências entre 85 e 92% para concentrações na faixa de 10 a 30 mg/L, demonstrando assim, ser o referido material uma alternativa eficiente e de baixo custo quando utilizado para a remoção de corantes de solução aquosa no tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Zeólita, Faujasita, Síntese hidrotérmica, Caulim, Adsorção.

ABSTRACT

Kaolin deposits have become widely distributed on the planet, Brazilian's reserves classified as measured and indicated, 97% are in the northern region where are located the main producers of kaolin for the paper industry. During the processing steps of the ore are generated large amount of waste constituted predominantly by kaolinite, one of the most widely used clayminerals as a raw material in synthesis of zeolites. In the present work, zeolitic materials were synthesized using as main source of silicon and aluminum an industrial waste generated during the processing of kaolin for paper coating, the starting material and formed phases as reaction products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflectance spectroscopy in the infrared Fourier transform, thermal analysis and specific surface area by BET method; and subsequently evaluated for adsorption capacity for methylene blue in a batch system. The synthesis process occurred in hydrothermal conditions and the effects, time-temperature, as well as the relations Si/Al and Na/Al were considered. The results show that in the methodology developed from kaolin waste, initially calcined at 700 °C for 2 h, subjected then reaction in alkaline medium at 90 °C for 48 h in presence of additional silica was obtained faujasite-type zeolite with good crystallinity as phase predominant in the synthesis product. Adsorption data determined by UV-visible spectrophotometry were fitted using Langmuir and Freundlich isotherms models and suggest that the zeolitic material has good adsorptive capacity, achieving efficiencies between 85 and 92% at concentrations in the range 10 – 30 mg/L, thus becoming, this material, an effective and low-cost alternative when used for the removal of dyes from aqueous solution in the treatment of industrial effluents.

Keywords: Zeolite, Faujasite, Hydrothermal synthesis, Kaolin, Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação espacial da folha de tetraedros SiO_4 e folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ da caulinita.....	23
Figura 2 – Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim.....	26
Figura 3 – Lagoa de sedimentação de rejeito de caulim descartado às margens do Rio Jarí localizada no Município de Almerim-PA.....	28
Figura 4 – Lagoa de sedimentação de rejeito de caulim localizada no Município de Barcarena-PA.....	28
Figura 5 – Arranjo estrutural básico de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do Al pela substituição do Si no tetraedro.....	32
Figura 6 – Unidades de construção secundária (SBU's) das zeólitas.....	33
Figura 7 – Construção de quatro tipos diferentes de estrutura de zeólitas partindo de unidades de construção primária do tipo TO_4	34
Figura 8 – Formação das unidades poliédricas: (a) α -cavidade; (b) β -cavidade ou cavidade sodalita.....	36
Figura 9 – Estrutura de zeólita representada na forma poliédrica: (a) hidroxisodalita; (b) zeólita A; (c) zeólita faujasita.....	37
Figura 10 – Estrutura de zeólita representada por modelos de computador que ilustram como (a) a molécula do para-xileno se encaixa perfeitamente no poro da zeólita ZSM-5 enquanto que (b) a molécula do meta-xileno é muito grande para entrar no mesmo.....	39
Figura 11 – Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon com capacidade de 23 mL.....	44

Figura 12 – Processo de síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH^- e/ou F^-) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal.....	45
Figura 13 – Estrutura da zeólita tipo Faujasita mostrando o processo de polimerização para formação dos canais e cavidades.....	50
Figura 14 – Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para realização do processo de síntese.....	59
Figura 15 – Esquema resumindo as principais etapas empregadas para obtenção dos produtos zeolíticos, mostrando parte da metodologia utilizada nesta tese.....	62
Figura 16 – Curva de análise térmica diferencial (ATD/DTA) e gravimétrica (TG) do Rejeito de Caulim.....	69
Figura 17 – Curvas de difração de raios X: (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas. K = caulinita; Q = quartzo; A = anatásio.....	71
Figura 18 – Imagens de MEV: (a) e (b) rejeito de caulim; (c) e (d) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.....	72
Figura 19 – Análise por sistema de energia dispersiva (EDS) dos elementos constituintes do rejeito de caulim.....	73
Figura 20 – Espectros de DRIFTS das amostras (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.....	74
Figura 21 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 115 °C/20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,5; (b) 4,0; (c) 4,5; (d) 4,8; e (e) 5,0 mol. K = caulinita; Q = quartzo; P = zeólita NaP; F = faujasita.....	77
Figura 22 – Imagens de MEV dos produtos sintetizados a 115 °C / 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,5; (b) 4,0; (c) 4,5; e (d) 5,0 mol..	79

Figura 23 – Análise por EDS dos elementos constituintes dos produtos de síntese a partir de rejeito de caulim.....	80
Figura 24 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim; e dos produtos sintetizados a 115 °C / 20 horas para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) 3,5 e (c) 5,0 mol.	81
Figura 25 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a partir de um gel reacional de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 90 °C por 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,0; (b) 4,0; (c) 5,0; e (d) 6,0 mol. F = faujasita, C = chabazita.....	85
Figura 26 – Curvas de difração de raios X dos produtos sintetizados no tempo de 20 horas utilizando composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas de cristalização: (a) 90; (b) 95; (c) 100 e (d) 115 °C. F = faujasita, A = zeólita NaA, P = zeólita NaP.....	87
Figura 27 – Curvas de difração de raios X dos produtos sintetizados no tempo de 20 horas utilizando composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas de cristalização: (a) 90; (b) 95; (c) 100 e (d) 115 °C. F = faujasita, P = zeólita NaP, C = chabazita.....	88
Figura 28 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C / 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0; (d) 4,0; (e) 5,0; (f) 6,0; (g) 7,0; (h) 8,0; (i) 9,0 e (j) 10,0 mol. F = faujasita; A = zeólita NaA; S = hidroxisodalita.....	90
Figura 29 – Cristalinidade relativa dos produtos obtidos a 90 °C por 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	92
Figura 30 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C / 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,0; (b) 4,0; (c) 5,0; (d) 6,0; (e) 7,0; (f) 8,0; (g) 9,0; (h) 10,0 mol. F = faujasita; A = zeólita NaA; P = zeólita NaP.....	93

Figura 31 – Cristalinidade relativa dos produtos obtidos a 90 °C por 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	94
Figura 32 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 16; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 horas. F = faujasita; A = zeólita NaA; * = quartzo.....	96
Figura 33 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 16; (b) 20; (c) 24; (d) 48 e (e) 72 horas. F = faujasita; A = zeólita NaA; * = Hidroxisodalita.....	97
Figura 34 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 6; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 h. F = faujasita; P = zeólita NaP; * = quartzo.....	98
Figura 35 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 16; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 h. F = faujasita; P = zeólita NaP.....	99
Figura 36 – Imagens de MEV dos produtos obtidos a 90 °C por 20 horas para uma composição molar de: (a) $5\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$; (b) $8\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	100
Figura 37 – Imagens de MEV dos produtos obtidos em um tempo de síntese de 20 horas para uma composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de cristalização de: (a) 90 °C; (b) 100 °C.....	101
Figura 38 – Imagens de MEV dos produtos obtidos a 90 °C na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de: (a) 20 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h.....	102

Figura 39 – Imagens de MEV em (a) evidenciando a localização da incidência do feixe de elétrons para obtenção de espectro de EDS em (b) para amostra do produto obtido a 90 °C na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para o tempo de síntese de 72h.....	103
Figura 40 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim calcinado a 700 °C/2 horas; e dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de (b) 16; (c) 20; e (d) 48 h.....	104
Figura 41 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim calcinado a 700 °C/2 horas; e dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de (b) 16; (c) 20; e (d) 48 h.....	106
Figura 42 – Isotermas de adsorção/dessorção das amostras selecionadas (a) MZA, (b) MZB, (c) MZC, (d) MZD, (e) MZE e (f) MZF.....	110
Figura 43 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD/DTA) e gravimétrica (TG) para as amostras (a) MZA, (b) MZB, (c) MZC, (d) MZD, (e) MZE e (f) MZF.....	113
Figura 44 – Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção da amostra FAU em concentrações de azul de metileno na faixa de 10 a 100 mg.L^{-1}	117
Figura 45 – Isotermas de adsorção das amostras FAU, SOD, GISP e GISPC para o azul de metileno.....	118
Figura 46 – Isotermas para adsorção do corante. (a) ajuste linear usando o modelo de Langmuir, (b) ajuste linear usando o modelo de Freundlich.....	119
Figura 47 – Eficiência de remoção das amostras FAU, SOD, GISP e GISPC para o azul de metileno.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise química de caulins de diversas origens.....	24
Tabela 2 – Balanço de massa de uma usina de caulim.....	26
Tabela 3 – Grupos estruturais das zeólitas.....	35
Tabela 4 – Classificação das zeólitas através da estrutura de poros.....	37
Tabela 5 – Composição molar do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização utilizado na primeira etapa da pesquisa para uma massa de rejeito de caulim de 2,529 g.....	60
Tabela 6 – Composição molar do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização utilizado na segunda etapa da pesquisa para uma massa de 2,176 g de metacaulim obtido de rejeito de caulim.....	61
Tabela 7 – Técnicas analíticas aplicadas para caracterização dos materiais indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados...	67
Tabela 8 – Composição química do rejeito de caulim e da caulinita teórica em percentagem de óxidos.....	68
Tabela 9 – Bandas de absorção no infravermelho para amostras de rejeito de caulim e metacaulim obtido a 700 °C por 2 horas; comparação com outros trabalhos.....	75
Tabela 10 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a 115 °C / 20 horas na composição molar de $3\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, utilizando rejeito de caulim como fonte de Si e Al; comparação com outros trabalhos.....	82
Tabela 11 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a 90 °C / 48 horas na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, comparada com outros trabalhos.....	105

Tabela 12 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a 90 °C / 48 horas na composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, comparada com outros trabalhos.....	107
Tabela 13 – Codificação das amostras utilizadas nos ensaios de BET, relação das condições de síntese e indicação das fases zeolíticas presentes.....	108
Tabela 14 – Valores de área superficial total BET, área específica equivalente de microporos, área superficial externa, volume de microporos e diâmetro médio de poros das amostras selecionadas.....	109
Tabela 15 – Nomenclatura das amostras utilizadas como materiais adsorventes, relação das condições de síntese e indicação da fase zeolítica predominante.....	116
Tabela 16 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	120
Tabela 17 – Capacidade de adsorção de diferentes materiais.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATD.....	Análise Térmica Diferencial
ATG.....	Análise Térmica Gravimétrica
BET.....	Brunauer, Emmett e Teller
CADAM.....	Caulim da Amazônia S.A.
CHA.....	Chabazita
DNPM.....	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX.....	Difração de Raios X
EUA.....	Estados Unidos da América
EDS.....	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EPUSP.....	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FAU.....	Faujasita
FEQ.....	Faculdade de Engenharia Química
FRX.....	Fluorescência de Raios X
FTIR.....	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GIS.....	Gismondina
ICDD.....	International Centre for Diffraction Data
IG.....	Instituto de Geociências (UFPA)
IGc.....	Instituto de Geociências (USP)
IPT.....	Instituto Pesquisas Tecnológicas
IRCC.....	Imerys Rio Capim Caulim S.A.
IUPAC.....	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA.....	International Zeolite Association
LMPSol.....	Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos
LTA.....	Linde Type A
MEV.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
PBU.....	Primary Building Unit
PDF.....	Powder Diffraction File
PMT.....	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PPSA.....	Pará Pigmentos S.A.
SBU.....	Secondary Building Unit
SOD.....	Sodalita

UFPA.....	Universidade Federal do Pará
USP.....	Universidade de São Paulo
cm.....	centímetros
d.....	distância interplanar (espaçamento interatômico)
g.....	grama
mg/L.....	miligrama por litro
h.....	hora
I/I ₀	intensidade relativa (%)
min.....	minuto
mL.....	mililitro
mm.....	milímetro
M.....	concentração em molaridade
pH.....	potencial de hidrogenização
Å.....	angstrom
°C.....	graus Celsius
θ.....	ângulo de difração de raios X
%.....	percentual
μm.....	micrômetro (1 μm = 10 ⁻⁶ m)
nm.....	nanômetro (1 nm = 10 ⁻⁹ m)
P/P ₀	pressão relativa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 CAULIM	22
2.2 ZEÓLITAS	30
2.2.1 Conceitos	30
2.2.2 Estrutura e classificação das zeólitas	31
2.2.3 Propriedade e usos das zeólitas	37
2.2.4 Síntese hidrotermal de zeólitas	43
2.2.5 Síntese de zeólitas a partir de argilominerais	47
2.2.6 Zeólitas do tipo Faujasita	49
2.2.7 Utilização de zeólitas na área ambiental	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	58
3.2 MATERIAIS DE PARTIDA	58
3.2.1 Preparação do material zeolítico	59
3.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO	63
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	65
3.4.1 Análise química	65
3.4.2 Análise de difração de raios X (DRX)	65
3.4.3 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)	66
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
3.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	66
3.4.6 Análise de área específica pelo método B.E.T	66
3.4.7 Espectroscopia ultravioleta – visível (UV-Vis)	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	68

4.1.1 Análise química.....	68
4.1.2 Análise térmica.....	69
4.1.3 Análise mineralógica.....	70
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS.....	72
4.1.5 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS).....	73
4.2 ENSAIOS DE ZEOLITIZAÇÃO COM O REJEITO DE CAULIM.....	76
4.2.1 Difração de raios X.....	76
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS.....	78
4.2.3 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS).....	80
4.3 ENSAIOS DE ZEOLITIZAÇÃO COM O REJEITO DE CAULIM CALCINADO.....	83
4.3.1 Influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na cristalização.....	84
4.3.2 Influência da temperatura de cristalização.....	86
4.3.3 Influência do teor de sódio na cristalização.....	89
4.3.4 Influência do tempo de cristalização.....	95
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS.....	100
4.3.6 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS).....	103
4.3.7 Ensaios de área específica (BET).....	108
4.3.8 Análise térmica (ATD/TG).....	112
4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ZEOLÍTICOS COMO ADSORVENTES DE AZUL DE METILENO.....	116
5 CONCLUSÕES.....	124
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
REFERÊNCIAS.....	127

1 INTRODUÇÃO

As ocorrências de caulim são comuns em diversos países do mundo; porém, existe um número reduzido de depósitos de boa qualidade e que sejam comercialmente exploráveis. Os mais conhecidos estão localizados em apenas três regiões do planeta, encontrando-se estes nos estados da Geórgia e da Carolina do Sul nos Estados Unidos, em Cornwall sudoeste da Inglaterra, e na região Amazônica no Brasil.

Das reservas brasileiras classificadas como medidas e indicadas, 97% encontram-se na região norte do país, onde o estado do Pará se destaca dentro do cenário nacional, por possuir um dos mais importantes depósitos caulíníticos de classe mundial e por ser o principal distrito brasileiro de produção de caulim de altíssima alvura e pureza, com qualidade internacional para uso, principalmente como carga e revestimento, na indústria de papéis especiais.

Segundo dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), somente em 2008 a produção nacional bruta de caulim foi na ordem de 6,7 milhões de toneladas, sendo destinada principalmente às usinas de processamento. O total desse produto após o beneficiamento ficou em torno de 2,6 milhões de toneladas de minério (MÁRTIRES, 2009). Ocorre que durante as etapas de processamento, principalmente durante as operações de centrifugação, separação magnética e branqueamento químico, para a purificação do caulim *“in natura”*, simultaneamente, são gerados rejeitos que são armazenados em lagoas de sedimentação que ocupam grandes extensões de áreas, dando origem assim, a um problema que precisa de urgente solução em virtude dos impactos causados ao meio ambiente (BARATA; DAL MOLIN, 2002).

Por tratar-se principalmente de uma matéria-prima abundante e de baixo custo, e sobretudo também em função da composição química e mineralógica deste material, em sua essência, constituído predominantemente por caulinita, um dos argilominerais mais utilizados como material de partida na obtenção de zeólitas; é que se torna relevante o estudo do rejeito proveniente do processo de

beneficiamento do caulim de origem amazônica para a realização de síntese de materiais zeolíticos.

Pois, de acordo com Breck (1974), modificação de argilominerais para conversão em zeólitas já há algum tempo vem sendo realizada; sendo que caulins de diversas origens, até hoje, têm sido utilizados na obtenção de materiais zeolíticos dentre os quais merecem destaque, os do tipo faujasita (FAU), mais conhecidos como zeólitas X e Y. Estas zeólitas são bastante estudadas devido a sua utilização em diversos segmentos industriais e em virtude de algumas peculiaridades das mesmas, tais como: a alta estabilidade térmica, o grande diâmetro de poros com uma estrutura rígida e o custo bastante elevado em relação às demais.

Portanto, a aplicação desta matéria-prima caulínica dentro de uma metodologia voltada para a produção de zeólitas com estrutura do tipo FAU pode ser uma boa alternativa para quimicamente se utilizar este material no futuro, haja vista que ainda não se tem conhecimento de trabalhos que reportam a síntese de zeólita faujasita a partir de rejeito de caulim amazônico. Assim, ter-se-iam vantagens econômicas sobre padrões químicos sintéticos utilizados como fontes de sílica e alumina para produção de zeólitas que são relativamente bastante caros; e criar-se-ia também, uma maneira sustentável e ambientalmente amigável de utilização deste resíduo, produzindo novos materiais com mais alto valor comercial para serem utilizados industrialmente principalmente como adsorventes de baixo custo em setores ambientais e/ou como catalisadores para craqueamento do petróleo.

Desta forma, o aproveitamento do rejeito, além de trazer benefícios de caráter ambiental, minimizando os impactos relacionados à disposição de resíduos; possibilitaria também, a transformação de um material até o momento não utilizável em outro mais nobre, agregando assim maior valor aos produtos obtidos, como as zeólitas; reduzindo conseqüentemente, o passivo ambiental gerado pela manufatura do beneficiamento do caulim.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de materiais microporosos do tipo faujasita em condições hidrotermais a partir de um rejeito caulínico proveniente do processo de beneficiamento de um caulim extraído na Amazônia.

Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ Estudar os efeitos dos parâmetros que afetam a síntese da zeólita faujasita tais como: o tempo e a temperatura de cristalização, assim como também a relação silício/alumínio, e sódio/alumínio na composição molar da mistura reacional.
- ✓ Caracterizar os produtos de síntese através de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e área superficial específica pelo método BET.
- ✓ Realizar estudos, em processos de adsorção em escala de laboratório, com os produtos obtidos através das reações de zeolitização, avaliando a sua eficiência na remoção de corante orgânico em meio líquido, para futura utilização em tratamento de efluentes industriais aplicando-os como adsorventes de baixo custo e tornando-os assim uma alternativa para purificação de águas residuárias.
- ✓ Contribuir para o entendimento das condições sobre as quais zeólitas do tipo faujasita podem ser obtidas a partir de rejeito de caulim, através do conhecimento adquirido e das técnicas desenvolvidas durante a realização da tese.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CAULIM

O nome caulim deriva da expressão chinesa “*kauling*”, que significa “*alta crista*”, denominação de uma colina da China central perto da qual se explorava este material, vários séculos atrás, para a fabricação de porcelana (GOMES, 1986). Em 200 anos, as reservas dessa região se esgotaram; porém, novos depósitos foram descobertos em outras áreas que continuaram então a ser comercializada como argila de “*kauling*”, a argila para porcelana (CHEN; LIN; ZHENG, 1997).

O termo “*caulim*” também é usado como o nome de um grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, diquita e haloisita. Muitos autores, no entanto, utilizam o termo grupo da caulinita. Com a exceção da forma hidratada da haloisita, todos esses minerais tem essencialmente a mesma composição química, diferindo apenas no arranjo estrutural (PRASAD; REID; MURRAY, 1991).

De acordo com Souza Santos (1992), caulim é uma argila constituída principalmente por caulinita e/ou haloisita que queima na cor branca ou clara a 1250 °C; sendo que dois tipos de caulins costumam ser considerados tecnologicamente: caulins primários ou residuais, quando são encontrados no local em que se formam pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas; e os caulins secundários ou sedimentares, quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários.

Segundo Grim (1968), caulim é uma rocha composta essencialmente de material argiloso com baixo teor de ferro formado por silicato hidratado de alumínio cuja estequiometria se aproxima de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo o seu principal constituinte o argilomineral caulinita, que possui célula unitária correspondente a fórmula estrutural $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ apresentando uma composição percentual teórica na forma de óxidos de aproximadamente 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O .

Conforme pode ser observado na Figura 1, a caulinita é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 cuja estrutura cristalina da cela unitária consiste de duas folhas superpostas sendo uma folha tetraédrica (T) de silício e oxigênio SiO_4 , e outra folha formada por octaedros (O) composta de alumínio, oxigênio e hidroxilas $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. As ligações entre as folhas T–O ocorrem através do compartilhamento de oxigênios, que se caracteriza como uma ligação forte; no entanto, entre as camadas as ligações são realizadas por grupamentos OH^- e pelo H^+ entre átomos de O^{2-} , que se configuram como ligações do tipo van der Waals, consideradas fracas.

Figura 1 – Representação espacial da folha de tetraedros SiO_4 e folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ da caulinita (GRIM, 1968 com adaptações).

Dentro da estrutura cristalina da caulinita, praticamente não existem substituições por cátions, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar a carga residual dos silicatos. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão empilhadas uma sobre as outras na direção do eixo cristalográfico *c*, dando origem assim, a uma espessura vertical entre as camadas basais (distância interplanar basal) de aproximadamente 7,15Å (SOUZA SANTOS, 1989).

A caulinita e a haloisita são normalmente os únicos membros do grupo da caulinita que ocorrem na forma de depósitos economicamente viáveis, muito embora hajam relatos de um depósito de diquita no Japão que é explorado para produção de refratários, e um de nacrita no México (HANSON; ZAMORA; KELLER, 1981).

As ocorrências de caulim são comuns em diversos países do mundo, porém existem poucos depósitos de boa qualidade e comercialmente exploráveis. Os mais conhecidos estão localizados em três regiões do planeta, encontrando-se eles nos estados da Geórgia e da Carolina do Sul nos Estados Unidos, em Cornwall sudoeste da Inglaterra, e na região Amazônica no Brasil (MURRAY, 2000).

Algumas propriedades químicas e físicas específicas do caulim dependem da localização geográfica da fonte e do método de processamento do minério, o que determinam, em certos casos, a sua utilização final em diversos ramos industriais, tais como: cerâmica, papel, catálise, tintas, plásticos e muitos outros (MURRAY; KELER, 1993). A Tabela 1 a seguir mostra a composição química de caulins encontrados em diversas regiões do mundo.

Tabela 1 – Análise química de caulins de diversas origens.

Óxidos (%)	AMOSTRAS						
	EUA ¹ (Geórgia)	Inglaterra ¹ (Cornwall)	Israel ¹	Brasil ² (Amazônia)	Egito ³	Índia ⁴ (Kerala)	Nigéria ⁵ (Ahoko)
SiO ₂	44,6	47,3	57,8	45,0	52,7	45,9	72,455
Al ₂ O ₃	38,0	37,3	28,5	38,2	31,4	38,9	18,963
Fe ₂ O ₃	0,2	0,8	1,7	0,70	1,1	0,51	1,047
TiO ₂	1,48	0,1	2,3	1,19	2,2	0,49	1,485
CaO	0,01	<0,1	0,1	0,83	0,52	0,05	---
MgO	0,02	0,3	0,2	0,14	0,21	0,04	0,132
MnO	0,00	<0,05	<0,05	---	0,01	---	0,004
Na ₂ O	0,01	<0,1	<0,1	0,02	0,1	0,08	0,021
K ₂ O	0,04	1,3	0,2	0,07	0,04	0,03	0,431

¹ Heller-Kallai; Lapide, 2007; ² Souza Santos, 1992; ³ Jamil et al., 2010; ⁴ Chandrasekhar; Pramada, 1999; ⁵ Kovo; Hernandez; Holmes, 2009.

Em nível global, o Brasil com 28% e os EUA com 53%, possuem as maiores reservas mundiais de caulim, sendo que as reservas brasileiras para este minério estão estimadas em 24,5 bilhões de toneladas, das quais 9,4 bilhões são medidas. Deste total, os estados do Pará, Amazonas e Amapá são as Unidades da Federação com maior destaque, participando com 56%, 41% e 2% respectivamente. Esses

depósitos de caulim são do tipo sedimentar, caracterizando-se por grandes reservas com propriedades para diversas aplicações industriais. Nas demais Unidades Federativas, onde se encontra o restante do total dessas reservas, verifica-se uma predominância de caulim primário destacando-se os estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná. Segundo dados declarados por empresas ao Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a produção nacional bruta de caulim em 2008 foi de 6,66 milhões de toneladas, sendo este montante destinado principalmente às usinas de processamento. Deste total, obteve-se como produto beneficiado 2,58 milhões de toneladas de caulim do tipo “coating” e “filler”, cujo volume foi destinado principalmente ao mercado externo (MÁRTIRES, 2009).

Dentro do cenário nacional, o estado do Pará se destaca por possuir um dos mais importantes depósitos de caulim de classe internacional - com reserva mínima 1,0 bilhão de toneladas deste minério - e por ser o principal distrito brasileiro de produção de caulim de alta qualidade para indústria de papel, especialmente como cobertura (COSTA; SOUSA; ANGÉLICA, 2009). Além disso, no setor do caulim, em 2008 apenas três empresas de beneficiamento instaladas no estado do Pará responderam por 96% da produção nacional de 2,6 milhões de toneladas, tendo a seguinte distribuição: Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC) que mantém a liderança da produção nacional respondendo com 40%, Pará Pigmentos S.A. (PPSA) com 24% e a Caulim da Amazônia S.A. (CADAM) com 32%, que possui sua planta de beneficiamento no Pará e sua mina no estado do Amapá (MÁRTIRES, 2009).

Basicamente, são dois os processos utilizados para beneficiar os caulins e remover as impurezas: o processo a seco e o processo a úmido. No segundo, o caulim é disperso em água depois de extraído. A primeira etapa é a separação da fração maior que 44 μm por meio de peneiramento e sedimentação. A suspensão peneirada é alimentada a centrífugas e hidrociclones que separam três frações: fina, intermediária e grossa; estas podem ser branqueadas quimicamente, complexando o ferro, e também tratadas por flotação para separar o dióxido de titânio. As frações seguem, então, para a etapa de filtração e posteriormente são secas originando o produto final para comercialização (SOUZA SANTOS, 1992). A Figura 2 e a Tabela 2 a seguir apresentam o fluxograma e o balanço de massa de uma usina de beneficiamento de caulim para cobertura de papel.

Figura 2 – Fluxograma simplificado do beneficiamento de caulim (SAMPAIO; LUZ; LINS, 2001).

Tabela 2 – Balanço de massa de uma usina de caulim.

Etapa / Operação	Recuperação em massa (%)
Dispersão / Desareamento	85 – 90
Centrifugação	80
Separação Magnética	95 – 97
Alvejamento / Floculação	100
Filtragem e Secagem	92 – 97
Recuperação Total	60 – 68

Sampaio, Luz e Lins (2001)

O caulim, apesar de sua larga importância em vários setores industriais, em função da mineração e do beneficiamento está associado a um grande passivo ambiental (MENEZES et al., 2007). Por sua própria natureza, a atividade mineraria desta argila, envolvem circunstâncias que alteram as condições do meio ambiente provocando impactos ao meio físico e biótico. Apesar das preocupações ambientais por parte das empresas ligadas ao setor, a indústria do caulim ainda causa alguns transtornos, tais como a produção excessiva de particulados originados durante o transporte da matéria-prima bruta, e a produção de rejeitos (resíduos) gerados principalmente durante o processamento (SILVA; VIDAL; PEREIRA, 2001).

Como resultado da eliminação de impurezas através do beneficiamento do caulim dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro, em torno de 10%, composto por partículas grosseiras, principalmente quartzo sob a forma de areia, proveniente da etapa de desareamento sendo o mesmo repostado no próprio local da lavra. O segundo é originário principalmente nas etapas de centrifugação, separação magnética e branqueamento, cuja quantidade gira em torno de 26% da produção bruta, sendo esse, composto basicamente por uma suspensão aquosa de caulinita que se encontra sob a forma de partículas empilhadas que não foram totalmente dispersas durante o processo, estando estas acompanhadas por teores de ferro e titânio (FLORES; NEVES, 1997; MARTELLI, 2006).

Em consequência do grande volume gerado, principalmente relacionado ao segundo tipo de rejeito, esse material é então, bombeado e armazenado em imensas lagoas de contenção localizadas próximas ao local da usina, e pelo fato do mesmo ser bastante volumoso esses reservatórios e/ou diques já se tornaram um problema de ordem financeira e ambiental de relevantes proporções, em função dos mesmos necessitarem de enormes áreas de desmatamento para suas construções provocando assim a degradação paisagística do solo (BARATA; DAL MOLIN, 2002; MARTELLI, 2006).

As Figuras 3 e 4 mostram uma vista geral dos diques de contenção de rejeitos de duas empresas instaladas no estado do Pará; a primeira que começou a funcionar em 1976 está localizada no Município de Almerim, a imagem mostra bem a magnitude das dimensões destas bacias de sedimentação. Ressalta-se que a

fotografia é do ano de 1991, na época a produção da empresa era apenas metade da atual e a quantidade de resíduo descartado era de aproximadamente 830 mil toneladas; em 2007, calcula-se que este valor encontrava-se em torno de 5 milhões de toneladas. A segunda companhia, relativamente mais nova que a primeira, teve sua operação iniciada em 1996; está situada no Município de Barcarena onde sua planta industrial beneficia o caulim proveniente das minas localizadas na região do Rio Capim (BARATA, 2007).

Figura 3 – Lagoa de sedimentação de rejeito de caulim descartado às margens do Rio Jari localizada no Município de Almerim- PA (CABRAL, 1991 apud BARATA, 2007).

Figura 4 – Lagoa de sedimentação de rejeito de caulim localizada no Município de Barcarena - PA (BARATA, 2007).

Um levantamento realizado por Barata (2007) com base nos dados de produção das empresas IRCC, PPSA e CADAM, mostra que desde o início de suas operações até o ano de 2005, o volume de resíduo caulínico gerado pela atividade industrial destas companhias encontrava-se em torno de 7,8 milhões de toneladas, e a quantidade de resíduo quartzítico acumulado, era de aproximadamente 5,9 milhões de toneladas.

O resíduo caulínico, assim considerado, pode ser classificado como o próprio caulim, sendo que as suas características, dentre elas a granulometria, são inadequadas para a sua utilização nas indústrias de produção de papel; no entanto, este material possui um grande potencial para ser empregado como matéria-prima em vários outros processos e para outros diferentes tipos de aplicações, como por exemplo, na produção de refratários (MARTELLI, 2006), como agregados para a construção civil (FLORES, 2000), na fabricação de pozolanas (BARATA, 2007) e na síntese para obtenção de materiais do tipo zeolítico tais como: Analcima (SALDANHA, 2006), Zeólita A (MAIA et al., 2007), Hidroxisodalita (DA PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010) e Zeólita P (MORAIS, 2011).

2.2 ZEÓLITAS

2.2.1 Conceitos

O termo “zeólita”, historicamente surgiu em 1756 com a descoberta, pelo mineralogista sueco Alex Frederick Crönstedt, de um mineral (a estilbita, $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) que intumescia quando aquecido por uma chama. A esta nova família de minerais (silicatos de alumínio hidratados), Crönstedt deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: a pedra que “ferve”). Desde sua descoberta até os momentos atuais mais de 130 zeólitas já foram sintetizadas, enquanto que na natureza só foram encontradas cerca de quatro dezenas; permanecendo, no entanto, o campo de síntese largamente em aberto (GUINET; RIBEIRO, 2004).

No livro clássico de Breck (1974) zeólitas são definidas como silicatos de alumínio hidratados cristalinos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário; que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados entre si por átomos de oxigênio. Podem ser representadas pela seguinte fórmula empírica:

Onde n é a valência do cátion M , x é geralmente igual ou maior que 2 e y representa a quantidade de moléculas de água contida nos vazios existentes nas estruturas das zeólitas.

Para Barrer (1978), zeólitas são tectossilicatos, pois são formadas por união simultânea dos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, resultando em uma espécie aniônica tridimensional, na qual o átomo de oxigênio é compartilhado por estes tetraedros.

No entanto, ao longo do tempo, estas definições vêm sendo expandidas; Dyer (1988) já se referia à zeólita a partir de um conceito mais abrangente a fim de incluir

um grande número de materiais que possuem estruturas semelhantes e que apresentam em sua composição outros cátions além do Si e Al, tais como: B, Ge, Fe, P, Co, Zn, etc., em coordenação tetraédrica.

Segundo Monte e Resende (2005), um conceito moderno, e de caráter mais abrangente para definir um material como zeólita é descrito pelo *subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association* (IZA), que considera zeólita como toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Assim, silicatos puros, aluminofosfatos (AlPOs), silicaluminofosfatos (SAPOs), aluminofosfatos contendo metais (MeAlPOs), entre outros, todos são considerados zeólitas (GIANNETO, 1989).

De uma forma geral, o grupo das zeólitas engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. No entanto, nesta tese, a abordagem será em sua grande parte, especificamente sobre as zeólitas sintetizadas a partir de fontes de sílica e alumina.

2.2.2 Estrutura e classificação das zeólitas

Nas zeólitas mais simples, o arranjo estrutural básico é composto por unidades de construção primária (*Primary Building Unit* – PBU) que tem a configuração de um tetraedro do tipo TO_4 formado por quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central (T), normalmente de silício ou alumínio, onde cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros.

De acordo com Guisnet e Ribeiro (2004), estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados pelo seus átomos de oxigênio para formar subunidades e, conseqüentemente, enormes redes constituídas por blocos idênticos que constituem as malhas elementares.

Os tetraedros de silício e oxigênio são eletricamente neutros, quando conectados juntos em uma rede tridimensional como no caso do quartzo, SiO_2 . A substituição de átomos de Si (IV) por átomos de Al (III) cria um desequilíbrio deixando a estrutura carregada negativamente, e para preservar a neutralidade eletrônica da mesma se faz necessário a presença de cátions de compensação (sódio, potássio, cálcio, etc.) que se mantêm preso eletrostaticamente dentro da zeólita (SMART; MOORE, 2005).

Conforme observado na Figura 5, as ligações (Si/Al–O–Si/Al), geralmente não são lineares, pelo contrário, estas são muito flexíveis e o ângulo pode variar entre 120° e 180° .

Figura 5 – Arranjo estrutural básico de uma zeólita mostrando um cátion (X) bivalente compensando a carga do Al, pela substituição do Si no tetraedro (ROCHA JÚNIOR, 2011).

A união das redes tridimensionais formadas pelas unidades primárias (PBU's) dão origem a formação das unidades de construção secundária (*Secondary Building Unit* - SBU) que contém até 16T – átomos, apresentando-se com arranjo constituídos de anéis (R) simples (S) ou duplos (D) de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) conforme mostra a Figura 6 (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001).

Figura 6 – Unidades de construção secundária (SBU's) das zeólitas (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001 com adaptações).

Essas unidades de construção secundária (SBU's) agrupam-se em diferentes combinações compondo estruturas poliédricas distintas (cubos, octaedros, prismas hexagonais), formadas a partir de pequenas unidades de anéis, resultando em superestruturas tridimensionais contendo espaços vazios que dão origem a canais e cavidades bem definidos, característico para cada estrutura zeolítica, conforme pode ser observado no esquema da Figura 7.

Figura 7 – Construção de quatro tipos diferentes de estrutura de zeólitas partindo de unidades de construção primária do tipo TO_4 (NEWSAM, 1992 apud AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

De uma maneira geral, a fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na célula unitária cristalográfica, a menor unidade da estrutura, que pode ser representada da seguinte forma:

$$M_{x/n}^n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]mH_2O$$

Onde:

M = cátion de valência n (geralmente metal alcalino ou alcalino terroso)

m = número de moléculas de água na estrutura

$x + y$ = número total de tetraedros por célula unitária

Na expressão acima, a porção entre colchetes representa a composição da armação estrutural; e a relação y/x (razão Si/Al), dependendo da estrutura da zeólita, varia geralmente de 1 a 5 ou de 10 a 100 para zeólita de alta sílica (FLANIGEN, 2001).

A classificação das zeólitas pode ser realizada de acordo com diversos critérios, como por exemplo: por subunidade estrutural, por abertura dos poros, por sistema de canais, pela densidade da estrutura, por sequências de coordenação, entre

outros. As características, da maioria destes critérios são discutidos nas páginas introdutórias do *Atlas of zeolite framework types* editado por Baerlocher; Meier e Olson (2001) (CEJKA et al., 2007). A seguir discutiremos sobre alguns destes.

Baseado na topologia da estrutura, Breck (1974) classificou as zeólitas em sete grupos diferentes, sendo estes designados arbitrariamente por números; desta forma, nenhum grupo se torna mais representativo do que qualquer outro. A Tabela 3 apresenta a relação destes grupos e exemplifica algumas zeólitas relacionadas aos mesmos, nesta podemos observar que cada um deles possui em comum na estrutura uma unidade de construção, a SBU.

Tabela 3 – Grupos estruturais das zeólitas.

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	Anel simples de 4 tetraedros (S4R)	Analcima, Philipsita
2	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)	Erionita, Offretita
3	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	Zeólita A e P
4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	Faujasita, Chabazita
5	Complexa 4 – 1 T_5O_{10}	Natrolita, Thomsonita
6	Complexa 5 – 1 T_8O_{16}	Mordenita, Epistilbita
7	Complexa 4 - 4 - 1 $T_{10}O_{20}$	Heulandita, Stilbita

Em alguns casos, a classificação da estrutura das zeólitas pode ser considerada em termos do agrupamento de tetraedros que formam as unidades poliédricas simples, as quais são como cavidades ou gaiolas designadas por letras gregas como α , β , γ , entre outras; chamadas assim de α -cavidade, β -cavidade ou cavidade sodalita (octaedro truncado) conforme pode ser visualizado na Figura 8, e γ -cavidade ou cavidade gmelina e a ε -cavidade ou cavidade cancrenita. Essas designações (sodalita, gmelina e cancrenita) referem-se às primeiras zeólitas conhecidas as quais possuem suas estruturas relacionadas a estas cavidades (BRECK, 1974).

Figura 8 – Formação das unidades poliédricas: (a) α -cavidade; (b) β -cavidade ou cavidade sodalita.

Outra maneira de classificar as zeólitas leva em consideração a abertura dos poros e a dimensão dos canais de cada uma delas. Assim, a maioria destes materiais podem ser classificados em três categorias, definidas pelo número de átomos T (em que T é Al ou Si) presentes nas aberturas dos poros mais largos: zeólitas de poros pequenos (aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm), zeólitas de poros intermediários (aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm), zeólitas de poros grandes (aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm); no entanto, vale ressaltar que existem aberturas de poros com mais de 12 átomos T, relacionados a materiais semelhantes as zeólitas que foram recentemente sintetizados (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Já a classificação das estruturas zeolíticas recomendada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e pela IZA (*International Zeolite Association*) utiliza um código de três letras. O tipo de estrutura é independente da composição química elementar e da distribuição dos possíveis átomos incorporados (Si, Al, P, Ga, etc.); desta forma, a zeólita faujasita com poros de 7,4 Å é classificada como FAU e a mordenita como MOR (CORRÊA; WALLAU; SCHUCHARDT, 1996). Diversos exemplos podem ser encontrados na quinta edição do *Atlas of zeolite framework types*, sendo alguns aqui compilados e mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação das zeólitas através da estrutura de poros [adaptado de Baerlocher; Meier e Olson (2001)].

Nome	Código	Sistema de Poros	Dimensão dos Poros (Å)
Chabazita	CHA	8	3,8 x 3,8
Erionita	ERI	8	3,6 x 5,1
Faujasita	FAU	12	7,4
Gismondina	GIS	8	3,1 x 4,5; 2,8 x 4,8
Gmelinita	GME	12; 8	7,0; 3,6 x 3,9
Linde Type A	LTA	8	4,1
ZSM-5	MFI	10	5,4 x 5,6; 5,1 x 5,5
Mordenita	MOR	12; 8	6,5 x 7,0; 2,6 x 5,7
Offretita	OFF	12; 8	6,7 x 6,8; 3,6 x 4,9
Stilbita	STI	10; 8	4,7 x 5,0; 2,7 x 5,6

2.2.3 Propriedade e usos das zeólitas

A maioria das propriedades que tornam as zeólitas materiais atraentes está relacionada principalmente com a sua estrutura. Na estrutura das zeólitas (Figura 9), os canais e cavidades de dimensões moleculares se interconectam; nestes, podem ser encontrados íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais.

Figura 9 – Estrutura de zeólita representada na forma poliédrica: (a) sodalita (b) zeólita A; (c) zeólita faujasita (GIANNETO, 1989; com adaptações).

Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos; no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (LUZ, 1995).

Segundo Breck (1974), as propriedades que se encontram relacionadas com as estruturas das zeólitas são: alto grau de hidratação, baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades físicas como a condutividade elétrica; adsorção seletiva de gases e vapores; e propriedades catalíticas. Todos os fatores mencionados anteriormente fazem com que as zeólitas se tornem materiais únicos. Algumas propriedades, aqui consideradas as mais importantes, serão em seguida descritas com breves detalhes.

✓ *Troca iônica* – A presença de cargas negativas na estrutura das zeólitas deve ser equilibrada por cátions uni ou bi-valentes cuja quantidade é determinada pela razão Si/Al da estrutura. De acordo com Breck (1974), a troca catiônica nestes materiais é acompanhada por dramáticas alterações na estabilidade, no comportamento de adsorção e seletividade, na atividade catalítica e outras importantes propriedades físicas. Portanto, através da troca iônica é possível ajustar a propriedade das zeólitas para aplicações específicas.

✓ *Peneiramento molecular* – Uma das propriedades mais importante das zeólitas é a sua capacidade de separar moléculas com base em seu tamanho e forma. O conceito de seletividade do tamanho molecular do qual surgiu o termo “*peneira molecular*” foi originalmente introduzido por J. W. McBain em 1932 para definir materiais sólidos porosos os quais exibiam a propriedade de agirem como peneiras em uma escala molecular (BRECK, 1974). Conforme pode ser observado na Figura 10, para um determinado tipo de zeólita, enquanto moléculas com dimensão menor que o tamanho dos poros pode passar, moléculas maiores são rejeitadas.

Figura 10 – Estrutura de zeólita representada por modelos de computador que ilustram como (a) a molécula do para-xileno se encaixa perfeitamente no poro da zeólita ZSM-5 enquanto que (b) a molécula do meta-xileno é muito grande para entrar no mesmo (SMART; MOORE, 2005).

Este efeito de peneiramento molecular é uma característica única e inerente às zeólitas, e está relacionado à estrutura cristalina destes materiais. Isto é explicado pelo seu sistema de poros que possuem tamanhos diferentes na ordem de dimensões moleculares (cerca de 0,3 – 1,2 nm) e podem ser em uma, duas ou três dimensões, sendo estas determinadas pela estrutura cristalina (LEE, 2005).

✓ *Acidez* – Um sólido ácido é aquele que tem a tendência de doar prótons ou aceitar pares de elétrons. A presença de cátions que mantém a neutralidade da estrutura da zeólita cria sítios ácidos se os prótons agirem como contra-íons (cátions de compensação). Os prótons compensam a carga negativa da estrutura, e esta compensação confere as zeólitas uma acidez muito elevada, maior que a de muitos silicatos de alumínio amorfo; e tudo isto leva a consequências importantes que, em parte, explica a sua ampla utilização em aplicações catalíticas (GUINET; RIBEIRO, 2004).

✓ *Estabilidade térmica* – De uma forma geral existe uma correlação direta entre a razão sílica/alumina e a estabilidade das zeólitas, na grande maioria dos casos zeólitas com alto conteúdo de sílica, tendem a ser mais estáveis termicamente, como é o caso da mordenita e da faujasita. Outro fator que contribui para a elevada

resistência da integridade do arranjo estrutural destes materiais quando submetidos a altas temperaturas é a natureza e o número de cátions metálicos que se encontram presentes na estrutura da zeólita.

Alguns autores atribuem esta relação à habilidade que certos cátions possuem em ocupar os espaços vazios nos cristais após o processo de desidratação efetuado nas zeólitas. Como exemplo, temos a chabazita, na qual a temperatura em que ocorre o colapso estrutural em uma série de cátions é dada na seguinte ordem: 731 °C para o lítio, 921 °C para o sódio e 1064 °C para o potássio (RABO, 1979).

À medida que as propriedades das zeólitas foram sendo descobertas, pesquisas começaram a ser desenvolvidas no sentido de se avaliar os possíveis usos comerciais em larga escala destes materiais. Foi então que surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, que têm a vantagem de serem monominerálicas e possuem apenas um tipo de cátion de troca com capacidade de troca iônica. Além disso, apresentam poucas impurezas, tamanhos de cristal e dimensões de poros pré-estabelecidos e um grande valor agregado (LUZ, 1995). A seguir são comentadas de forma resumida algumas aplicações das zeólitas a partir de determinadas propriedades específicas.

✓ *Zeólitas como trocadores de íons* – De acordo com Rabo (1979), as zeólitas, através do processo de troca iônica, encontram como uma das principais aplicações, a remoção de íons indesejáveis em águas. Deste modo, a forma sódica da zeólita A pode ser usada como um abrandador/descalcificador de água. Uma grande aplicação desta propriedade é a utilização da zeólita NaA adicionada aos detergentes em pó para retirar íons cálcio e magnésio da água, agindo assim, como um amaciador de água; substituindo desta forma os polifosfatos que foram uma preocupação por muitos anos relacionados com danos ecológicos, pois causavam um crescimento acelerado de algas nos rios (MASCARENHAS, 2001). Outra utilização das zeólitas aplicando o processo de troca de íons é a possibilidade de se produzir água potável a partir da água do mar por dessalinização através de uma mistura de zeólitas de prata e bário; no entanto, este é um processo muito caro, que só é útil em situações de emergência (SMART; MOORE, 2005).

✓ *Zeólitas como adsorventes* – As zeólitas são utilizadas em processos de adsorção, devido estas quando desidratadas apresentarem propriedades especiais em função de sua química de superfície e de sua estrutura de poros cristalinos, o que faz com que estes materiais, segundo Yang (2003), quando usado como adsorvente, só percam em termos de consumo mundial para o carvão ativado. Em virtude da estrutura porosa muito aberta, as zeólitas possuem áreas de superfície interna bastante elevada que são capazes de adsorver grandes quantidades de outras substâncias que vão além da água. O tamanho dos anéis das janelas, que conduzem para dentro das cavidades, determina o tamanho das moléculas que podem ser adsorvidas (SMART; MOORE, 2005).

Em adsorção, as zeólitas apresentam vantagens em relação a outros adsorventes, pelo fato da capacidade de peneiramento das mesmas apresentarem especificidades elevadas, o que leva estes materiais a serem explorados tanto em processos de purificação como em separação. Isto foi constatado pela primeira vez, para chabazita (CHA), quando foi observado que ela quando desidratada poderia adsorver e reter moléculas pequenas, tais como ácido fórmico, etanol e metanol; entretanto, quando exposta a acetona, etér, benzeno ou moléculas maiores, essencialmente não ocorria adsorção (BRECK, 1974). As propriedades adsorventes seletivas das zeólitas fazem com que estas apresentem diversos usos industriais.

✓ *Zeólitas como catalisadores* – As zeólitas são os catalisadores mais utilizados nas transformações de hidrocarbonetos em refino de petróleo e petroquímica. Nestes domínios desempenham também um papel essencial na proteção do meio ambiente, permitindo produzir de forma ecológica, combustíveis e produtos de base para a Indústria Química. Este desenvolvimento de processos “amigos” do ambiente vem conquistando também o domínio da Química Fina, que a pesar de ainda ser pouco eficaz, se espera para os próximos anos grandes progressos neste campo em função do desenvolvimento de zeólitas nanocristalinas e de peneiras moleculares mesoporosas (GUINET; RIBEIRO, 2004).

As zeólitas possuem várias propriedades importantes que as tornam mais vantajosas, em seu uso, com relação a muitos catalisadores tradicionais. A

presença de cavidades nas zeólitas proporciona uma área superficial interna muito grande, cerca de 20 vezes maior do que sua área externa, e desta forma, estas podem acomodar um número muito maior de moléculas do que a quantidade equivalente de um catalisador ácido de sílica-alumina. As zeólitas também não costumam demonstrar variação na atividade catalítica que são típicas nos catalisadores amorfos. Além disso, a sua ação de peneiramento molecular pode ser explorada para controlar quais moléculas terão acesso ou quais moléculas se afastarão dos sítios ativos, que são campos eletrostáticos para os quais uma molécula reagente orgânica pode ser atraída promovendo assim uma distorção em sua ligação e conseqüentemente sua ruptura para o surgimento de rearranjos moleculares (DYER, 1988).

A atividade catalítica das zeólitas é atribuída a presença de sítios ácidos (sítios ativos) resultantes das unidades tetraédricas $[AlO_4]$ na estrutura. Estes sítios, em seu caráter, podem ser de Brønsted, quando doam prótons, ou de Lewis, quando aceitam pares de elétrons. Zeólitas sintéticas geralmente apresentam o íon Na^+ balanceando as cargas da estrutura, porém estes podem ser facilmente substituídos através de uma reação direta com um ácido, gerando assim, grupos hidroxila na superfície dos sítios de Brønsted. Sítios de Brønsted são convertidos em sítios de Lewis quando a temperatura é aumentada acima de 600 °C e água é retirada. As superfícies dos zeólitas podem, assim, apresentar tanto sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis, ou ambos, dependendo como a zeólita é preparada (SMART; MOORE, 2005).

✓ *Zeólitas como agente de desidratação* – Zeólitas cristalinas comuns contêm moléculas de água que se encontram coordenados com os cátions trocáveis; sendo que, o aquecimento sob vácuo pode desidratar suas estruturas. Nestas circunstâncias, os cátions movem-se com frequência de sua posição original, se fixando em locais com um número de coordenação muito mais baixo. As zeólitas desidratadas são bons agentes de secagem, necessitando de adsorção de água para voltar à condição de coordenação mais alta, que é a preferida. Zeólita A é um agente de secagem comumente utilizado, e pode ser regenerado por aquecimento após o uso. Zeólitas altamente silicosas possuem menos cátions e assim tendem a

ser muito menos hidrofílica, mesmo assim, podem ser utilizadas para absorver pequenas moléculas orgânicas (SMART; MOORE, 2005).

Apesar das principais aplicações das zeólitas estarem direcionadas como adsorventes para purificação de gases, como trocadores iônicos em detergentes, como catalisadores na indústria petroquímica e na síntese de produtos orgânicos (LUNA; SCHUCHARDT, 2001); estas também vêm sendo utilizadas para a recuperação do meio ambiente, como na remoção de cátions radioativos ^{137}Ce , ^{134}Ce e ^{90}Sr a partir de soluções residuais contaminadas (HOFSTETTER; HITE, 1983), na remoção de poluentes atmosféricos, como o dióxido de enxofre (IVANOVA; KOUMANOVA, 2009), e na retirada de metais pesados e compostos orgânicos no tratamento de águas residuárias (ERDEM; KARAPINAR; DONAT, 2004; WANG; LI; XU, 2006). Em função, de tamanha importância desta aplicação atual das zeólitas é que a mesma será discutida nesta tese em seção a parte mais adiante.

2.2.4 Síntese hidrotermal de zeólitas

A síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville em 1862 que produziu a zeólita levynita pelo aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C, através de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (BRECK, 1974). Entretanto, a síntese de zeólitas como nós conhecemos nos dias atuais tem suas origens nos trabalhos iniciados por Richard Barrer (principalmente no Imperial College, em Londres) e Robert Milton (na Union Carbide Corporation - Linde Division, Tonawanda, em Nova York) no final dos anos 1940 e o início dos anos 1950 (CUNDY; COX, 2005).

O processo de síntese destes materiais tem sido bastante revisado em diversos livros (BRECK, 1974; BARRER, 1982; DYER, 1988; CEJKA et al., 2007), e desde os trabalhos pioneiros de R. M. Barrer e R. M. Milton a técnica de processamento hidrotermal tem tornado-se uma rota básica para a obtenção de zeólitas. Byrappa e Yoshimura (2001) propuseram a definição para reação hidrotérmica como qualquer reação química heterogênea, na presença de um solvente (aquoso ou não), acima

da temperatura ambiente e a pressões acima de 1,0 atm que ocorre em sistema fechado (vasos selados - autoclaves). A Figura 11 mostra um tipo de autoclave utilizado na síntese de material zeolítico construído em aço inoxidável com revestimento interno de teflon.

Figura 11 – Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon com capacidade de 23 mL (CEJKA et al., 2007).

De acordo com Cundy e Cox (2005), um processo típico de síntese hidrotérmica de zeólita (Figura 12) pode ser realizado seguindo basicamente os seguintes passos:

1. Os reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados juntos com uma fonte de cátion, geralmente em um meio básico;
2. A mistura reacional aquosa é aquecida, freqüentemente, em temperaturas acima de 100 °C, em uma autoclave selada;
3. Por algum tempo após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos;
4. Após o tempo acima do período de indução, o produto cristalino da zeólita pode ser observado;
5. Gradualmente, toda a quantidade de material amorfo é transformada em uma massa aproximadamente igual à de cristais de zeólita (que são recuperados através de filtração, seguidos de lavagem e secagem do material retido no papel de filtro).

Figura 12 – Processo de síntese hidrotermal de zeólitas. Os materiais de partida (ligações Si – O e Al – O) são convertidos por agentes mineralizantes em um meio aquoso (OH^- e/ou F^-) em produtos cristalinos (ligações Si – O – Al) no qual a microporosidade é definida pela estrutura do cristal (CUNDY; COX, 2005).

Várias zeólitas diferentes podem cristalizar no sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, e muitos tipos são formadas como fases metaestáveis sob condições hidrotermais. O comportamento do processo de zeolitização é relativamente complicado; além de um delicado jogo de variáveis, envolvem também outros fenômenos complexos encontrados numa dispersão coloidal aquosa como a polimerização-despolimerização, solução-precipitação, nucleação-cristalização.

De acordo com Cejka et al. (2007) um grande número de fatores influencia a formação de uma fase zeolítica específica, dentre os quais pode-se destacar: o tempo e temperatura de cristalização, a alcalinidade da mistura reacional, e a relação silício e alumínio no meio reacional. A seguir discorreremos brevemente sobre cada um destes.

✓ *Temperatura de cristalização*: em todo trabalho de síntese de zeólita uma atenção particular deve ser dada a temperatura de cristalização em função do forte efeito que esta variável exerce na formação das zeólitas. A fase zeolítica desejada

normalmente só pode ser obtida dentro de uma faixa específica de temperatura; além disso, a nucleação e o crescimento dos cristais são fortemente afetados pela temperatura de cristalização. Um aumento na temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação como a taxa de crescimento do cristal.

✓ *Tempo de cristalização:* o tempo de cristalização é também um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. No entanto, deve-se notar que as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis e desta forma a lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida no processo de síntese das mesmas, ou seja, uma fase menos estável aparece primeiro sendo substituída em seguida por outra mais estável. Por exemplo, com o prolongamento do tempo de cristalização, zeólita A (LTA) e X (FAU) se dissolvem para formar zeólita sodalita (SOD) e P (GIS), respectivamente, quando sintetizado em gel de aluminossilicato alcalino. Desta forma, deve-se ter em mente que a formação de zeólitas não pode ser racionalizada apenas com uma base termodinâmica, a cinética também deve ser considerada.

✓ *Relação silício/alumínio:* a razão Si/Al no sistema reacional apresenta um importante papel na composição e na estrutura do produto cristalizado. Em geral, zeólitas com baixa relação Si/Al (≤ 5), por exemplo, zeólita A (LTA), X (FAU), e hidroxisodalita (SOD), são preparadas a partir de misturas reacionais com baixa razão Si/Al e forte alcalinidade. No entanto, não existe nenhuma correlação quantitativa entre a relação Si/Al inicial da mistura reacional e a relação Si/Al do produto de síntese. Assim, a relação Si/Al do produto zeolítico não pode ser simplesmente ajustada pela variação inicial da razão Si/Al da mistura reacional; as outras condições bem otimizadas devem ser acertadas a fim de se obter no produto final a relação Si/Al desejada.

✓ *Alcalinidade:* Muitas zeólitas são sintetizadas tomando-se como base o sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, e especificamente neste sistema, a alcalinidade é definida como a razão entre OH^-/Si ou a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Uma alcalinidade mais alta aumenta a solubilidade das fontes de Si e Al, diminuindo o grau de polimerização dos ânions silicato aumentando a polimerização dos ânions aluminato e polisilicato.

Conseqüentemente, o aumento da alcalinidade diminuirá o período de indução e nucleação, e aumentará a cristalização da zeólita. Além disso, uma mudança na alcalinidade pode também afetar o tamanho da partícula como a morfologia das zeólitas.

2.2.5 Síntese de zeólitas a partir de argilominerais

Nos processos de síntese de zeólita, a procura por fontes alternativas de silício e alumínio, mais econômicas, continua a estimular pesquisas visando à utilização de matérias-primas naturais, dentre as quais destacamos: as cinzas, vidros vulcânicos, diatomito e argilas (BRECK, 1974; IZIDORO et al., 2012; FERNANDES, 2006; ROCHA JUNIOR, 2011; RODRIGUES, 1984; CHRISTIDIS; PAPANTONI, 2008; FAGHIHIAN; GODAZANDEHA, 2009). Tradicionalmente, zeólitas são comumente produzidas a partir de hidrogéis de aluminatos e silicatos de sódio, entretanto, a produção de zeólitas a partir de argilas, como fonte de sílica e alumina estão sendo continuamente investigada, com resultados positivos (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; ATTA; AJAYI; ADEFILA, 2007).

É de grande conhecimento que as ocorrências de caulim são muito comuns em diversos países do mundo, e que a caulinita, um dos seus principais argilominerais constituintes, possui uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito próxima a de algumas zeólitas podendo desta forma vir a ser convertida nestes materiais por ação hidrotermal (ALKAN et al., 2005). Porém, diversos trabalhos têm mostrado que, para que haja a conversão deste argilomineral em material zeolítico, o mesmo deve passar por certos tratamentos a fim de melhorar suas propriedades em função de sua baixa reatividade.

Tratamento com métodos químicos à base de reagentes ácidos ou alcalinos, geralmente não afeta de forma significativa a estrutura da caulinita mesmo quando submetida a condições severas (MURAT et al., 1992; AKOLEKAR; CHAFFEE; HOWE, 1997; PERISSINOTTO et al., 1997; CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; DEMORTIER et al. 1999). Entretanto, o tratamento térmico deste argilomineral em temperaturas acima da faixa de desidroxilação, transforma o mesmo em uma fase

mais reativa (MACKENZIE, 1970), deixando-o um material mais propício a síntese de zeólitas. Pois, com a calcinação, ocorre a remoção de grupos estruturais OH da caulinita transformando-a em metacaulinita; na fase metacaulinita a folha tetraédrica de átomos de silício persiste, porém de forma distorcida; já a folha octaédrica de alumínio é fortemente alterada, isto porque, durante esta etapa os átomos de alumínio hexacoordenado passam para uma formação de penta e tetracoordenação aumentando desta forma a reatividade do metacaulim, sendo esta máxima quando o teor de alumínio hexacoordenado for mínimo (LAMBERT; MINMAN; FRIPIAT, 1989; MASSIOT et al., 1995).

Assim, diversos grupos têm estudado a preparação de algumas zeólitas a partir de caulins e tem obtidos grandes sucessos na síntese principalmente das zeólitas A (RÍOS; WILLIAMS; FULLEN, 2009; LOIOLA et al., 2012), mordenita (RODRIGUES, 1984; MIGNONI et al., 2008), zeólita X (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; COLINA; LLORENS, 2007), zeólita Y (LIU et al., 2003; QIANG et al., 2010), ZSM-5 (MADHUSOODANA; DAS; KAMESHIMA, 2005; KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009) entre outras. Pois, a utilização de matérias-primas de baixo custo para sintetizar zeólitas oferece vantagens econômicas sobre padrões químicos sintéticos (KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009).

No Brasil, segundo Rodrigues (1984), os primeiros estudos de síntese de zeólitas foram realizados por Pucci e Souza Santos (1963) que utilizaram caulinita como material de partida para sintetizar zeólitas de sódio e prata com características físicas diferentes.

No âmbito da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), através de um convênio com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), de 1978 a 1979, foram realizados estudos de síntese de zeólitas X e Y a partir de caulim visando seu emprego na armazenagem de gás natural (RODRIGUES, 1984). Ainda, em nível de EPUSP, têm-se notícias da síntese de outros tipos de zeólitas em escala de laboratório, tais como a Ofretita realizada por Minatelli (1992) que utilizou diatomito como fonte adicional de sílica e a ZSM-5 estudada por Munhoz Jr. (1992).

2.2.6 Zeólitas do tipo Faujasita

Historicamente, trabalhos experimentais com silicatos de alumínio cristalinos do grupo das faujasitas começaram com a publicação de uma análise química, deste tipo de zeólita, realizada por Damour em 1848; a partir de então, as primeiras zeólitas sintetizadas com estrutura do tipo faujasita (FAU), mais conhecidas como zeólitas X e Y foram produzidas em 1959 por R. M. Milton e em 1964 por D. W. Breck (STAMIRES, 1973).

Segundo Reyes e Fiallo (2011), o processo de formação de zeólita do tipo faujasita ocorre através da polimerização dos precursores, os quais possuem em suas constituições, tetraedros de Si e Al distribuídos aleatoriamente ao longo das cadeias poliméricas que são reticuladas de modo a proporcionar cavidades suficientemente grandes para acomodar a carga de equilíbrio de ions alcalinos. Zeólitas do tipo FAU baseiam-se em unidades de construção primárias (PBU's) do tipo TO_4 onde o átomo central (T), ligado tetraedricamente, é geralmente o Si^{4+} ou Al^{3+} , rodeado por quatro O^{-2} . Estas PBU's se unem criando unidades de construção secundárias (SBU's), que por sua vez se ligam formando cavidades e canais no interior da estrutura da zeólita.

Conforme visto anteriormente na seção 2.2.2, de acordo com a unidade de construção secundária, zeólitas do tipo faujasita são classificadas como D6R, contendo 12 tetraedros na abertura da cavidade principal (cavidade α), onde cada célula unitária da faujasita contém oito supercavidades, que se encontram ligadas a quatro outras, dispostas tetraedricamente.

A estrutura porosa da zeólita FAU (Figura 13) compreende supercavidades (cavidades α) de 13 Å de diâmetro, ligadas a quatro outras supercavidades por janelas circulares de cerca de 7,4 Å de diâmetro. Ao contrário das cavidades sodalita (cavidades β) e dos prismas hexagonais de abertura estreita, essas supercavidades são acessíveis a numerosas moléculas orgânicas. A superfície externa dos cristalitos da zeólita é desprezível em relação à superfície dos poros (< 2%), o que faz com que a grande maioria das reações se efetue sobre os centros ácidos das supercavidades, que podem ser consideradas como verdadeiros

nanorreatores; fazendo também com que este tipo de zeólita seja bastante utilizado em adsorção e catálise (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Figura 13 – Estrutura da zeólita tipo faujasita mostrando o processo de polimerização para formação dos canais e cavidades (REYES; FIALLO, 2011 com adaptações).

As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina, suas diferenças residem na relação Si/Al intrareticular (GIANNETO, 1989). Quando a relação se encontra na faixa de 1,0 a 1,5 esta é designada como zeólita X, e da mesma forma para valores mais altos como zeólita Y. Estas zeólitas pertencem ao sistema cúbico, quando hidratadas e na forma sódica apresentam parâmetro de célula unitária que varia entre 25,0 e 24,2 Å, dependendo da razão Si/Al da estrutura cristalina, possuindo 192 tetraedros por célula unitária.

Apesar de isoestruturais, as zeólitas do tipo faujasita (NaX e NaY), se distinguem pela diferença nas propriedades físico-químicas e pelas composições químicas variadas. O número de átomos de alumínio por cela unitária para a zeólita X varia de 77 – 96, e para a zeólita Y de 48 – 76. As fórmulas químicas são comumente representadas por:

As zeólitas do tipo FAU são conhecidas por possuírem alta estabilidade térmica, grandes diâmetro de poros com uma estrutura rígida e por apresentarem elevado teor de sódio (BRECK, 1974; BARRER, 1978). Tem sido extensivamente estudadas devido as suas aplicações em escala industrial em processos de craqueamento catalítico em leitos fluidizados (FCC) de diversos hidrocarbonetos, como na fabricação da gasolina a partir de óleo cru, sendo desta forma utilizada em grandes quantidades, em mais de 95% dos casos, no mercado de catálise; estes materiais zeolíticos também possuem um custo bastante elevado em relação ao preço de outros tipos de zeólitas tais como a zeólita NaA e NaP (CEJKA et al., 2007).

Na grande maioria das vezes, zeólitas sintéticas do tipo faujasita são produzidas a partir de géis de silicato e aluminato de sódio utilizando-se reagentes comerciais de alto grau de pureza como material de partida. Contudo, até onde se tem conhecimento, apenas alguns trabalhos têm focado na síntese de zeólitas do tipo faujasita como a NaX e NaY a partir de matérias-primas naturais. Dentre as pesquisas que tem reportado a síntese de zeólitas do tipo FAU a partir de caulim e metacaulim como fonte de Si e Al, os resultados chegam a ser expressivos (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; LIU et al., 2003; COLINA; LLORENS, 2007; KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009; QIANG et al., 2010).

Por exemplo, Chandrasekhar e Pramada (1999) relataram um estudo sistemático sobre a síntese de zeólita faujasita do tipo NaX a partir de um caulim indiano no qual a influência da temperatura de metacaulinização, variação da razão Si/Al e temperatura de reação foram discutidos. Quantidade calculada de NaOH e silicato de sódio foram adicionados ao metacaulim a fim de se obter um sistema com a seguinte composição molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1,1$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 40$. Envelhecimento em temperatura ambiente por 24 horas e síntese em $\sim 87^\circ\text{C}$ por 15 h favoreceu a formação de zeólita X altamente pura e cristalina com razão Si/Al igual a 1,15. Tentativas para preparar zeólita NaY (relação Si/Al >1.5) a partir deste sistema apenas aumentando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não foram bem sucedidas.

No trabalho de Kim, Zhang e Saito (2003), foi investigado o efeito do processo de ativação da caulinita através de tratamento mecânico e químico na formação das zeólitas A e X. O processo de síntese nesta pesquisa ocorreu como o caulim sendo

submetido primeiramente a moagem em intervalos de 5 a 120 minutos; em seguida, 3,5 g de cada amostra foi reagida com 150 mL de hidróxido de sódio 1,25 M a 60 °C por 24 horas. Através da análise de DRX, observou-se que o difratograma do produto obtido com o caulim moído no tempo de 5 min é idêntico a caulinita de partida; porém, no produto da amostra moída por 15 min zeólita A e X começam a cristalizar, com predomínio da primeira. No entanto, a intensidade dos picos aumenta com o progresso da moagem para a zeólita X. Isto implica que a formação das zeólitas A e X, neste caso, são influenciadas pelo estado de ativação da caulinita, favorecendo a formação de zeólita A para um tempo de moagem de 15 a 60 min (grau de ativação baixo). Ao contrário, quando o tempo de moagem aumenta (grau de ativação alto) é favorecida a formação de zeólita X, devido ao aumento do SiO livre nas partículas moídas e do componente AlO ser mais facilmente dissolvido na solução alcalina durante a reação, tudo isto em função do grau de ativação.

Liu et al. (2003), obtiveram zeólita NaY, através de síntese hidrotérmica, a partir de caulim ativado com hidróxido de sódio a 850 °C por 3 horas utilizando silicato de sódio como fonte adicional de sílica. Em seus estudos eles demonstraram que a temperatura de cristalização e a quantidade de água acrescentada ao sistema reacional desempenham um papel importante na formação da estrutura zeolítica. Os mesmos concluíram que com até 12 horas de envelhecimento do gel de síntese, 97 °C é uma faixa ótima para sintetizar zeólita NaY com boa cristalinidade, e que temperaturas abaixo e acima deste valor favorecem a formação de zeólita 4A (90 °C) e NaP (140 °C) respectivamente. Os resultados também demonstram que a quantidade de água utilizada para se obter zeólita faujasita bem cristalizada se encontra em torno de 40 a 60 mL, valores acima e baixo desta faixa de volume direcionam para a formação de produto amorfo. Isto revela que muita água ou pouca água pode inibir a perfeita formação de zeólita faujasita (NaY) a partir de caulim.

Praticamente as mesmas conclusões relacionadas a temperatura de síntese e ao teor de água foram relatadas no trabalho de Qiang et al. (2010), que reportam que, um aumento na quantidade de água pode diluir a solução, reduzindo assim a taxa de nucleação a partir de um número menor de colisões entre as espécies primárias, resultando então em uma diminuição na cristalinidade da fase zeolítica. Eles

sintetizaram hidrotermicamente zeólita NaY a partir de uma mistura reacional consistindo de metacaulim (720 °C / 4h), solução de silicato de sódio, utilizando a adição de sementes a partir de uma solução mãe, onde as variáveis de síntese consideradas ótimas foram: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,0 - 7,0$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,37 - 0,40$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 16 - 20$, envelhecimento do gel reacional a 54 °C por 1 h, cristalização a 100 °C durante 28 h.

Atta, Ajayi e Adefila (2007), sintetizaram zeólita faujasita transformando um caulim nigeriano em metacaulim a 600 °C, submetendo-o em seguida a lixiviação estrutural da alumina com ácido sulfúrico para alcançar a razão molar sílica-alumina (3 - 4 mol) requerida para este tipo de zeólita. O metacaulim desaluminizado foi misturado a uma solução de hidróxido de sódio; o gel então formado foi submetido a envelhecimento a temperatura ambiente por três dias sendo em seguida aquecido em autoclave na temperatura de 100 °C por um período de 24 horas. A análise por difração de raios X revelou a formação de fases cristalinas do tipo faujasita, constituídas em média por 34% de zeólita X e 23% de zeólita Y; 20% de uma fase amorfa também foi encontrada no produto formado.

Lapides e Heller-Kallai (2007) reagiram hidrotermicamente diferentes metacaulins, obtidos através de calcinação a 900 °C / 2 horas, com NaOH e sílica coloidal. A síntese ocorreu em tubos de polipropileno de 50 mL que foram aquecidos a 93 °C em diferentes períodos de indução (26, 72 e 120 horas). As principais fases formadas foram zeólita A e X, em proporções diferentes, associado a quantidades menores de Zeólita P e em apenas um caso apareceu hidroxisodalita. Uma cristalização rápida (26 horas) favoreceu a formação de zeólita A; porém, isto não ocorreu para a zeólita X que cristalizou a partir de 72 horas; indicando neste caso, que a proporção de zeólita X para A no produto de síntese, depende assim, pelo menos em parte, da duração do período de indução (tempo de cristalização). Ríos, Williams e Fullen (2009) relataram resultados semelhantes investigando a nucleação e o crescimento de zeólita Linde Type A (LTA) sintetizada a partir de caulinita utilizando duas rotas diferentes de ativação. A análise por DRX mostrou a ocorrência de uma mistura de diferentes fases zeolíticas, obtidas após a ativação alcalina da caulinita com a adição de uma fonte externa de SiO_2 durante 72 horas.

Os produtos de síntese incluíram zeólita A (LTA), X e P, com co-cristalização de traços de outras fases zeolíticas tais como sodalita e cancrenita.

2.2.7 Utilização de zeólitas na área ambiental

Segundo Ríos, Williams e Roberts (2008), as zeólitas têm encontrado diversas aplicações na mitigação de problemas ambientais. Nesta área, o uso de materiais zeolíticos se acha particularmente concentrado na purificação e limpeza de águas residuárias. O aumento do interesse das pesquisas neste campo está relacionado principalmente às propriedades que estes materiais possuem que os tornam excelentes adsorventes que podem reter ou trocar diversos componentes poluentes em função do seu arranjo estrutural.

No tratamento de efluentes líquidos nucleares, o uso de zeólitas se torna atrativo por diversos motivos; além de algumas zeólitas terem uma forte afinidade por certos cátions radioativos, elas são compatíveis com o método preferido de armazenamento e eliminação de resíduos sólidos contaminados com um nível médio de radioatividade. As zeólitas usadas neste processo podem ser imediatamente incorporadas em uma matriz de cimento antes do encapsulamento em tambores de aço inoxidável (DYER, 1988).

De acordo com Smart e Moore (2005), zeólitas foram muito utilizadas nas operações de limpeza das usinas em Chernobyl e em Three Mile Island (EUA) após a ocorrência de acidentes nucleares. Na primeira, Clinoptilolita, uma zeólita de ocorrência natural que sequestra cézio, foi usada para remover ^{137}Cs a partir de resíduos radioativos, trocando os seus iões Na^+ por cátions Cs^+ . Na segunda, uma zeólita comercial IonsivTM IE-96 e A-51 produzida pela Union Carbide Company (Linde Division) foi muito eficiente na remoção de níveis elevados de isótopos de cézio da água produzida pelo reator em consequência do acidente.

Além das aplicações na indústria nuclear que ilustram claramente as vantagens que as zeólitas podem ter quando usadas de forma seletiva em função da sua capacidade de troca iônica em tratamento de águas radioativas, a remoção de

substâncias tóxicas de efluentes líquidos aplicando materiais zeolíticos vem recebendo atenção de diversos grupos de pesquisa apresentando resultados satisfatórios, dentre os quais destacamos os trabalhos de Saltali, Sari e Aydin (2007) e Lei e Liezhang (2008) na remoção de amônia, Cincotti et al. (2001) e Wingenfelder et al. (2008) para retirada de metais pesados, e de Schuth et al. (2004) e Altare et al. (2007) na eliminação de compostos orgânicos.

Entre os compostos orgânicos, os corantes são uma importante classe de poluentes que podem causar efeitos tóxicos para populações microbianas assim como também ser cancerígenos para animais mamíferos. Os mesmos podem ser identificados pelo olho humano, e atualmente, uma combinação de tratamentos, entre eles a adsorção física, está se tornando mais amplamente utilizada para a redução da concentração dos mesmos em águas residuárias (GUPTA; SUHAS, 2009; RAFATULLAHA et al., 2010).

Desta forma, adsorventes não convencionais e de baixo custo, como por exemplo, as zeólitas, vêm sendo utilizados como uma alternativa ao carvão ativo para a remoção de corantes de soluções aquosas em virtude deste último, possuir algumas desvantagens, como por exemplo: a difícil regeneração, a inflamabilidade, o preço relativamente alto, além do que, o mesmo pode apresentar impurezas minerais e grupos funcionais contendo oxigênio que o deixam fracamente hidrofílico, resultando em baixa afinidade para a adsorção de corantes catiônicos ou aniônicos (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; TSAI; HSIEN; HSU, 2009; FUNGARO; BRUNO, 2009; RAFATULLAHA et al., 2010).

Nos últimos anos, zeólitas comerciais têm sido cada vez mais estudadas no processo de adsorção de líquidos poluentes presentes em águas residuárias. Porém poucos trabalhos têm se concentrado na adsorção de corantes catiônicos por zeólitas sintetizadas (WANG; LI; CHU, 2006; TSAI; HSIEN; HSU, 2009).

Segundo Fungaro, Izidoro e Bruno (2009), o composto catiônico, mais utilizado em testes de adsorção por ser considerado modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa é o azul de metileno (AM). O mesmo é

um típico corante básico que além de ser usado, com propósitos medicinais e na indústria têxtil; possui aplicações em diferentes áreas, como em biologia e química.

Porém, é comprovado que o azul de metileno produz efeitos perigosos no corpo humano, tais como hipertensão, dor no toráx, confusão mental, manchas na pele, tontura, dor de cabeça e anemia. Desta forma, pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de diminuir o impacto causado por este corante em corpos líquidos, procurando-se assim alternativas para removê-lo de efluentes de águas residuárias aplicando ao mesmo o processo de adsorção utilizando como adsorvente materiais zeolíticos (JAMIL et al., 2011).

Dentre os trabalhos desenvolvidos nesta linha de ação destacamos o de Woolard, Strong e Erasmus (2002), que converteram cinzas volantes em produtos zeolíticos pelo tratamento hidrotérmico destas com uma base. O material obtido apresentou uma área superficial e uma capacidade de troca catiônica superior a da cinza bruta, mostrando também uma maior afinidade em relação ao material de partida em adsorver corantes catiônicos. No entanto, este acréscimo na capacidade de sorção foi obtido simplesmente pelo resultado do aumento na área superficial externa ao invés de uma interação mais específica.

A capacidade de diferentes tipos de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de azul de metileno em soluções aquosas também foi investigada por Fungaro, Izidoro e Almeida (2005). Os experimentos foram realizados em processo descontínuo onde 1,0 g de zeólita foi adicionada a 100 mL de solução do corante na faixa de 1,6 a 32 mg/L permanecendo em contato por 2 horas sendo a concentração no equilíbrio determinada por espectrofotometria ($\lambda = 650 \text{ nm}$). Os autores concluíram que o produto sintetizado, constituído principalmente zeólita NaP e hidroxisodalita, apresentou uma capacidade máxima de adsorção de $3,99 \text{ mg g}^{-1}$ de corante, observando-se uma maior eficiência para o material zeolítico com menor relação Si/Al.

Wang, Li e Xu (2006), estudaram a adsorção de corantes básicos, incluindo o azul de metileno, a partir de soluções aquosas sobre zeólita sintetizada do tipo MCM-22. Os resultados mostraram que a cinética e as isotermas de adsorção podem ser bem

descritas pelos modelos de pseudo-segunda ordem, Langmuir e Freundlich. Os autores também concluíram que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico e que a MCM-22 é um adsorvente efetivo na remoção de corantes básicos.

O comportamento da adsorção de azul de metileno por zeólita NaY e por TiO_2 incorporado em NaY também foi estudada por Zendehtel, Kalateh e Alikhani (2011). O efeito do tempo (0 – 30 h), temperatura (20 – 40 °C) e pH (1 – 11) sobre a concentração inicial (20 – 80 mg/L) de azul de metileno (AM) foram investigados. Uma quantidade de 0,2 g de zeólita seca e de compósito TiO_2 /zeólita foram imersos em solução suficiente de azul de metileno. A quantidade de AM adsorvida foi medida espectrofotometricamente ($\lambda = 661,6 \text{ nm}$) e determinados por espectroscopia UV-Vis. Os valores levantados nos ensaios de adsorção foram estudados e ajustados através das equações de Langmuir e Freundlich, apresentando dados de isotermas de adsorção em monocamada, onde o modelo de Langmuir parece ser mais aplicável. Os resultados mostraram que com o aumento da temperatura, a eficiência de remoção da zeólita NaY e TiO_2 /NaY também aumenta, e para as outras condições, o tempo em 8 horas, pH básico e altas concentrações iniciais do corante também foram consideradas ótimas. Além disso, vale salientar que, quase 80% da quantidade total de corante em contacto com a zeólita e 76% em contato com o compósito, foram adsorvidos no primeiro período de tempo (30 min) sendo que em seguida, a taxa de adsorção permaneceu praticamente constante.

A melhor condição, assim como também o comportamento da adsorção com azul de metileno (AM) de dois tipos de zeólitas (zeólita A e X) preparadas a partir de caulim egípcio foram demonstradas nos estudos de Jamil et al. (2011). O método em batelada foi empregado utilizando-se soluções sintéticas de AM em concentrações na faixa de 2 a 25 mg/L a temperatura e pH constantes (25 °C e 7,5) respectivamente. Os modelos de isotermas investigadas no estudo mostraram que as relações de adsorção de AM em ambas as zeólitas correspondem às equações de Langmuir e Freundlich. Zeólita X e A demonstraram uma maior capacidade de adsorção para uma concentração de 10 mg/L de azul de metileno num tempo de equilíbrio de 60 e 75 minutos para zeólita X e zeólita A, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A referente pesquisa foi realizada basicamente envolvendo duas etapas. Na primeira foi utilizado um rejeito de caulim (RC), sem ativação térmica, como fonte de silício e alumínio para obtenção do gel reacional. Os experimentos foram realizados mantendo-se o teor de sódio, a temperatura e o tempo de reação constantes; nesta fase procurou-se variar apenas a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura reacional utilizando-se metassilicato de sódio como fonte de sílica adicional.

Na etapa posterior foi empregado na produção dos géis de síntese, metacaulinita (MRC) obtida do rejeito de caulim. Os ensaios tiveram como objetivo, além de se verificar a relação silício e alumínio, observar também outras variáveis que influenciam no processo de obtenção de zeólitas, tais como: tempo e temperatura de cristalização, e o teor de sódio na composição molar da mistura reacional.

Nos experimentos o gel reacional não foi submetido à ação de envelhecimento antes do procedimento de síntese; assim como também, procurou-se realizar o processo de cristalização dos materiais zeolíticos sem agitação do sistema reacional. Estes parâmetros não foram avaliados, a fim de que se pudesse produzir zeólitas dentro das mínimas condições possíveis.

3.2 MATERIAIS DE PARTIDA

No processo de síntese dos materiais zeolíticos utilizaram-se matérias-primas que podem ser classificadas segundo a sua origem de duas formas: as de procedências naturais, neste caso o rejeito de caulim e o metacaulim obtido deste; e as consideradas de origens sintética, aqui representadas pelos reagentes químicos, os quais foram produtos comerciais de grau analítico. O rejeito de caulim fonte de silício e alumínio usada como material de partida foi gerado e coletado após

operação de centrifugação ocorrida durante o processo de beneficiamento do caulim “*in natura*” proveniente de jazidas localizadas na região do Rio Capim – PA, sendo o mesmo realizado por uma indústria de mineração que produz caulim para cobertura de papel, cuja planta industrial encontra-se instalada no estado do Pará. A outra fonte de Si e Al, utilizada nos experimentos desta tese, foi metacaulinita obtida de rejeito de caulim a partir da calcinação deste a 700 °C por 2 horas em forno mufla (QUIMIS – modelo Q318S) com resistência de fio de Kanthal ± 7 °C. Os reagentes analíticos empregados foram: metasilicato de sódio pentahidratado, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, produzido pela Casa da Química Indústria e Comércio Ltda que foi utilizado como fonte secundária de silício; solução de hidróxido de sódio, NaOH 6 M, fabricada por Haloquímica Indústria e Comércio Ltda, usado como agente mineralizador e como fonte de metal alcalino adicionado ao processo; e como solvente utilizou-se água destilada, H_2O , purificada pelo método padrão.

3.2.1 Preparação do material zeolítico

O material zeolítico foi obtido através de síntese hidrotérmica convencional realizada em autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente por um vaso de PTFE (politetrafluoretileno = Teflon) com um volume útil de 47,4 mL, projetada especificamente para este fim, sendo construída em estrutura consistindo basicamente de um nippo e dois cap's rosqueáveis, sendo um fixo colocado na extremidade inferior do nippo e outro móvel que funciona como tampa (Figura 14).

Figura 14 – Autoclave em aço inoxidável com revestimento interno de teflon projetada para realização do processo de síntese.

Com as autoclaves hermeticamente fechadas, estas foram levadas a uma estufa com circulação e renovação de ar (TCNAL – modelo TE-394/2 – controle eletrônico de temperatura), mantidas em repouso, a temperaturas e tempos estabelecidos previamente. Após o processo de síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em banho de água corrente até temperatura ambiente; os produtos formados foram lavados com água destilada através de filtração utilizando papel de filtro quantitativo (Whatman nº 2) a fim de reduzir o pH para valores entre 7,0 – 8,0 sendo este controlado através de papel indicador universal (Merck) para evitar excesso de alcalinidade. Finalmente os materiais filtrados foram submetidos à secagem em estufa a 90 °C por 24 horas, e as amostras secas foram pesadas em balança semi-analítica e acondicionadas em sacos plásticos para posterior caracterização.

O gel de síntese foi preparado adicionando-se uma quantidade fixa de rejeito de caulim (2,529 g) ou metaculim (2,176 g), metasilicato de sódio e solução de hidróxido de sódio diretamente na autoclave a um volume total de água de aproximadamente 40 mL, em bateladas calculadas de forma estequiométrica; em seguida, procurando-se efetuar a mistura destes componentes a fim de se alcançar uma melhor homogeneização do gel reacional. Nas Tabelas 5 e 6 a seguir podem ser encontrados os valores das quantidades dos materiais de partida e dos reagentes que fazem parte da composição molar do gel utilizado para síntese dos materiais zeolíticos na primeira e segunda etapa desta pesquisa pesados em balança semi-analítica (TECNAL/B-TEC-210A) e medidos através de pipeta graduada.

Tabela 5 – Composição molar do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização utilizado na primeira etapa da pesquisa para uma massa de rejeito de caulim de 2,529 g.

Ensaio	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O.SiO ₂ .5H ₂ O (g)	NaOH 6M (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
01	3,5	3,0	3,117	5,88	115	20
02	4,0	3,0	4,157	3,92	115	20
03	4,5	3,0	5,196	1,96	115	20
04	4,8	3,0	5,819	0,78	115	20
05	5,0	3,0	6,235	- - -	115	20

Tabela 6 – Composição molar do gel de síntese, quantidades de reagentes e condições de cristalização utilizado na segunda etapa da pesquisa para uma massa de 2,176 g de metacaulim obtido de rejeito de caulim.

Ensaio	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O.SiO ₂ .5H ₂ O (g)	NaOH 6M (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
<i>Influência da relação SiO₂/Al₂O₃</i>						
06	3,0	4,0	2,078	9,80	90	20
07	4,0	4,0	4,157	6,54	90	20
08	5,0	4,0	6,235	3,27	90	20
09	6,0	4,0	8,314	- - -	90	20
<i>Influência da temperatura</i>						
10	3,0	4,0	2,078	9,80	95	20
11	3,0	4,0	2,078	9,80	100	20
12	3,0	4,0	2,078	9,80	115	20
13	4,0	4,0	4,157	6,54	95	20
14	4,0	4,0	4,157	6,54	100	20
15	4,0	4,0	4,157	6,54	115	20
<i>Influência da relação Na₂O/Al₂O₃</i>						
16	3,0	1,0	2,078	- - -	90	20
17	3,0	2,0	2,078	3,27	90	20
18	3,0	3,0	2,078	6,54	90	20
19	3,0	5,0	2,078	13,02	90	20
20	3,0	6,0	2,078	16,34	90	20
21	3,0	7,0	2,078	19,61	90	20
22	3,0	8,0	2,078	22,88	90	20
23	3,0	9,0	2,078	26,14	90	20
24	3,0	10,0	2,078	29,41	90	20
25	4,0	2,0	4,157	- - -	90	20
26	4,0	3,0	4,157	3,27	90	20
27	4,0	5,0	4,157	9,80	90	20
28	4,0	6,0	4,157	13,07	90	20
29	4,0	7,0	4,157	16,34	90	20
30	4,0	8,0	4,157	19,61	90	20
31	4,0	9,0	4,157	22,88	90	20
32	4,0	10,0	4,157	26,14	90	20
<i>Influência do tempo</i>						
33	3,0	4,0	2,078	9,80	90	6
34	3,0	4,0	2,078	9,80	90	24
35	3,0	4,0	2,078	9,80	90	48
36	3,0	7,0	2,078	19,61	90	16
37	3,0	7,0	2,078	19,61	90	24
38	3,0	7,0	2,078	19,61	90	48
39	3,0	7,0	2,078	19,61	90	72
40	4,0	4,0	4,157	6,54	90	6
41	4,0	4,0	4,157	6,54	90	24
42	4,0	4,0	4,157	6,54	90	48
43	4,0	6,0	4,157	13,07	90	16
44	4,0	6,0	4,157	13,07	90	24
45	4,0	6,0	4,157	13,07	90	48

A metodologia adotada na realização dos ensaios de síntese para obtenção dos produtos zeolíticos encontra-se representada de forma esquemática em seus principais estágios na Figura 15 a seguir:

Figura 15 – Esquema resumindo as principais etapas empregadas para obtenção dos produtos zeolíticos, mostrando parte da metodologia utilizada nesta tese.

3.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Foram realizados experimentos de adsorção com azul de metileno (AM) nos materiais zeolíticos obtidos nas diversas fases da pesquisa. Os estudos obedeceram a metodologia descrita na literatura tomando-se como base o trabalho de Fungaro, Izidoro e Almeida (2005), porém com modificações efetuadas por Hildebrando et al. (2010).

A partir de uma solução estoque do AM de concentração 500 mg.L^{-1} , foram preparadas por diluição, soluções do corante de 10, 30, 50, 70 e 100 mg.L^{-1} . Em cada caso, 100 mg de material zeolítico foi adicionado a 10 mL de solução de azul de metileno em um tubo de ensaio. As amostras, em duplicata, permaneceram por 24 horas a fim de confirmar que o equilíbrio havia sido alcançado; após este período o sobrenadante foi separado e a concentração final desta solução foi determinada por espectroscopia UV-Vis. A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de material zeolítico, $q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ e a eficiência de remoção do corante, $E \text{ (%)}$, foram calculadas conforme as equações:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad 1)$$

$$E = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad 2)$$

onde $V \text{ (L)}$ é o volume da solução do corante, C_i e $C_e \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$ é a concentração inicial e no equilíbrio da solução de corante respectivamente, e $M \text{ (g)}$ é a massa de material zeolítico.

As isotermas de adsorção de azul de metileno para as amostras ensaiadas foram obtidas utilizando-se as equações de Langmuir e Freundlich, estes modelos foram escolhidos por serem os mais usados para descrever os processos de adsorção em tratamento de águas e efluentes líquidos (FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005; SOHRABNEZHAD; POURAHMAD, 2010).

O modelo de Langmuir considera a hipótese que a superfície do material adsorvente é assumida como sendo homogênea e a adsorção é limitada a formação de uma monocamada. Através da aplicação deste, nos é dada uma ideia acerca da capacidade de adsorção máxima do material. Já os adsorventes que seguem a equação da isoterma de Freundlich assumem a hipótese de que possuem superfícies heterogêneas composta por sítios com diferentes potenciais de adsorção, onde cada sítio deve adsorver uma molécula (IGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2007).

As constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinadas, respectivamente, por regressão linear das equações 3 e 4 listadas abaixo;

$$C_e/q_e = (1/Q_0b) + C_e/Q_0 \quad 3)$$

$$\log q_e = \log k_f + (1/n)\log C_e \quad 4)$$

onde Q_0 é a constante relacionada com a área ocupada na monocamada refletindo assim a capacidade de adsorção máxima (mg/g) a qual possui grande significância para avaliar o material adsorvente, b está relacionada com a energia de adsorção (L/mg), k_f representa a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg/g), e $1/n$ mensura a heterogeneidade da superfície (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2006; SOHRABNEZHAD; POURAHMAD, 2010).

As características essenciais da isoterma de Langmuir também pode ser descrita por um fator de separação adimensional R_L que é definido pela seguinte equação,

$$R_L = 1/(1 + bC_i) \quad 5)$$

O valor de R_L indica a natureza do processo de adsorção como sendo: $R_L > 1$ desfavorável, $R_L = 1$ linear, $R_L < 1$ favorável, $R_L = 0$ irreversível.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Cada técnica de caracterização tipicamente analisa apenas um aspecto particular do material; sendo, portanto necessário uma combinação de métodos para se obter uma descrição mais completa dos mesmos. As análises realizadas no desenvolvimento desta pesquisa foram feitas em laboratórios dos Departamentos, Centros de Pesquisa e Institutos da Universidade de São Paulo (USP) e da Universidade Federal do Pará (UFPA). A seguir efetuaremos uma abordagem mais específica a respeito de cada técnica mencionando os principais parâmetros operacionais dos equipamentos utilizados nas análises.

3.4.1 Análise química

A composição química do rejeito de caulim foi verificada através de fluorescência de raios X (FRX) em espectrômetro Axios-Minerals da PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) com máximo nível de potência 2,4 KW e amostra no modo de pastilha fundida (1,0 g de amostra para 8,0 g de metaborato de lítio), utilizando o programa IQ+, também da PANalytical.

3.4.2 Análise de difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em dois equipamentos: o primeiro deles foi um difratômetro Philips modelo X'PERT MPD com uma fonte de cobre (radiação $K_{\alpha 1} = 1,540598 \text{ \AA}$), varredura de 1° a 90° em 2θ , tamanho do passo de $0,02^\circ \ 2\theta$, com tempo de acumulação por passo de 1,0 s, tensão de 40 kV e corrente de 35 mA; o segundo equipamento trata-se de um difratômetro Siemens, com radiação CuK_{α} , ângulo 2θ variando de 3° a 65° com passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s. Para identificação das fases presentes, a aquisição e o tratamento dos dados foram realizados com o auxílio dos softwares *X Pert Data Collector* e *X Pert High Score*, ambos da PANalytical, consultando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

3.4.3 Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG)

ATD e TG foram realizadas em equipamento modelo PL Thermal Sciences, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500, da *Stanton Redcroft Ltda*, com forno cilindro vertical, conversor digital acoplado a um microcomputador, termopar constituído de uma liga de Pt-Rh, utilizando cadinho de alumina com cerca de 10 mg de amostra, com varredura na faixa de temperatura ambiente até 1050 °C, e velocidade de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para observar a morfologia e o tamanho dos cristais foi utilizado um MEV da marca Philips, modelo XL30. As amostras foram preparadas utilizando-se uma fita condutora de carbono do tipo dupla face sendo previamente metalizadas com uma fina película de ouro em equipamento “sputter coater” da marca BALZERS, modelo SCD 050; as imagens foram obtidas por meio de detector de elétrons secundários, e efetuada microanálise por meio de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

3.4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) das amostras foram realizadas em um equipamento Thermo-Nicolet Magna 560 com varredura no comprimento de onda na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ (infravermelho médio) e resolução 4 cm⁻¹ utilizando célula de reflectância difusa.

3.4.6 Análise de área específica pelo método B.E.T

O levantamento dos cálculos de área específica foi realizado utilizando-se o método BET multiponto, a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K na faixa de pressões de vapor entre 0,01 a 0,99. Para isto utilizou-se um equipamento da marca Micromeritics modelo ASAP 2010.

3.4.7 Espectroscopia ultravioleta – visível (UV-Vis)

A concentração final da solução de azul de metileno utilizada nos ensaios de adsorção foi determinada utilizando-se espectrofotômetro da marca Biospectro (SP-220) na faixa do ultravioleta-visível entre 200 e 800 nm, no comprimento de onda correspondendo a absorbância máxima, $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$.

Através da Tabela 7, apresenta-se um resumo das técnicas analíticas utilizadas para efetuar a caracterização do material de partida, dos produtos de síntese, e na realização dos ensaios de adsorção; correlacionando as análises com os equipamentos, indicando as suas respectivas localizações.

Tabela 7 – Técnicas analíticas aplicadas para caracterização dos materiais indicando os instrumentos utilizados e os locais onde se encontram instalados.

Técnica	Equipamento	Local de Instalação
FRX	Espectrômetro PANalytical	Lab. de Caracterização Mineralógica/IG/UFGA
DRX	Difratômetro Philips	Lab. MP Particul. e Sólidos não Metálicos/PMT/USP
	Difratômetro Siemens	Lab. de Mineralogia/IGc/USP
ATD/TG	Termobalança	Lab. de Caracterização Mineralógica/IG/UFGA
MEV/EDS	Microscópio Philips	Lab. de Microscopia e de Força Atômica/PMT/USP
FTIR	Espectrômetro Thermo-Nicolet	Lab. de Processos Cerâmicos/PMT/USP
UV-Vis	Espectrofotômetro Biospectro	Lab. de Análises Química de Materiais/FEQ/UFGA
BET	Micromeritics ASAP 2010	Lab. MP Particul. e Sólidos não Metálicos/PMT/USP

IG – Instituto de Geociências da UFGA; IGc – Instituto de Geociências da USP; PMT – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; FEQ – Faculdade de Engenharia Química.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Análise química

Através da composição química na forma de óxidos visualizada na Tabela 8 observamos que os teores de alumina, sílica e de perda ao fogo determinados para o rejeito de caulim encontram-se muito próximos ao da caulinita teórica, sendo então esta matéria-prima, a fonte predominante e necessária de silício e alumínio para a produção de material zeolítico. Contudo, vale a pena salientar que, além da sílica proveniente da caulinita, no teor total de SiO_2 se acha também presente sílica oriunda do quartzo, porém em pequena quantidade como será demonstrado pela difração de raios X.

Tabela 8 – Composição química do rejeito de caulim e da caulinita teórica em percentagem de óxidos.

% óxidos	Rejeito de Caulim	Caulinita Teórica
SiO_2	46,71	46,54
Al_2O_3	37,99	39,50
Fe_2O_3	0,53	---
TiO_2	0,27	---
CaO	0,02	---
MgO	---	---
Na_2O	0,23	---
K_2O	0,07	---
PF	13,98	13,96

Outros componentes encontrados no rejeito são o ferro e o titânio, porém os valores em óxidos apresentados pelo rejeito estão abaixo dos teores médios encontrados em caulins da região (SOUZA SANTOS, 1992; CARNEIRO et al., 2003), isto se deve ao fato do material já ter sido processado e passado por operações que eliminam estes elementos como a separação magnética. A presença de impurezas nos materiais de partida tais como as mencionadas anteriormente, principalmente substâncias à base de ferro, podem causar perturbações durante as reações de

síntese. Estas tendem a permanecer insolúveis no decorrer da etapa de cristalização, causando assim a precipitação de espécies indesejadas, como silicatos insolúveis, interferindo desta forma no processo de zeolitização.

4.1.2 Análise térmica

A curva de análise térmica diferencial referente ao rejeito de caulim, Figura 16, mostra a presença de duas bandas endotérmicas: a primeira, levemente suave, iniciando por volta de 40 °C chegando próximo a 320 °C, referente à perda de água de umidade ou água entre as camadas estruturais (água adsorvida); a segunda, bastante intensa e aguda, ocorrendo na faixa entre 400 °C e 690 °C com seu máximo a 555 °C, que corresponde à perda de água por desidroxilação, muito característico do argilomineral caulinita. Observa-se também um pico exotérmico começando em torno de 970 °C, caracterizando assim a nucleação de mulita ou a formação do espinélio alumínio-silício (GRIM, 1968).

Figura 16 – Curva de análise térmica diferencial (ATD/DTA) e gravimétrica (TG) do Rejeito de Caulim.

A Figura 16 revela através da análise termogravimétrica as modificações de peso que ocorrem na amostra em função da elevação da temperatura. Nota-se primeiramente, que a perda de massa referente à mesma, ocorre praticamente em duas etapas. A primeira, com um máximo por volta de 110°C , é atribuída à perda de umidade e/ou água adsorvida, ficando em torno de 1,3%. Na segunda etapa, a perda de massa, próximo de 13,2%, ocorre de forma mais significativa, e se dá pela desidroxilação da caulinita; desta forma, temos uma perda de massa total da amostra de aproximadamente 14,5%.

4.1.3 Análise mineralógica

A Figura 17 indica a partir da análise mineralógica efetuada no rejeito de caulim realizada por difração de raios X (DRX) que este é constituído principalmente do argilomineral caulinita comprovado pela presença dos picos principais em $2\theta = 12,45^{\circ}$ (7,11 Å); $20,42^{\circ}$ (4,35 Å); $24,96^{\circ}$ (3,57 Å) e $38,48^{\circ}$ (2,34 Å) conforme ficha PDF 29-1488 do ICDD corroborando assim com as análises química e térmica discutidas anteriormente. Verifica-se também através da Figura 17a, pequena presença de minerais na amostra, considerados aqui como secundários, tais como o quartzo com picos de difração em $2\theta = 26,72^{\circ}$ (3,33 Å) e $60,21^{\circ}$ (1,54 Å) e o anatásio com $2\theta = 25,37^{\circ}$ (3,52 Å) cujos picos encontram-se de acordo com os das fichas PDF 79-1906 e 21-1272 do ICDD, respectivamente.

Estes resultados apresentam-se concordantes com as fases mineralógicas encontradas por Maia et al. (2007) e Da Paz, Angélica e Neves (2010) que utilizaram rejeito de caulim, proveniente da região do Rio Capim no estado do Pará, como fonte de silício e alumínio para sintetizar hidroxisodalita e zeólita A, respectivamente. Os autores também detectaram em seus ensaios, uma pequena presença de mica moscovita; a qual não foi possível se verificar nesta análise, apesar de se observar uma leve reflexão em torno de $2\theta = 8,91^{\circ}$ característico deste argilomineral, porém a mesma acaba se confundindo com a linha de *background*.

Figura 17 – Curvas de difração de raios X: (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas. K = caulinita; Q = quartzo; A = anatásio.

Com relação ao processo de calcinação, observa-se através da curva da Figura 17b, uma perda de cristalinidade do rejeito de caulim por meio do desaparecimento de reflexões fortes e agudas de caulinita acompanhado pelo surgimento de uma banda larga caracterizada pela elevação do *background* na região entre 15° e 30° com um máximo em torno de 25° em 2 θ , indicando assim, conforme Klopogge et al. (2002), a existência de material amorfo contendo principalmente sílica; sugerindo desta forma que, o procedimento de matacaulinização a 700 °C por 2 horas, se realiza de maneira eficiente dentro das condições de tempo e temperatura estabelecidas, corroborado pelo ensaio de ATD, que indicava que as reações de desidroxilação ocorreriam na faixa ente 400 a 690 °C.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS

Através das imagens de MEV da Figura 18, observa-se que o rejeito de caulim é constituído predominantemente por partículas aglomeradas com empilhamento tipo “booklets” (Figura 18a), com cristais apresentando morfologia peseudo-hexagonal (Figura 18b), que são característicos da caulinita conforme descrito na literatura (SOUZA SANTOS, 1989); enquanto que no rejeito calcinado (metacaulinita) o empilhamento é alterado através da diminuição de folhas empacotadas ao longo do eixo c, mantendo-se, porém a forma (Figura 18c-d).

Figura 18 – Imagens de MEV: (a) e (b) rejeito de caulim; (c) e (d) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.

De acordo com a microanálise feita por Sistema de Energia Dispersiva - EDS (Figura 19b) verificou-se que a amostra apresenta de uma forma qualitativa, pela elevada intensidade do sinal, os elementos silício, alumínio e oxigênio, como constituintes

principais em sua composição; titânio, ferro e sódio, com baixa intensidade de sinal, aparecem como elementos secundários, confirmando desta maneira a análise química realizada por FRX.

Figura 19 – Análise por sistema de energia dispersiva (EDS) dos elementos constituintes do rejeito de caulim.

4.1.5 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS)

A natureza das espécies presentes na amostra do rejeito de caulim encontra-se indicada no espectro de absorção no infravermelho na Figura 20a e ressaltou essencialmente a presença de caulinita no material de partida, pois no espectro aparecem três bandas de estiramento do grupo OH em 3697, 3653 e 3621 cm^{-1} que são vibrações em posições características para este tipo de argilomineral (VAN OLPHEN; FRIPIAT, 1979).

Uma banda larga com vários desdobramentos, que se estende entre 1103 e 1008 cm^{-1} , refere-se ao modo de deformação da ligação Si-O tanto da caulinita como do quartzo. Uma banda de deformação de amplitude média em torno de 915 cm^{-1} corresponde à ligação Al-OH da caulinita, assim como também as bandas desdobradas entre 794 e 726 cm^{-1} e outras intensas entre 550 e 400 cm^{-1} , são atribuídas à ligação Si-O-Al desta fase mineral (GOMES, 1986; VAN DER MAREL; BENTELSPACHER, 1976).

Figura 20 – Espectros de DRIFTS das amostras (a) rejeito de caulim; (b) rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas.

A ausência das bandas de vibrações na região entre 3600 – 3700 cm^{-1} no espectro do rejeito de caulim calcinado (Figura 20b) e o desaparecimento da banda em 915 cm^{-1} está relacionada à conversão da caulinita em metacaulinita em virtude da perda dos grupos OH da rede cristalina (CUADROS; DUDEK, 2006). De acordo com Kakali et al. (2001), o surgimento de uma banda próximo de 800 cm^{-1} e a ausência da banda em torno de 536 cm^{-1} está associado a mudança de coordenação do alumínio passando de Al^{+3} (octaédrico) para Al^{+4} (tetraédrico) predominante na metacaulinita.

Desta forma, as análises efetuadas através dos espectros de infravermelho confirmam a conversão do rejeito de caulim em metacaulim através das mudanças

ocorridas no material de partida. O número de onda das vibrações das amostras submetidas aos ensaios de infravermelho encontradas neste trabalho se encontram similares as análise reportadas por Carneiro et al. (2003) que caracterizou caulins da região do Rio Capim e nos estudos de Maia et al. (2007) e Da Paz, Angélica e Neves (2010) que sintetizaram zeólitas utilizando rejeito de caulim desta mesma região conforme pode ser observado através da Tabela 9.

Tabela 9 – Bandas de absorção no infravermelho para amostras de rejeito de caulim e metacaulim obtido a 700 °C por 2 horas; comparação com outros trabalhos.

Bandas de Absorção no Infravermelho (cm ⁻¹)						
R. Caulim ^a	Metacaulim ^a	Caulim ^b	R. Caulim ^c	Metacaulim ^c	R. Caulim ^d	Metacaulim ^d
3697	---	3706	3695	---	3700	---
3653	---	3653	3651	---	3625	---
3621	---	3621	3619	3420	3612	---
1240	1294	---	1620	1620	---	---
1103	---	1100	1100	1070	1087	1090
1008	---	1001	1000	---	1005	---
915	---	916	910	---	---	---
794	893	800	800	800	795	800
726	714	754	752	---	785	---
---	---	695	693	---	690	---
540	---	---	530	---	---	---
433	443	---	425	425	425	439

^a Este trabalho; ^b Carneiro et al. (2005); ^c Da Paz, Angélica e Neves (2010); ^d Maia et al. (2007).

4.2 ENSAIOS DE ZEOLITIZAÇÃO COM O REJEITO DE CAULIM

Embora observado na revisão da literatura que zeólitas do tipo faujasita são obtidas com maior eficiência a partir de caulim calcinado (CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; LIU et al., 2003; COLINA; LLORENS, 2007; KOVO; HERNANDEZ; HOLMES, 2009; QIANG et al., 2010), foi verificado como primícias da pesquisa se isso não ocorreria com o rejeito do caulim sem ativação térmica.

Desta forma, foram realizados ensaios a 115 °C por um período de indução de 20 horas adicionando-se hidróxido de sódio e uma fonte adicional de sílica ao o rejeito de caulim. O tempo e a temperatura foram estabelecidos a partir da revisão bibliográfica realizada, procurando-se levar em consideração a ação destas variáveis no processo de formação da fase zeolítica aqui desejada. As amostras foram baseadas na seguinte composição molar: $3\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - z\text{H}_2\text{O}$; variando-se y entre 3,5 a 5,0 mol. Os resultados desta etapa do trabalho são discutidos a seguir através das análises de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho.

4.2.1 Difração de raios X

A Figura 21 apresenta as curvas de difração dos produtos obtidos após o processo de síntese. Observa-se nestas a formação de zeólita do tipo NaP através de reflexões em $2\theta = 12,46^\circ$ (7,10 Å); $17,75^\circ$ (4,99 Å); $21,78^\circ$ (4,08 Å); $28,18^\circ$ (3,17 Å) e $33,47^\circ$ (2,68 Å) as quais são concordantes com os picos listados na ficha PDF 71-0962 do ICDD para este tipo de zeólita. O difratograma revela ainda a existência de zeólita do tipo faujasita na amostra sintetizada para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,5 mol evidenciada pela presença de picos de difração com baixa intensidade em torno de $2\theta = 6,25^\circ$ (14,15 Å); $15,57^\circ$ (5,69 Å); $23,52^\circ$ (3,78 Å); e $30,92^\circ$ (2,89 Å).

É importante salientar que a zeólita NaP formada é do tipo cúbica e tetragonal, predominando a primeira nas amostras com relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixas (3,5 e 4,0 mol), e nas relações mais altas a segunda. Isto se justifica, por exemplo, pela observação de que alguns picos simples foram divididos em picos duplos como é o

caso do pico (200) em $2\theta = 17,75^\circ$ que se desmembra para (200) e (002). Este fenômeno, segundo Breck (1974) geralmente se encontra associado quando se passa de um arranjo de mais baixa simetria, aqui neste caso zeólita NaP cúbica, para uma simetria mais alta, formação de zeólita NaP tetragonal; comportamento semelhante foi observado no trabalho de Huo et al. (2012) que sintetizaram sucessivamente amostras de zeólita NaP com duas morfologias diferentes.

Verifica-se ainda através da Figura 21 que nem toda a caulinita e o quartzo encontrados inicialmente no rejeito de caulim foram transformados em material zeolítico; este fato pode ser constatado pela presença de picos destas fases minerais nos difratogramas analisados.

Figura 21 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 115 °C / 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,5; (b) 4,0; (c) 4,5; (d) 4,8; e (e) 5,0 mol. K = caulinita; Q = quartzo; P = zeólita NaP; F = faujasita.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS

Através das imagens de MEV da Figura 22 é possível verificar o progresso das reações de síntese por meio das mudanças morfológicas entre o material de partida e os produtos obtidos a 115 °C / 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, confirmando assim uma certa predominância do material zeolítico conforme descrito nas análises de DRX.

A morfologia dos materiais sintetizados, principalmente as que se referem aos de relação sílica/alumina mais baixas, apresentam-se similar aquela demonstrada por Zubowa et al. (2008) no qual a zeólita NaP é identificada por formas pseudo-esféricas constituídas por pequenas placas, formando policristais com tamanho médio de aproximadamente 7,0 – 9,0 μm ; resultados semelhantes também foram reportados por Rees e Chandrasekhar (1993) que obtiveram zeólita NaP de hábito esferulítico com 10,0 μm de diâmetro sintetizada a partir de caulinita indiana. Para as amostras sintetizadas com uma relação Si/Al mais altas observa-se uma tendência a uma alteração na morfologia contribuindo assim com as análises de DRX que evidenciou uma transformação de zeólita NaP cúbica para zeólita NaP tetragonal.

As imagens também ilustram a coexistência de certa quantidade de caulinita que não reagiu durante o processo; observa-se que a mesma é composta por partículas aglomeradas, em forma de *booklets*, com cristais de morfologia pseudo-hexagonal, característico para o argilomineral conforme relatos da literatura (SOUZA SANTOS, 1989). Cristais com morfologia da Faujasita não foram identificados, muito provavelmente pela quantidade relativamente pequena desta fase zeolítica nos produtos formados conforme mostrado através da intensidade dos picos na difração de raios X (Figura 21).

Figura 22 – Imagens de MEV dos produtos de sintetizados a 115 °C / 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,5; (b) 4,0; (c) 4,5; e (d) 5,0 mol.

A Figura 23b relaciona os elementos identificados por microanálise feita por EDS do produto de síntese utilizando como material de partida o rejeito de caulim. Verifica-se que a amostra apresenta de uma forma qualitativa, pela elevada intensidade do sinal, silício, alumínio e oxigênio, como constituintes principais. Observa-se ainda que o elemento sódio apresenta sinal elevado em relação ao verificado no espectro de EDS do material de partida, comprovando assim a incorporação deste cátion ao produto sintetizado, resultando desta forma em materiais zeolíticos de caráter sódico. Titânio e ferro com baixa intensidade de sinal também foram detectados, estes são provenientes do material de partida, e se apresentam como impurezas no produto final.

Figura 23 – Análise por EDS dos elementos constituintes dos produtos de síntese a partir de rejeito de caulim.

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS)

Através da observação dos espectros vibracionais da Figura 24, pode-se acompanhar as transformações que ocorrem desde o material de partida até os produtos de síntese. Para as amostras sintetizadas, as bandas com um máximo a 3420 e 1646 cm^{-1} são peculiares de vibrações de grupos funcionais do tipo OH e são atribuídas a águas de natureza zeolíticas, comportamento semelhante foi encontrado por Albert et al. (1998) na obtenção de zeólita NaP altamente cristalina.

Segundo Huo et al. (2012), frequências observadas próximo a 1000 cm^{-1} , são atribuídas a estiramento assimétrico das ligações Si–O ou Al–O; assim como também, vibrações a 435 cm^{-1} , estão relacionadas ao modo de deformação destas mesmas ligações. Os picos próximos de 680 e 745 cm^{-1} são atribuídos ao estreitamento simétrico dos tetraedros internos da zeólita NaP, e o pico a 610 cm^{-1} indica a vibração do duplo anel que constitui a estrutura desta fase zeolítica.

Figura 24 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim; e dos produtos sintetizados a 115 °C / 20 horas para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) 3,5 e (c) 5,0 mol.

Assim, estas bandas sugerem que nas amostras produzidas a 115 °C por 20 horas utilizando rejeito de caulim como material de partida (Figura 24b-c) existe a presença de materiais microporosos característicos de zeólita do tipo NaP, pois as mesmas encontram-se bastante próximas àquelas relatadas por Zholobenko et al. (1998), Albert et al. (1998) e Huo et al. (2012) para este tipo de zeólita conforme observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a 115 °C / 20 horas na composição molar de $3\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, utilizando rejeito de caulim como fonte de Si e Al; comparação com outros trabalhos.

Bandas de Absorção no Infravermelho (cm^{-1})			
Produto Zeolítico (Este Trabalho)	Zeólita P ^a	Zeólita P ^b	Zeólita P ^c
3420	3420	---	---
1646	1644	1645	1600 [*]
1240	---	1130	1200 [*]
1100	1084	1100	---
1020	1012	1050	1017
960	984	950	---
793	---	---	---
735	740	740	744
649	661	---	689
609	611	---	610
596	587	---	---
452	454	---	435

^a Albert et al. (1998); ^b Zholobenko et al. (1998); ^c Huo et al. (2012); * valores aproximados observados no espectro porém não informados pelo autor.

Vale à pena ressaltar que bandas de estiramento do grupo OH na região entre 3600 e 3700 cm^{-1} característico de caulinita presentes no rejeito de caulim (Figura 24a) permanecem nos espectros referentes aos produtos de síntese, assim como também outras bandas referentes ao argilomineral, sendo que algumas destas acabam se superpondo as frequências vibracionais observadas para os materiais zeolíticos, confirmando desta forma as análises de DRX e MEV reportadas anteriormente às quais mostram que parte da caulinita não sofre ataque alcalino o suficiente para transformação completa em zeólita persistindo então como impureza no produto final sintetizado (HELLER-KALLAI; LAPIDES, 2007).

4.3 ENSAIOS DE ZEOLITIZAÇÃO COM O REJEITO DE CAULIM CALCINADO

Conforme visto na revisão da literatura, a conversão da caulinita para metacaulinita através do processo de desidroxilação torna então a argila mais reativa, com a reatividade da fase metacaulinita variando com o tratamento térmico, onde a escolha das variáveis tempo e temperatura se torna extremamente importante, o que de certa forma pode afetar no andamento, ou seja, no mecanismo e na cinética das reações de zeolitização (ROCHA; KLINOWSKI, 1990).

Assim, diversos autores têm estudado as condições ideais para obtenção de uma metacaulinita reativa o suficiente para síntese de zeólitas e reportam então, serem as temperaturas na faixa entre 600 e 800 °C as melhores, e as que mais se aplicam a este caso, no sentido de se conseguir um maior sucesso na produção de materiais zeolíticos (AKOLEKAR; CHAFFE; HOWE, 1997; CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 1999; DEMORTIER et al. 1999; XU et al., 1999).

Partindo-se dos resultados obtidos por Maia (2007) que estudou a influência da temperatura e do tempo de calcinação de rejeito de caulim na obtenção de zeólita A, neste trabalho foi utilizado metacaulim produzido a partir de rejeito de caulim amazônico, calcinado a 700 °C por 2 horas. Nestas condições de tempo e temperatura, conforme visto na seção 4.1, o processo de metacaulinização foi eficiente, tornando-se então o material uma fonte propícia a síntese de zeólitas em função da mudança estrutural que o argilomineral sofre deixando-o mais reativo e ao mesmo tempo menos resistente ao ataque de soluções alcalinas conforme relata Heller-Kallai e Lapidés (2007).

Para esta etapa da pesquisa foram considerados os efeitos do tempo de reação e da temperatura de cristalização, assim como também a relação silício/alumínio, e sódio/alumínio na composição molar da mistura reacional. As informações referentes às fases cristalinas presentes nos produtos zeolíticos sintetizados a partir dos estudos das variáveis acima descritas foram obtidas através da técnica de difração de raios X.

4.3.1 Influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na cristalização

Primeiramente, procurou-se investigar a influência da relação entre sílica e alumina na formação dos materiais zeolíticos, pois conforme visto no levantamento bibliográfico é este parâmetro que caracteriza a estrutura cristalina de uma zeólita. Os ensaios foram realizados a temperatura de 90 °C por um tempo de 20 horas com as amostras obedecendo a seguinte composição molar do gel reacional: $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, tomando y valores na faixa de 3,0 a 6,0 mol.

Como pode ser visto através das curvas de difração de raios X da Figura 25, para razões molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixas obteve-se como fase predominante produtos cristalizados com estrutura do tipo faujasita apresentando no padrão difratométrico reflexões intensas em $2\theta = 6,24^\circ$ (14,16 Å); $10,13^\circ$ (8,73 Å); $11,82^\circ$ (7,49 Å); $15,57^\circ$ (5,69 Å); $23,48^\circ$ (3,79 Å); $26,82^\circ$ (3,32 Å) e $31,13^\circ$ (2,87 Å) demonstrando semelhança àquelas encontradas para zeólita NaY conforme ficha PDF 73-1214 do ICDD. Para relações molares mais altas (5,0 e 6,0 mol) observa-se o aparecimento de picos de difração em torno de $2\theta = 9,46^\circ$ (9,33 Å); $17,62^\circ$ (5,03 Å); $20,61^\circ$ (4,31 Å); $24,58^\circ$ (3,62 Å) e $30,59^\circ$ (2,92 Å), característico de zeólita do tipo chabazita de acordo com a ficha PDF 19-1178 do ICDD, surgindo esta então como fase concorrente.

Analisando a forma das curvas e a intensidade dos picos de difração da fase zeolítica tipo FAU pode-se observar que, conforme a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se eleva, a cristalinidade da faujasita nos produtos obtidos diminuiu gradativamente, e ao mesmo tempo surge outra fase cristalina. Resultados similares foram obtidos por Qiang et al. (2010) que reporta que este evento, aumento na razão inicial de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pode estimular o equilíbrio de dissolução das fontes de sílica e resultar assim em uma alta concentração destas espécies na solução, e que segundo Lechert, Staelin e Kuntz (1996), esta quantidade em excesso de silício geralmente não é incorporada dentro da estrutura da zeólita faujasita, precipitando assim na forma de silicatos amorfos, que acabam diluindo os cristalitos das amostras de faujasita provocando a diminuição da cristalinidade relativa das mesmas, favorecendo assim, o aparecimento de outros tipos de zeólitas, como aqui neste caso, a chabazita.

Figura 25 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a partir de um gel reacional de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 90°C por 20 horas para diferentes relações de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,0; (b) 4,0; (c) 5,0; e (d) 6,0 mol. F = faujasita, C = chabazita.

De uma forma geral, para os produtos obtidos a 90°C / 20 h, as fases zeolíticas formadas apresentam-se com baixa cristalinidade, observando-se também a presença de bastante material não cristalino, indicado pelo aumento no *background* da curva de difração de raios X, sendo este amorfismo, muito provavelmente oriundo, segundo Heller-Kallai e Lapidés (2007) da metacaulinita que, durante a etapa de síntese, não sofreu ataque alcalino o suficiente para sua transformação em zeólita, ou de acordo com Lechert et al. (1996) silicatos amorfos resultantes do excesso de silício que precipitou.

Com o propósito de se aumentar a cristalinidade dos produtos de síntese obtidos nesta etapa e de certa forma tentar diminuir a fase amorfa existente nestes materiais, efetuaram-se ensaios a fim de se verificar a influência de outros parâmetros nas reações de zeolitização, tais como: a temperatura de cristalização, o teor de sódio e o tempo de reação, observando-se a relação destes na formação de materiais zeolíticos do tipo faujasita. Para isto, foram selecionadas as composições cujas amostras apresentaram razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 4,0 mol, pois nestas condições, conforme observado na Figura 25, os produtos formados não apresentaram fases zeolíticas concorrentes.

4.3.2 Influência da temperatura de cristalização

A temperatura, enquanto variável de síntese, exerce um forte efeito na formação das zeólitas. Segundo Cejka et al. (2007) normalmente o material zeolítico almejado só é obtido dentro de uma faixa específica de temperatura. No intuito de se verificar o efeito da temperatura no processo de cristalização dos materiais zeolíticos obtidos na etapa anterior foram sintetizadas amostras utilizando a relação molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 4,0 mol na faixa de temperatura entre 90 e 115 °C.

A Figura 26 revela através dos difratogramas que, para as amostras com a composição do gel reacional de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, mantendo-se inalteradas as demais condições de zeolitização, ao aumentar-se a temperatura de síntese, induz-se a formação de outras fases zeolíticas, estando a zeólita NaA e NaP entre as fases concorrentes com a zeólita faujasita; verificando-se picos de difração intensos, para a primeira em $2\theta = 7,33^\circ$ (12,07 Å); $10,31^\circ$ (8,57 Å); $12,61^\circ$ (7,02 Å); $16,27^\circ$ (5,45 Å); $21,85^\circ$ (4,07 Å); $24,15^\circ$ (3,68 Å); $27,29^\circ$ (3,26 Å); $34,35^\circ$ (2,61 Å), e para a segunda em $2\theta = 12,45^\circ$ (7,11 Å); $17,65^\circ$ (5,02 Å); $21,60^\circ$ (4,11 Å); $28,01^\circ$ (3,19 Å); $33,31^\circ$ (2,69 Å), encontrando-se os mesmos concordantes com as reflexões relacionadas nas fichas PDF 71-0370 e 71-0962 do ICDD, respectivamente para as referidas zeólitas.

Estas observações se encontram de acordo com as relatadas no trabalho de Liu et al. (2003) que descrevem que as zeólitas NaA e NaP são fases competitivas que

geralmente se fazem presentes juntos com produtos faujasíticos do tipo NaY. Para se evitar esta coexistência, a temperatura de reação deve ser rigorosamente controlada, pois a cristalização a temperaturas mais baixas favorece a síntese de materiais zeolíticos metaestáveis como as faujasitas, enquanto que temperaturas elevadas tendem a formação de fases termodinamicamente mais estáveis como as zeólitas NaA e NaP. Isto parece ser explicado, pelo fato de que, um aumento na temperatura de cristalização pode vir a afetar as propriedades do gel reacional, especialmente no que concerne ao tamanho da partícula, chegando a diminuir de forma significativa a dimensão das mesmas, acelerando também desta maneira a difusão entre elas; facilitando portando, a formação da fase zeolítica mais estável.

Figura 26 – Curvas de difração de raios X dos produtos sintetizados no tempo de 20 horas utilizando composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas de cristalização: (a) 90; (b) 95; (c) 100 e (d) 115 °C. F = faujasita, A = zeólita NaA, P = zeólita NaP.

Para as amostras com gel composicional de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, a Figura 27 mostra que, mantendo-se o tempo em 20 horas, para temperaturas de síntese acima de 90 °C, surgem como fases competitivas com a faujasita, a chabazita e a zeólita NaP, verificando-se uma predominância para a segunda e um aumento na cristalinidade desta ao atingir 100 °C. Relatos da literatura (BRECK, 1974) demonstram que estes dois tipos de zeólitas podem se formar a partir do mesmo domínio composicional competindo com a faujasita. Resultado semelhante foi obtido por Chandrasekhar e Pramada (2004), que sintetizaram zeólita faujasita do tipo NaY juntamente com zeólita NaP, sendo que em seus estudos, um longo período de envelhecimento do gel reacional foi suficiente para diminuir a quantidade de zeólita NaP, favorecendo assim, a formação de zeólita FAU como produto final.

Figura 27 – Curvas de difração de raios X dos produtos sintetizados no tempo de 20 horas utilizando composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes temperaturas de cristalização: (a) 90; (b) 95; (c) 100 e (d) 115 °C. F = faujasita, P = zeólita NaP, C = chabazita.

4.3.3 Influência do teor de sódio na cristalização

De acordo com Lechert (1998) a alcalinidade é um dos parâmetros mais importantes para o controle da cristalização de zeólitas; é ela quem determina a composição, e em grande parte é a responsável pelo tipo de zeólita formada. Com as variáveis tempo e temperatura fixas foi verificado o comportamento do teor de sódio na cristalização de materiais zeolíticos do tipo faujasita. A composição molar da mistura reacional configurou a seguinte relação: $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - y\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ procurando-se variar x de 1,0 a 10,0 mol para valor de y igual a 3,0 mol; e x de 3,0 a 10,0 mol para y igual 4,0 mol.

A influência da quantidade de sódio na síntese das amostras de composição molar $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ pode ser dividida em três estágios: no primeiro deles para valores abaixo de 3,0 mol não se observam fases zeolíticas formadas conforme pode ser acompanhado nas curvas de DRX da Figura 28a-b, nestas aparecem apenas bandas largas, muito características de material amorfizado; indicando assim que, para o teor de sódio nesta faixa de trabalho e na temperatura de 90 °C, o tempo de indução de 20 horas não é suficiente para formação de material zeolítico.

Para um segundo estágio, conteúdo de sódio entre 3,0 e 7,0 mol, observa-se o aparecimento da fase zeolítica faujasita do tipo NaY (Figura 28c-g), e concorrendo com esta as zeólitas NaA a partir da relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 5,0 mol (Figura 28e), e a hidroxisodalita a partir de 6,0 mol (Figura 28f). À medida que a quantidade de sódio vai aumentando, relação de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 8,0 e 10,0 mol, nota-se a tendência ao desaparecimento das fases zeolíticas NaY e NaA; observando-se para este último estágio (Figura 28j), a hidroxisodalita como fase predominante no material sintetizado.

Estes resultados são concordantes com os demonstrados pela literatura (OCCELLI; ROBSON, 1989) e também encontram semelhança aos reportados no trabalho de Maia, Angélica e Neves (2011) que observaram que a zeólita A se transformava em hidroxisodalita quando se aumentava a concentração de hidróxido de sódio no gel reacional, mantendo-se as condições de tempo e temperatura constantes.

Figura 28 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C / 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 1,0; (b) 2,0; (c) 3,0; (d) 4,0; (e) 5,0; (f) 6,0; (g) 7,0; (h) 8,0; (i) 9,0 e (j) 10,0 mol. F = faujasita; A = zeólita NaA; S = hidroxisodalita.

Através do gráfico da Figura 29, procura-se mostrar a influência entre a variação da alcalinidade do gel reacional e a cristalinidade relativa das fases formadas como produtos de síntese obtidos a 90° C / 20 horas para uma composição molar de $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. A construção do gráfico foi baseada na metodologia

utilizada por Maia (2007), considerando a existência de uma relação entre a intensidade do pico 100% da fase zeolítica que aparece nas curvas de DRX com a cristalinidade da amostra; os resultados de cristalinidade, aqui neste trabalho, são apenas qualitativos, não representando em nenhum momento a pureza do material, pois se utilizou a amostra que apresentou maior contagem em termos de altura apresentado na DRX como referência, aplicando-se assim em parte o procedimento descrito por Qiang et al. (2010).

A partir do gráfico, pode-se demonstrar de forma bastante simples que durante o processo de síntese das zeólitas, a lei de Ostwald das reações sucessivas ocorre de forma bastante clara. Este princípio, segundo Cejka et al. (2007), descreve que sendo as zeólitas fases termodinamicamente metaestáveis, durante a etapa de cristalização, uma fase menos estável aparece primeiro sendo substituída em seguida por outra de maior estabilidade.

Desta maneira, a seqüência de formação das fases zeolíticas para o gel reacional de $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, modificando-se apenas o teor de sódio, como era de se esperar se dá na seguinte ordem: primeiramente cristaliza a zeólita faujasita, que aqui neste caso é a fase zeolítica menos estável; logo em seguida aparece a zeólita NaA com estabilidade intermediária, e na sequência surge a hidroxisodalita como a fase mais estável, prevalecendo então no final.

Observa-se também através do gráfico que a cristalinidade da zeólita FAU vai aumentando no período inicial, permanece estável em uma etapa intermediária, e começa a decrescer em seguida, onde o melhor ponto de cristalização da faujasita, dentro das condições experimentais, foi conseguido para uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, entre 6,0 – 7,0 mol.

Visualiza-se ainda na Figura 29, que a medida em que se eleva a alcalinidade na composição do gel, o surgimento de hidroxisodalita é favorecido, aumentando-se a sua cristalinidade principalmente em uma relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a partir de 7,0 mol, quando então há uma diminuição na formação da faujasita; indicando assim, que esta fase zeolítica (hidroxisodalita) tem sua cristalização favorecida às custas da faujasita e zeólita A.

Embora não se tenha, neste trabalho, examinado a relação entre a cristalinidade e a razão estrutural Si/Al das amostras sintetizadas, ao efetuar-se uma comparação entre, a cristalinidade (intensidade do pico 100% de DRX), e o tipo de zeólita formada (hidroxisodalita com razão estrutural Si/Al igual 1 e a faujasita > 1,5); pode-se dizer que as observações explicitadas no parágrafo anterior, encontram semelhanças com as relatadas por Qiang et al. (2010) que estudaram o efeito da alcalinidade sobre a cristalinidade e a razão Si/Al da zeólita faujasita tipo NaY sintetizada a partir de caulim; onde os autores observaram que com o aumento inicial da razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, a cristalinidade relativa da zeólita NaY primeiramente se eleva, baixando em seguida para razões molares de Na/Si maiores; enquanto que a relação Si/Al na estrutura da zeólita diminui gradativamente ao elevar-se a relação Na/Si.

Figura 29 – Cristalinidade relativa dos produtos obtidos a 90 °C por 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 30 mostra o comportamento do teor de sódio na cristalização de materiais zeolíticos para a composição molar do gel reacional de $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 -$

H₂O variando x de 3,0 a 10,0 mols, mantendo-se as variáveis tempo e temperatura fixas (90 °C / 20 horas).

Figura 30 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C / 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) 3,0; (b) 4,0; (c) 5,0; (d) 6,0; (e) 7,0; (f) 8,0; (g) 9,0; (h) 10,0 mol. F = faujasita; A = zeólita NaA; P = zeólita NaP.

A influência do teor de sódio na síntese das amostras pode ser dividida em três momentos: no primeiro, para relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ abaixo de 4,0 mol não aparecem fases zeolíticas formadas, nesta surgem apenas bandas largas características de material amorfizado conforme pode ser observado nas curvas de DRX da Figura 30a. No segundo momento, teor de sódio entre 4,0 e 7,0 mol, começam a surgir picos de difração em $2\theta = 6,04^\circ$ (14,63 Å); $9,91^\circ$ (8,92 Å); $11,66^\circ$ (7,59 Å); $13,99^\circ$ (6,33 Å); $15,36^\circ$ (5,77 Å); $23,26^\circ$ (3,82 Å); $26,58^\circ$ (3,35 Å) e $30,90^\circ$ (2,89 Å) indicativos da fase zeolítica FAU demonstrando-se concordantes àquelas encontradas para zeólita NaX conforme ficha PDF 88-0190 do ICDD, e concorrendo com esta a zeólita NaP. À medida que a razão de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, temos a tendência ao desaparecimento da fase zeolítica NaP e o surgimento da zeólita NaA competindo com a zeólita faujasita; resultando para uma relação de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 8,0 mol (Figura 30f) a zeólita FAU como fase predominante no material sintetizado.

Através do gráfico da Figura 31 observa-se a influência que a alcalinidade inicial do gel reacional exerce sobre a cristalinidade relativa das fases formadas como produtos de síntese obtidos a 90°C em um tempo de indução de 20 horas a partir da composição molar $x\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Figura 31 – Cristalinidade relativa dos produtos obtidos a 90°C por 20 horas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0 mol para diferentes relações de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Verifica-se que a cristalinidade relativa da zeólita FAU aumenta no início, alcançando o seu máximo na razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 6,0 mol, onde decresce bruscamente logo em seguida ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 7,0 mol); constata-se até este ponto um comportamento similar para a zeólita NaP, porém esta apresenta-se, em valores percentuais, com menor cristalinidade. Esta fase zeolítica, desaparece completamente para uma quantidade de sódio igual a 8,0 mol dando lugar ao surgimento de zeólita NaA, proporcionando também um novo aumento na cristalinidade da faujasita, a qual aparece como fase predominante, sendo este assim, para estas condições experimentais, o melhor ponto de cristalização deste tipo de zeólita, quando então começa a decrescer posteriormente.

4.3.4 Influência do tempo de cristalização

Com o objetivo de se observar como o tempo de reação, influencia no processo de formação da zeólita do tipo faujasita foram sintetizadas amostras utilizando no gel reacional relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 4,0 mol com diferentes razões de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Na Figura 32 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de cristalização.

Verifica-se que durante o processo de síntese, para um tempo de reação de 6 horas (Figura 32a), a fase sólida formada é constituída praticamente por material amorfo, observando-se apenas a presença de um pico característico de quartzo; no entanto, esta fase mineral já se encontrava presente no material de partida, não sendo, consequentemente produto de síntese.

Segundo Basaldella, Bonetto e Tara (1993), no início da síntese, isto é, para tempos de reação anteriores à cristalização da zeólita, ocorre um esperado processo de dissolução. A solução alcalina lixívia sílica e alumina a partir da fase sólida transferindo estas espécies para a fase líquida e a razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da matéria-prima de partida, tende a diminuir. Nesta fase inicial, o rearranjo dos tetraedros de sílica e alumina ainda se dá de forma insipiente, gerando então, como produto de

síntese, fases não cristalinas, como silicatos amorfos e/ou metacaulinita que ainda não reagiu.

Através da Figura 32, constata-se que para maiores tempos de reação, neste caso a partir de 20 horas (Figura 32b), cristais de zeólita do tipo faujasita são detectados por difração de raios X, e se observa uma certa elevação na intensidade das reflexões desta fase zeolítica para períodos superiores a 24 horas, indicando assim, indícios de aumento na cristalinidade. O aparecimento de outra fase zeolítica, como a zeólita NaA, competindo com a faujasita, também é observada em um tempo de síntese de 48 horas (Figura 32d).

Figura 32 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 6; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 horas. F = faujasita; A = zeólita NaA; * = quartzo.

Para os produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, observa-se através da Figura 33, que ao diminuir-se o tempo da reação para 16 horas nenhuma fase zeolítica diferente é formada. No entanto, ao aumentar-se o tempo para 48 horas a fase referente à zeólita NaA desaparece predominando então a fase característica de zeólita do tipo FAU (zeólita NaY) com picos bastante acentuados caracterizando desta forma aumento na cristalinidade da fase sintetizada.

Figura 33 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 16; (b) 20; (c) 24; (d) 48 e (e) 72 horas. F = faujasita; A = zeólita NaA; * = Hidroxissodalita.

Nos produtos sintetizados a 90 °C utilizando-se a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, conforme visualizado na Figura 34, para um tempo de síntese de 6 horas, o mesmo comportamento observado nas reações de zeolitização usando relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol (Figura 32a) é registrado; ou seja, mantendo-se a temperatura constante, nenhuma fase zeolítica é formada, observando-se apenas a presença de um pico de quartzo e a predominância de material amorfo. Porém com o aumento do tempo de reação, começam a aparecer picos característicos de zeólita NaP concorrendo com a faujasita que tem a intensidade de seus picos de difração reduzidos com a elevação do período de síntese, havendo então uma predominância da fase zeolítica NaP para um tempo de 48 horas.

Figura 34 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 6; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 h. F = faujasita; P = zeólita NaP; * = quartzo.

Observa-se na Figura 35 que não existem diferenças significativas nas curvas de difração de raios X para os produtos obtidos a 90 °C, tomando-se o tempo de reação como variável de síntese, para uma composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Ou seja, nestas condições, para tempos de cristalização na faixa de 16 a 48 horas, a zeólita NaP aparece sempre competindo com a faujasita. Verifica-se ainda que a intensidade dos picos de DRX permanece praticamente constantes durante todo o intervalo de tempo avaliado, apresentando-se os mesmos bem definidos e assim sugerindo indícios de boa cristalinidade. Visualiza-se também, um pequeno estreitamento da largura do pico em $2\theta = 6,04^\circ$ referente a zeólita do tipo faujasita, sendo este característico de fase cristalina com boa ordem estrutural.

Figura 35 – Curvas de difração de raios X dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para diferentes tempos de síntese: (a) 16; (b) 20; (c) 24; e (d) 48 h. F = faujasita; P = zeólita NaP.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS

Através das micrografias das Figuras 36, 37 e 38 é possível observar a morfologia dos produtos obtidos após processo de síntese com rejeito de caulim ativado a 700 °C / 2 horas, verificando-se a influência de algumas variáveis no processo de zeolitização tais como a razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, temperatura e tempo de cristalização. A Figura 36 mostra a morfologia dos cristais das fases zeolíticas que compõem os produtos obtidos a 90 °C / 20 horas, para uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol, variando-se neste caso o teor de sódio na mistura reacional. A morfologia da amostra sintetizada utilizando composição molar de $5\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Figura 36a) se apresenta similar aquela preconizada pela literatura (BRECK, 1974) e concordantes com as observadas por Covarrubiasa et al. (2006) e Kovo, Hernandez e Holmes (2009), no qual zeólitas do tipo faujasita (zeólita NaX e NaY) é identificada por formas octaédricas (bipiramidal). Na micrografia da Figura 36b, para os produtos obtidos com razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 8,0 mol, observam-se a formação de cristais esféricos característicos de zeólita hidroxisodalita e cristais cúbicos típicos de zeólita NaA, morfologias semelhantes foram visualizadas na pesquisa realizada por Maia, Angélica e Neves (2011). Esta mudança na forma dos cristais, de octaédricos para cubos e esféricos, que ocorre com o aumento do teor de sódio no gel reacional, sugere uma transformação de fases conforme verificado através da DRX (Figura 28), onde a fase metaestável, neste caso a faujasita, desaparece em função do surgimento de fases mais estáveis, como a zeólita NaA e hidroxisodalita.

Figura 36 – Imagens de MEV dos produtos obtidos a 90 °C por 20 horas para uma composição molar de: (a) $5\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$; (b) $8\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

A partir da Figura 37 pode-se visualizar a morfologia dos cristais que compõem os produtos obtidos para um tempo de síntese de 20 horas utilizando uma composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, variando-se a temperatura de cristalização. A Figura 37a ilustra a ocorrência de plaquetas distorcidas pseudo-hexagonais e de *booklets* mal formados, sendo estes característicos de metacaulinita, originária do material de partida, e que não sofreu ataque alcalino de maneira satisfatória durante as reações de zeolitização, aparecendo então, como material amorfo no produto sintetizado conforme foi mostrado pela DRX (Figura 25). A morfologia do material zeolítico observada na Figura 37b mostra bastante semelhança a reportada por Zubowa et al. (2008) para a zeólita NaP (GIS), onde a mesma é identificada por formas pseudo-esféricas constituída por pequenas placas, formando policristais com dimensões variadas.

Figura 37 – Imagens de MEV dos produtos obtidos em um tempo de síntese de 20 horas para uma composição molar de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de cristalização de: (a) 90 °C; (b) 100 °C.

As imagens de MEV dos produtos obtidos para diferentes tempos de cristalização são mostradas na Figura 38. Verifica-se que no material sintetizado a 90 °C utilizando composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ existe a presença de cristais com morfologia octaédrica (bipiramidal) em diversos tamanhos para todos os tempos de síntese, caracterizando assim, a existência de zeólita do tipo faujasita conforme visualizado nos difratogramas de DRX (Figura 33) anteriormente analisados. Na Figura 38a,b,d; observa-se que os cristais aparecem, em algumas regiões, com faces e planos de superfícies variáveis, ocasionando assim,

geminções intercrescidas. Nota-se na micrografia (Figura 38c), que o cristal apresenta faces bem definidas, indicando assim, boa cristalinidade para a fase sintetizada. Cristais com outras morfologias, tais como esféricos e cúbicos, não foram encontrados, principalmente nos produtos sintetizados no tempo de 48 horas, demonstrando assim, a predominância da fase zeolítica do tipo FAU nos produtos sintetizados.

Figura 38 – Imagens de MEV dos produtos obtidos a 90 °C na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de: (a) 20 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h.

De acordo com a microanálise feita por Sistema de Energia Dispersiva - EDS (Figura 39b) verifica-se que a amostra apresenta de uma forma qualitativa, pela elevada intensidade do sinal, os elementos silício, alumínio, sódio e oxigênio, como constituintes principais em sua composição. A ligação destes elementos estabelece o arranjo estrutural das zeólitas.

Pode-se visualizar também através do espectro de microanálise o aumento na intensidade do sinal do elemento sódio em relação à intensidade do sinal para este cátion observado no material de partida. Onde se pode constatar que durante as reações de síntese houve a incorporação de íons sódio ao material zeolítico obtido, resultando desta maneira na formação de uma zeólita tipicamente sódica.

Determinou-se a razão molar Si/Al da amostra analisada por EDS em relação ao percentual mássico obtido por esta técnica analítica encontrando-se um valor em torno de 1,54; muito próximo da razão Si/Al de materiais zeolíticos do tipo faujasitas, principalmente da zeólita NaY que tem uma relação silício-alumínio, segundo Breck (1974), entre 1,5 e 3,0.

Figura 39 – Imagens de MEV em (a) evidenciando a localização da incidência do feixe de elétrons para obtenção de espectro de EDS em (b) para amostra do produto obtido a 90 °C na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para o tempo de síntese de 72 horas.

4.3.6 Espectroscopia no infravermelho (DRIFTS)

A natureza das espécies presentes na estrutura do material de partida utilizado como fonte de sílica (rejeito de caulim calcinado a 700 °C por 2 horas) e a transformação deste para produto zeolítico e conseqüentemente para zeólita do tipo faujasita pode ser claramente acompanhada a partir de espectros de DRIFTS na região entre 4000 – 400 cm^{-1} mostrados na Figura 40. Nos espectros de

infravermelho dos produtos sintetizados a 90 °C com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 mol, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 7,0 mol, em função do tempo de reação (16, 20 e 48 horas) visualizados através da Figura 40b-d, pode-se observar bandas com vibrações a um máximo de 3500 e 1650 cm^{-1} , que são peculiares de grupos funcionais do tipo OH e são atribuídas a águas de natureza zeolíticas; comportamento semelhante a este foi observado por Maia et al. (2007) quando da obtenção de zeólita A, a partir de rejeito de caulim. Segundo Breck (1974) e Barrer (1982) uma banda na região entre 500 – 650 cm^{-1} está relacionada a presença do anel duplo de 6 tetraedros (D6R) no arranjo estrutural e é observada em zeólitas do tipo faujasita. O aparecimento de vibrações principalmente em 580 cm^{-1} observado na Figura 40b-d sugere que nas amostras sintetizadas existe a presença de material zeolítico com estrutura tipo FAU.

Figura 40 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim calcinado a 700 °C/2 horas; e dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de (b) 16; (c) 20; e (d) 48 h.

Com relação ao metacaulim (Figura 40a), nota-se que o mesmo sofreu transformações significativas, a começar pela banda localizada em torno de 890 cm^{-1} atribuído à ligação Al-O no Al_2O_3 que se encontra ausente. Nos demais espectros, a banda vibracional do metacaulim a 1297 cm^{-1} atribuído ao alongamento da ligação Si-O em SiO_2 é deslocada para 1145 cm^{-1} , nesta região, de acordo com Demortier et al. (1999) esta banda, se encontra associada a frequência de estiramento assimétrico de ligações tetraédricas do tipo T-O (T = Si ou Al) que ocorrem em silicatos de alumínio como as zeólitas ou estrutura do tipo sodalita.

Conforme observado através da Tabela 11, as bandas de infravermelho dos produtos zeolíticos sintetizados a $90\text{ }^\circ\text{C}$ / 48 horas utilizando composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, para certas faixas de frequência encontram características bastante semelhantes àquelas relatadas na literatura para zeólita NaY (FLANIGEN; KHATAMI; SZYMANSKI, 1971 apud BRECK, 1974; CHANDRASEKHAR; PRAMADA, 2004; QIANG et al., 2010); no entanto, algumas bandas encontram-se deslocadas em $10 - 20\text{ cm}^{-1}$ com relação a frequência apresentada nas referências, esta variação pode estar associada ao teor de sílica e ao número de átomos de alumínio no arranjo estrutural da zeólita (BRECK, 1974).

Tabela 11 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a $90\text{ }^\circ\text{C}$ / 48 horas na composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, comparada com outros trabalhos.

Bandas de Absorção no Infravermelho (cm^{-1})			
Zeólita (Este Trabalho)	Zeólita Y ^a Si/Al = 1,71	Zeólita Y ^b Si/Al = 1,80	Zeólita Y ^c Si/Al = 2,75
3500	---	---	---
1650	---	---	---
1145	1135	1125	1144
1010	985	992	1021
762	760	765	789
688	686	686	719
580	564	569	---
505	508	---	---
---	460	463	---

^a Flanigen, Khatami, Szymanski (1971); ^b Chandrasekhar; Pramada (2004); ^c Qiang et al. (2010)

Através dos espectros da Figura 41, no que se refere às análises de infravermelho dos produtos com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 6, sintetizados a 90 °C em 16, 20 e 48 horas, observa-se claramente o processo de zeolitização das amostras através da mudança nos espectros do metacaulim para os produtos sintetizados com o aparecimento de novas bandas de absorção que são peculiares de materiais zeolíticos principalmente no intervalo entre 500 – 800 cm^{-1} .

Figura 41 – Espectros de DRIFTS do (a) rejeito de caulim calcinado a 700 °C/2 horas; e dos produtos obtidos a 90 °C utilizando a composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ para os tempos de síntese de (b) 16; (c) 20; e (d) 48 h.

De uma maneira geral, as quatro pequenas bandas que surgem nesta faixa de frequência (500 – 800 cm^{-1}), se comportam de forma bastante similar àquelas apresentadas no trabalho de Akolekar, Chaffee e Howe (1997), as mesmas começam a aparecer nas amostras sintetizadas com 16 horas (Figura 41b) ficando

mais bem definidas com o aumento do tempo de cristalização sem que, no entanto, possa observar-se para estas, um crescimento em suas intensidades, percebendo-se desta forma que não houve variação entre os espectros dos produtos, permanecendo a semelhança entre os mesmos, denotando assim que, praticamente não houve nenhuma variação na cristalinidade.

Pode-se visualizar ainda na Figura 41b-d uma banda larga com frequência máxima a 3478 cm^{-1} e uma mais estreita a 1661 cm^{-1} ; estas vibrações são típicas de grupos funcionais OH e são atribuídas a águas de natureza zeolíticas; os espectros apresentam também bandas de absorção características de estrutura do tipo faujasita ($500 - 650\text{ cm}^{-1}$); com frequências, em certos números de onda, muito próximas aquelas relatadas na literatura para zeólita NaX, conforme observado na Tabela 12. Algumas diferenças observadas no valor das frequências podem estar relacionadas muito provavelmente a quantidade de sílcio utilizado no gel reacional e que se encontra no arranjo estrutural da zeólita, ou pelas amostras apresentarem, conforme a DRX (Figura 35) mais de uma fase zeolítica, o que poderia ter causado certo deslocamento ou até mesmo superposição na frequência das mesmas.

Tabela 12 – Bandas de absorção no infravermelho para amostra sintetizada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 horas na composição molar de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, comparada com outros trabalhos.

Bandas de Absorção no Infravermelho (cm^{-1})			
Produto Zeolítico (Este Trabalho)	Zeólita X ^a	Zeólita X ^b	Zeólita X ^c
3478	---	---	---
1661	---	---	---
1183	1052	1009	---
---	973	---	971
763	746	790	746
697	696	---	690
645	669	668	668
526	561	561	560
---	459	---	---
412	409	467	458

^a Akolekar, Chaffee e Howe (1997); ^b Chandrasekhar e Pramada (1999); ^c Flanigen Khatami, Szymanski (1971)

4.3.7 Ensaios de área específica (BET)

Para realização dos ensaios de área superficial específica pelo método BET foram selecionadas seis amostras entre os materiais zeolíticos obtidos como produtos de síntese durante as duas etapas da pesquisa. A Tabela 13 relaciona estas amostras, identificando as mesmas através de uma nomenclatura, especificando a fase zeolítica presente, e as condições experimentais em que foram sintetizadas.

Tabela 13: Codificação das amostras utilizadas nos ensaios de BET, relação das condições de síntese e indicação das fases zeolíticas presentes.

Condições de Síntese				Fases Zeolíticas	Amostra
Temperatura (°C)	Tempo (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol)		
115	20	3,5	3,0	NaP ⁺ , Caulinita ⁻ , Faujasita ⁺	MZA
90	20	3,0	4,0	Faujasita ⁺	MZB
90	20	3,0	7,0	Faujasita ⁺ , NaA ⁻ , Hidroxisodalita ⁺	MZC
90	48	3,0	7,0	Faujasita ⁺ , Hidroxisodalita ⁺	MZD
90	72	3,0	7,0	Faujasita ⁺ , Hidroxisodalita ⁻	MZE
90	48	4,0	6,0	Faujasita ⁺ , NaP ⁻	MZF

+ Predominante, - Menor quantidade, * Traços.

Observa-se através da Tabela 13 que, com exceção da amostra MZA, todas as outras apresentam zeólita do tipo faujasita como fase predominante, e que as fases zeolíticas tidas como concorrentes, NaA, NaP e hidroxisodalita, são zeólitas que possuem tamanho de poros classificados como pequenos, ou seja, apresentam diâmetros livres na faixa de 0,30 a 0,45 nm. Vale à pena ressaltar também que, de acordo com os resultados de DRX visualizados na Figura 25, aparece na amostra MZB além da zeólita FAU uma quantidade apreciável de material amorfo.

Os dados dos resultados extraídos dos ensaios de BET relacionados como a área específica, volume de microporos e tamanho médio de poros das amostras selecionadas encontram-se relacionados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de área superficial total BET, área específica equivalente de microporos, área superficial externa e volume de microporos e diâmetro médio de poros das amostras selecionadas.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Diâmetro médio de Poros (nm)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
MZA	34,92	23,84	11,08	4,11	0,011
MZB	101,39	89,03	12,36	2,10	0,041
MZC	165,01	148,72	16,30	2,06	0,069
MZD	250,01	220,28	29,73	2,12	0,102
MZE	154,12	136,01	18,12	2,20	0,063
MZF	153,83	129,80	24,03	2,67	0,060

Comparando-se os resultados obtidos para amostra MZA, a qual foi sintetizada utilizando-se como material de partida rejeito de caulim, sem ativação térmica; observa-se que houve um aumento apreciável na área específica total BET para as demais amostras, as quais utilizaram metacaulinita do rejeito de caulim como fonte principal de silício e alumínio na etapa de zeolitização, demonstrando assim que a argila mais reativa quando utilizada no processo de síntese conduz a formação de fases zeolíticas mais cristalinas de acordo com as reações de cristalização adotadas.

Por meio da Tabela 14, observa-se que a amostra MZD foi a que apresentou maior área específica BET (soma da área superficial externa e área de microporos). Essa maior área superficial evidencia, corroborada pelo valor da área de microporos e pelo volume de microporos, uma boa cristalinidade deste material, assim como também uma maior quantidade de faujasita formada no produto de síntese. Esse valor da área BET, em torno de 250 m²/g, encontra-se superior ao obtido (246,7 m²/g) por Liu et al. (2003) que sintetizou zeólita NaY com 75% de cristalinidade relativa a partir de caulim submetendo o gel reacional a envelhecimento por 12 horas. A área de microporos, para todas as amostras que foram sintetizadas utilizando-se metacaulim como material de partida, manteve certa predominância, de forma bastante acentuada, sobre a área superficial externa obtida para as mesmas; o que significa desta forma que os produtos obtidos após as reações de zeolitização são constituídos por aberturas de dimensões microporosas, a qual é uma característica inerente aos materiais zeolíticos.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras submetidas aos ensaios de BET podem ser visualizadas a seguir através da Figura 42. A curva inferior representa a quantidade de N₂ adsorvida com o aumento da pressão e a curva superior mostra a quantidade dessorvida.

Figura 42 – Isotermas de adsorção/dessorção das amostras selecionadas (a) MZA, (b) MZB, (c) MZC, (d) MZD, (e) MZE e (f) MZF.

Conforme classificação da UIPAQ, através da Figura 42, observa-se para as amostras MZA e MZF, isotermas do tipo IV cuja principal característica é a existência de uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P_0 . Para as amostras MZB, MZC, MZD e MZE, pode-se dizer que a forma das curvas de adsorção e dessorção é uma composição entre as isotermas do tipo I e do tipo IV; a isoterma do tipo I, segundo Brunauer et al. (1940) apud Guisnet e Ribeiro (2004), corresponde a um sólido microporoso onde a curva é caracterizada pela existência de um patamar quase que horizontal desde valores reduzidos de P/P_0 até 1.

Com relação ao ciclo de histerese, as amostras MZA e MZF, apresentam curva de histerese classificada como H3, a qual é caracterizada por apresentar diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção sofridos pelos materiais adsorventes (SING et al., 1985). As curvas destas amostras (Figura 42a,f) apresentam um patamar para valores de P/P_0 entre 0 e 0,7 e depois um ramo de uma histerese na região de elevada pressão relativa com declividade bastante acentuada, típico segundo Guisnet e Ribeiro (2004) da presença de mesoporos, neste caso, interparticular, ou seja, poros que surgiram em virtude da aglomeração de pequenos cristalitos.

Para as amostras MZB, MZC, MZD e MZE, o tipo de histerese observado, apesar de em certos casos ser muito estreito, pode ser classificado também como H3; no entanto, principalmente as amostras MZC, MZD e MZE tendem a um perfil de histerese do tipo H4 em função de se observar um deslocamento da curva de histerese para uma região baixa de P/P_0 , e o ramo final desta curva se tornar menos inclinado, ou seja, mais próximo da vertical, indicando assim, pelo formato da curva, semelhança com isoterma do tipo I. O aparecimento na região inicial, do pseudopatamar de forma mais gradual nas amostras MZB, MZC, MZD e MZE, deve-se à presença de microporos mais largos nestas, o que confirma a predominância de zeólita tipo faujasita no material sintetizado.

Apesar das amostras MZC, MZD e MZE proporcionarem ciclos de histerese do tipo H3, existe uma diferença significativa entre este conjunto de amostras e o grupo formado pelas amostras MZA, MZB e MZF. No primeiro, são observados histerese

devido à condensação de N_2 em valores de pressão relativa (P/P_0) baixos e intermediários, e não somente em valores elevados ($P/P_0 > 0,7$), como é o caso do segundo.

Este evento indica que o material submetido à análise é constituído por uma quantidade de poros de dimensões menores e de abertura estreita ao lado de poros de tamanho maiores, o que vem corroborar com os ensaios de DRX, que detectou a presença de hidroxisodalita como fase concorrente com a zeólita faujasita nas amostras MZC, MZD e MZE, conforme descrito em termos de composição de fases zeolíticas na Tabela 13.

Observa-se para todas as curvas da Figura 42 que o volume de gás adsorvido não parte de zero, ocorrendo principalmente para a amostra MZD (Figura 42d) um brusco aumento deste volume; sendo que este “salto” em valores baixo de P/P_0 confirma, de acordo com Gregg e Sing (1982), a existência de microporos com diâmetro menor que 20 Å no material adsorvente; ou seja, quanto maior for o “salto” maior a quantidade de microporos na amostra.

4.3.8 Análise térmica (ATD/TG)

A estabilidade térmica dos materiais sintetizados nesta tese foi avaliada através da realização de ensaios de ATD/TG. Para isto foram selecionadas seis amostras, cujos parâmetros de síntese e sistema de codificação são os mesmos que foram relacionados para os ensaios de área superficial específica (BET) listadas na Tabela 13 do item 4.3.7.

Através da Figura 43a, visualiza-se pelo aspecto da curva de análise térmica da amostra MZA, a presença de cinco picos endotérmicos que juntos somam uma perda de massa total da amostra próximo de 17%. Dentre estes picos destacamos um na faixa entre 400 – 680 °C com máximo em 550 °C correspondente à perda de água por desidroxilação característico da caulinita. Identifica-se também na curva de ATD desta amostra uma banda exotérmica de baixa intensidade em torno de 985 °C, característico segundo Grim (1968) da nucleação de mulita ou a formação do

espinélio alumínio-silício. Estas observações tendem a corroborar assim, com os resultados obtidos por DRX (Figura 21) que detectou a presença deste argilomineral nos produtos de síntese obtidos com rejeito de caulim sem ativação térmica.

Figura 43 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD/DTA) e gravimétrica (TG) para as amostras (a) MZA, (b) MZB, (c) MZC, (d) MZD, (e) MZE e (f) MZF.

De acordo com Covarrubias et al. (2006), picos endotérmicos em torno de 100 °C e acima de 234 °C correspondem respectivamente a desidratação e desidroxilação de materiais zeolíticos, estes eventos podem ocorrer em uma ou em várias etapas. No caso da amostra MZA os picos em 130 °C, 173 °C e 350 °C seguem o que foi preconizado, e mostram-se concordantes com os da zeólita NaP conforme relatado por Zubouwa et al. (2008).

A 875 °C, segundo Albert et al. (1998), zeólita NaP de baixa sílica é convertida para nefelina, este pico demonstra semelhança ao primeiro pico exotérmico observado nas amostras MZA e MZF, as quais continham em sua composição esta fase zeolítica. Vale salientar que a amostra MZF também apresentou pico endotérmico com um máximo em 139 °C (dessorção de água fisicamente ligada dentro dos poros) e 344 °C (desidroxilação de grupos OH) característico de zeólita do tipo NaP.

Nas curvas termodiferenciais da Figura 43b-e, observa-se a presença de um pico largo endotérmico bastante pronunciado com um máximo abaixo de 200 °C correspondente à remoção de moléculas de água das cavidades zeolíticas, encontrando-se uma perda de massa neste primeiro evento em torno de 13,1%, 14,8%, 15,2% e de 15,1% para as amostras MZB, MZC, MZD e MZE, respectivamente.

Um segundo pico também endotérmico com perda de massa próximo de 3,2%, 3,8% e 3,6% na faixa de 274 – 277 °C observados nos termogramas das amostras MZC, MZD e MZE, respectivamente, são atribuídos à eliminação de água zeolítica da hidroxisodalita; pois, segundo Khajavi et al. (2010), no caso desta zeólita a água estrutural é removida em duas etapas encontrando-se a perda de massa em cada uma próximo de 3,5 %; sendo que o primeiro evento ocorre em torno de 150 °C, corresponde à remoção de certa quantidade de suas moléculas de água, designando assim, que esta zeólita foi parcialmente desidratada; e para a segunda etapa a eliminação de água começa a partir de 250 °C chegando a estar completamente desidratada por volta de 400 °C.

Os picos exotérmicos que ocorrem em altas temperaturas e que são visualizados principalmente nos termogramas das amostras MZC, MZD, MZE; segundo Rabo

(1979) são muito comuns em zeólitas, estando o primeiro relacionado ao colapso estrutural da rede zeolítica para formação de uma fase amorfa e o segundo consequentemente como um resultado do primeiro, se encontra relacionado a recristalização do material zeolítico para uma nova fase mineral. Estes picos são aqui, utilizados como um parâmetro de medida da estabilidade térmica das amostras sintetizadas.

No caso da hidroxisodalita, conforme Khajavi et al. (2010), o colapso da estrutura cristalina desta fase zeolítica inicia-se por volta de 700 °C, com a transformação para α -carnegieita e em seguida para nefelina em torno de 900 °C. Para as faujasitas, de acordo com Breck (1974), em se tratando da zeólita X a estrutura cristalina não deve apresentar nenhuma mudança até 700 °C, enquanto que a estrutura da zeólita Y deve permanecer firme até 760 °C. De uma forma geral pode-se observar que as amostras MZB, MZC, MZD, MZE e MZF, apresentam-se estáveis termicamente para uma faixa de temperatura entre 400 a 800 °C.

Assim, para utilização destes materiais em processos catalíticos, cuja operação segundo Atta, Ajayi e Adefila (2007) ocorre em temperaturas acima de 600 °C, as amostras sintetizadas demonstram ser promissora em função de terem desempenhado boa estabilidade térmica, pois o primeiro pico exotérmico tem seu máximo próximo de 847 °C indicando assim que a faixa de colapso da estrutura cristalina do material zeolítico, a qui sintetizado, se dá em temperatura elevada.

Porém, para que esta aplicação seja mais efetiva, futuras pesquisas devem ser implementadas no sentido de se aumentar a pureza da fase zeolítica faujasítica formada, a partir da redução da presença de outras fases concorrentes, como a zeólita NaA, zeólita NaP e hidroxisodalita, assim como também com a redução do nível de material amorfo não convertido, provavelmente metacaulinita que não reagiu durante o processo de zeolitização ou silicato amorfo precipitado durante as reações de síntese.

4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ZEOLITICOS COMO ADSORVENTES DE AZUL DE METILENO

A fim de se verificar a eficiência dos materiais sintetizados neste trabalho quando aplicados como adsorventes de baixo custo para remoção de poluentes orgânicos em corpos líquidos foi selecionada a amostra do produto zeolíticos que apresentou como fase predominante zeólita do tipo faujasita com boa cristalinidade; outras três amostras, que apresentaram fases diferentes em sua constituição, também foram estudadas para fins de comparação, e assim se obter um resultado mais global nos ensaios.

A Tabela 15 a seguir relaciona as amostras selecionadas para realização dos ensaios de adsorção, identificando as mesmas através de uma nomenclatura específica de acordo com a fase zeolítica predominante, mostrando as condições experimentais em que foram sintetizadas.

Tabela 15: Nomenclatura das amostras utilizadas como materiais adsorventes, relação das condições de síntese e indicação da fase zeolítica predominante.

Condições de Síntese				Fase Predominante	Nomenclatura
Temperatura (°C)	Tempo (h)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol)	Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (mol)		
90	48	3,0	7,0	Zeólita Faujasita	FAU
90	20	3,0	10,0	Hidroxisodalita	SOD
100	20	4,0	4,0	Zeólita NaP	GISP
115	20	4,5	3,0	Zeólita NaP, Caulinita	GISPC

A Figura 44 apresenta os resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção realizados com a amostra FAU em concentrações iniciais de 10, 30, 50, 70 e 100 mg.L⁻¹ do corante. Através da ilustração observa-se visualmente que para baixas concentrações de azul de metileno (10 mg/L) a solução sobrenadante demonstra um aspecto bastante transparente, aumentando-se a tonalidade em azul, a medida em que a concentração do corante também aumenta.

Figura 44 – Resultados macroscópicos dos ensaios de adsorção da amostra FAU em concentrações de azul de metileno na faixa de 10 a 100 mg.L⁻¹.

Através da Figura 45, visualiza-se o aspecto das isotermas levantadas durante os ensaios de adsorção para o azul de metileno utilizando os produtos de síntese como materiais adsorventes. Observa-se pela forma das curvas um comportamento similar para todas as amostras, com as mesmas apresentando características de isotermas do tipo I, as quais são típicas de adsorventes microporosos (KIPLING, 1965 apud ROCHA JUNIOR, 2011). Resultados semelhantes foram encontrados por Maia (2007) e Rocha Junior (2011) que utilizaram, respectivamente, materiais zeolíticos, obtidos de rejeito de caulim e de cinza leve de caldeira, como adsorventes para remover íon amônio e metais pesados a partir de soluções aquosas.

A curvatura convexa para cima e a alta capacidade de adsorção em baixas concentrações sugerem adsorção em monocamada do azul de metileno sobre a superfície das amostras analisadas; e isotermas com essas características (tipo I) segundo Kipling (1965) e Mc Cabe, Smith e Harriot (1985) são ditas favoráveis para um processo de adsorção de um sólido em solução.

Figura 45: Isotermas de adsorção das amostras FAU, SOD, GISP e GISPC para o azul de metileno.

Os dados de equilíbrio de adsorção sobre as amostras (Figura 45) revelam que a capacidade de adsorção (q_e) aumenta com a elevação da concentração inicial do corante. Esta observação se encontra de acordo com a relatada por Tsai, Hsien e Hsu (2009) em seus estudos de adsorção de azul de metileno em zeólitas.

Os valores de q_e no equilíbrio para as amostras GISP e SOD apresentam-se em torno de 7,0 mg de corante por g de material adsorvente; para a amostra GISPC este valor encontra-se próximo a 6,0 mg/g e para amostra FAU verifica-se q_e em torno de 4,0 mg/g, sendo este o material zeolítico que apresentou a menor capacidade adsorptiva entre todos, o que nos leva ao entendimento que, o grau de saturação, ou seja, a máxima difusão do corante na superfície deste material, enquanto adsorvente, começa a ser atingida para uma concentração inicial de 30 mg/L.

A Figura 46 a seguir mostra as isotermas de adsorção de azul de metileno obtidas utilizando-se as equações de Langmuir e Freundlich para as amostras ensaiadas.

Figura 46: Isotermas para adsorção do corante. (a) ajuste linear usando o modelo de Langmuir, (b) ajuste linear usando o modelo de Freundlich.

As constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se indicadas na Tabela 16

Tabela 16: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Langmuir				Freundlich		
	Q_o	b	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
GISPC	5,79	0,435	0,022	0,96	2,075	0,297	0,76
GISP	7,05	0,541	0,018	0,97	2,618	0,372	0,64
SOD	8,06	0,324	0,030	0,95	2,328	0,421	0,65
FAU	4,33	0,169	0,056	0,96	1,151	0,320	0,95

A aplicabilidade dos modelos foi estabelecida através da determinação do coeficiente de regressão R^2 . Uma observação da Figura 46 e dos parâmetros de Langmuir listados na Tabela 16 revela que o processo de adsorção foi bem explicado para todas as amostras ($R^2 > 0,95$) concordando com Chandrasekhar e Pramada (2006) que reportam que a equação de Langmuir pode ser bem aplicada sobre faixas de concentrações moderadas. Este fato sugere que o comportamento do processo de adsorção segue as proposições na qual o modelo é baseado, ou seja, a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente envolvendo energias uniformes de adsorção.

Baseado no modelo de Langmuir pode-se constatar que a adsorção do corante no material zeolítico é favorável ($0 < R_L < 1$) apresentando esta uma capacidade máxima de adsorção de 8,06 mg.g⁻¹ para a amostra SOD e decrescendo na seguinte ordem SOD > GISP > GISPC > FAU.

Os coeficientes de correlação listados na Tabela 16 ($R < 0,90$) obtidos através de regressão linear aplicando a equação de Freundlich demonstram que os dados experimentais das amostras SOD, GISP e GISPC não se ajustaram ao modelo das isotermas de Freundlich. Os valores de K_f indicam que a capacidade de adsorção dos produtos zeolíticos obdeceu a seguinte ordem: GISP > SOD > GISPC > FAU, apresentando desta forma, boa concordância com os resultados obtidos através do

modelo de Langmuir, ou seja, maiores capacidades de adsorção para as amostras SOD e GISP, muito embora se invertendo a posição das mesmas, e menores capacidades de adsorção para as amostras GISPC e FAU.

A amostra FAU foi à única que seguiu o modelo de Freundlich ($R = 0,95$) indicando assim que a mesma apresenta uma heterogeneidade na superfície e sítios ativos distribuídos exponencialmente com energias de ligação diferentes, assumindo neste caso adsorção em multicamadas, não prevendo desta forma, qualquer saturação do sorvente pelo sorbato; daí, portanto o baixo valor na capacidade máxima de adsorção quando se aplica na mostra a isoterma de Langmuir cujas proposições são praticamente contrárias.

Observa-se pelos resultados da Figura 47, que as amostras GISP e SOD apresentaram para as condições estudadas, um bom desempenho quanto à eficiência na remoção do azul de metileno onde obtem-se para as mesmas um percentual de remoção do corante acima de 90% para concentrações iniciais de até 70 mg/L; e que em seguida, ambas tiveram a sua eficácia diminuída com o aumento da concentração do corante, chegando a um mínimo de 72% de remoção para uma concentração inicial de 100 mg/L. O que denota que durante o processo de síntese do rejeito de caulim, houve a modificação da área superficial do material de partida permitindo que o fenômeno adsortivo fosse facilitado nos produtos obtidos formando assim uma monocamada na superfície dos mesmos.

Para as amostras GISPC e FAU, eficiências de remoção do corante consideradas satisfatórias ocorrem em mais baixas concentrações; no caso da primeira este valor se encontra em torno de 50 mg/L para uma eficácia superior a 90%, e para a segunda o desempenho decresce a partir de uma concentração inicial de 30 mg/L do corante, chegando a atingir para este valor uma eficiência máxima de 85,11% de remoção do azul de metileno do meio líquido.

Figura 47: Eficiência de remoção das amostras FAU, SOD, GISP e GISPC para o azul de metileno.

Os resultados dos ensaios de adsorção das amostras selecionadas como materiais adsorventes indicam que o processo adsorptivo ocorre apenas na superfície externa das amostras. Apesar destes tipos de materiais terem como características, possuir uma área de microporos maior que a área superficial externa, a adsorção dentro da estrutura dos poros dos materiais zeolíticos sintetizados é dificultada em virtude do tamanho da molécula do azul de metileno ($7,0 \times 16 \text{ \AA}$) (SIMONCIC; ARMBRUSTER, 2005), ser bem maior que a abertura das cavidades dos mesmos, a qual impede desta forma, o acesso do corante ao interior dos microporos do material adsorvente limitando assim o fenômeno adsorptivo.

Estas observações justificam a maior capacidade de adsorção e a maior eficiência adsorptiva para as amostras GISP e SOD, que possuem cristais com hábitos esféricos e assim maior área específica do que a amostra FAU que apresenta cristais com morfologia octaédrica e assim menor área específica.

No entanto, comparando-se os dados obtidos neste trabalho com os valores de capacidade de adsorção para diferentes materiais encontrados na literatura (Tabela 17) pode-se dizer que os produtos resultantes da síntese hidrotérmica do rejeito de caulim, inclusive amostra do tipo FAU, objeto principal neste estudo, podem vir a tornar-se dentro das condições pesquisadas, um bom adsorvente para corantes orgânicos.

Tabela 17 – Capacidade de adsorção de diferentes materiais.

Material Adsorvente	Capacidade de adsorção mg.g⁻¹	Referência
Caulim calcinado	7,59	Ghosh e Bhattacharyya, 2002
Argila	4,4 -6,3	Gurses et al., 2004
Cinza de carvão	4,47	Wang, Boyjoo e Choueib, 2005
Material zeolítico de rejeito de caulim	4,33 – 8,06	[este trabalho]
Zeólita de cinza de carvão	3,93	Fungaro, Izidoro e Almeida, 2005
Lama vermelha do refino da bauxita	2,49	Wang, Boyjoo e Choueib, 2005
Lã de vidro	2,24	Chakrabarti e Dutta, 2005
Cinza de carvão	1,10	Woolard, Strong e Erasmus, 2002

5 CONCLUSÕES

Zeólita NaP foi uma das principais fases cristalizadas, obtendo-se também caulinita como impureza, a partir de reações hidrotérmicas em meio alcalino do rejeito de caulim com uma fonte suplementar de sílica (metasilicato de sódio), utilizando-se uma composição do gel reacional de $3\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (3,5-5,0)\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ em uma temperatura de 115 °C por um período de 20 horas.

A relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, enquanto variável do processo, não influenciou de forma significativa na formação do produto sintetizado para as condições de tempo-temperatura estudadas, quando se utilizou rejeito de caulim, sem ativação térmica, como fonte de silício e alumínio na composição do gel reacional. Do contrário, ao ativar-se termicamente o rejeito de caulim, para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 3,0 e 4,0 mol, obteve-se zeólita faujasita como única fase presente; e para relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores (5,0 e 6,0 mol), zeólita chabazita foi encontrada como fase competitiva.

Zeólita faujasita do tipo NaY foi sintetizada utilizando rejeito de caulim ativado a 700 °C / 2 horas como fonte predominante de silício e alumínio. As condições para obtenção desta fase zeolítica com boa cristalinidade, elevada área superficial específica e termicamente estável foram conseguidas através da composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ adicionando-se metasilicato de sódio como fonte adicional de sílica para as reações de zeolitização ocorrendo sem agitação a 90 °C por 48 horas, e não sendo necessário submeter o gel a envelhecimento.

Zeólita do tipo faujasita NaX também foi sintetizada como fase predominante, com o metacaulim obtido nas mesmas condições utilizado como fonte de Si e Al, para uma composição do gel reacional de $6\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ com as reações de zeolitização ocorrendo a 90 °C por 20 horas, em processo estático, sem envelhecimento do gel, sendo necessário uma fonte adicional de sílica.

O aumento da temperatura proporcionou o surgimento de outras fases zeolíticas encontrando-se a zeólita NaA e NaP como fases concorrentes com a zeólita

faujasita, sendo que para um gel reacional de $4\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 4\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ submetido a reações de síntese a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas, zeólita NaP é o principal produto formado.

O estudo da variação do teor de sódio na mistura reacional revelou um aumento na cristalinidade relativa da zeólita faujasita para uma razão de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 6,0 mol. Zeólita A e hidroxisodalita também foram obtidas em condições diferenciadas de cristalinidade, onde se observa que, na medida em que se eleva a alcalinidade o aparecimento de hidroxisodalita é favorecido, encontrando-se esta como fase principal para as condições do gel de $10\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ sintetizado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas.

De uma forma geral, existe uma aparente competição entre as zeólitas NaA, NaP e hidroxisodalita e a zeólita faujasita. Deste modo, é importante um controle rigoroso dos parâmetros de reação tais como tempo e temperatura de cristalização e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para se obter a fase zeolítica desejada.

O material zeolítico formado a partir do rejeito de caulim, com e sem ativação térmica, mostra-se nas condições estudadas ser bastante promissor quanto à adsorção do azul de metileno, demonstrando uma boa eficiência de remoção do corante, principalmente em concentrações moderadas; podendo assim vir a ser usado de forma alternativa como adsorvente de baixo custo, pois seria produzido a partir de um material considerado rejeito. Dessa forma, o rejeito caulinitico pode ser reaproveitado saindo da condição de poluente para se tornar uma opção para soluções de problemas ambientais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a influência do tempo e da temperatura de envelhecimento do gel reacional na síntese de zeólitas do tipo faujasita a partir de metacaulinita obtida do rejeito de caulim;
- Realizar a síntese de materiais zeolíticos do tipo faujasita através de um sistema de agitação utilizando rejeito de caulim como fonte de Si e Al;
- Estudar a influência da adição de “sementes” de zeólita faujasita comerciais obtidas de produtos químicos puros, na síntese de materiais faujasíticos utilizando de rejeito de caulim;
- Realizar estudos de adsorção dos materiais obtidos, a fim de aplicá-los como adsorventes de baixo custo para remoção de outros tipos de corantes e de metais pesados em efluentes industriais.
- Calcular o grau de cristalinidade das amostras sintetizadas a 90 °C em um tempo de 48 e 72 horas através da composição molar de $7\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ comparando com uma zeólita comercial;
- Continuar os estudos em escala piloto, evoluindo para escala industrial, a fim de produzir material microporoso do tipo faujasita, aplicando-os em testes com o objetivo de serem utilizados como catalisadores;
- Sintetizar zeólita faujasita empregando como fonte adicional de sílcio materiais alternativos tais como diatomito, vidros, rejeitos industriais ricos em sílica, etc.

REFERÊNCIAS

AKOLEKAR, D.; CHAFFEE, A.; HOWE, R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, v. 19, p. 359-365, 1997.

ALBERT, B. R.; CHEETHAM, A. K.; STUART, J. A.; ADAMS, C. J. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 21, p. 133–142, 1998.

ALKAN, M.; HOPA, M. C.; YILMAZ, Z.; GULER, H. The Effect of alkali concentration and solid /liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 176-184, 2005.

ALTARE, C. R.; BOWMAN, R. S.; KATZ, L. E.; KINNEY, K. A.; SULLIVAN, E. J. Regeneration and long-term stability of surfactant-modified zeolite for removal of volatile organic compounds from produced water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 105, p. 305-316, 2007.

ATTA, A. Y.; AJAYI, O. A.; ADEFILA, S. S. Synthesis of Faujasite Zeolites from Kankara Kaolin Clay. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 3, p. 1017-1021, 2007.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

BAERLOCHER, Ch.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Eds. **Atlas of zeolite framework types**. 5 ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2001.

BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita de alta reatividade. Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, **ANTAC**, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

BARATA, M. S. **Aproveitamento dos resíduos cauliniticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria-prima para a fabricação de um material de construção (pozolanas)**. 2007. 396 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

BARRER, R. M. **Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves**. London: Academic Press, 1978.

BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. New York: Academic Press, 1982.

BASALDELLA, E. I.; BONETTO, R.; TARA, J. C. Synthesis of NaY zeolite on peformed kaolinite spheres. Evolution of zeolite content and textural properties with the reaction time. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 751-752, 1993.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 1723, 1940.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. New Jersey: Noyes Publications, 2001.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; DE CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo da transformação de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3rd ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Note on the adsorption and diffusion of methylene blue in glass fibers. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 286, p. 807-811, 2005.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin. **Journal of Porous Materials**, v.6, p. 283-297, 1999.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 187-198, 2004.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue - effect of ashing temperature. **Adsorption**, v. 12, p. 27-43, 2006.

CHEN, P. Y.; LIN, M. L.; ZHENG, Z. On the Original of the name Kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China. **Applied Clay Science**, v. 12, p. 1-25, 1997.

CHRISTIDIS, G. E.; PAPANTONI, H. Synthesis of FAU Type Zeolite Y from Natural Raw Materials: Hydrothermal SiO₂-Sinter and Perlite Glass. **The Open Mineralogy Journal**, v. 2, p. 1-5, 2008.

CINCOTTI, A.; LAI, N.; ORRÙ, R.; CAO, G. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 275-282, 2001.

COLINA, F. G.; LLORENS, J. Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium-potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, p. 302-311, 2007.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do Tipo AIPO: Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas. **Química Nova**, v. 19, p. 43-50, 1996.

COSTA, M. L.; SOUSA, D. J. L.; ANGÉLICA, R. S. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 27, p. 219-234, 2009.

COVARRUBIAS, C.; GARCÍA, R.; ARRIAGADA, R.; YÁNEZ, J.; GARLAND, M. T. Cr(III) exchange on zeolite obtained from kaolin and natural mordenita. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 220-231, 2006.

CUADROS J.; DUDEK, T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 1, p. 1-11, 2006.

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

DA PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 579-583, 2010.

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, p. 129-134, 1999.

DYER, A. **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**. Chichester: John Wiley & Sons, 1988.

ERDEM, E.; KARAPINAR, N.; DONAT, R. The removal of heavy metal cations by natural zeólitas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, p. 309-314, 2004.

FAGHIHIAN, H.; GODAZANDEHA; N. Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite. **Journal of Porous Materials**, v. 16, p. 331-335, 2009.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita a partir da cinza de casca de arroz**. 2006. 97 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. **Molecular sieve zeolites: I**. Advanced Chemical Series (Vol. 101). Washington: American Chemical Society, 1971.

FLANIGEN, E. M. **Studies in Surface Science and Catalysis** (Vol. 137). VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JENSEN, J. C. (Eds). Amsterdam: Elsevier, 2001.

FLORES, S. M. P; NEVES, R. F. Alumina para utilização cerâmica, obtida a partir do rejeito de beneficiamento do caulim. **Cerâmica**, v. 43, p. 173-177, 1997.

FLORES, S. M. P. **Aproveitamento do rejeito de caulim na produção de alumina para cerâmica e sílica de baixa granulometria**. 2000. 191 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, v. 30, n. 002, p. 31-35, 2005.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. **Química Nova**, v.32, n. 4, p. 955-959, 2009.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química**, v. 34, n. 1, p. 45-50, 2009.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 295-300, 2002.

GIANNETO, P. **Zeolitas**: Características, propiedades y aplicaciones industriales. In: Síntese de Zeolitas. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1989.

GOMES, C. F. **Argilas**: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 1968.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos**: Um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GURSES, A.; KARACA, S.; DOGAR, C.; BAYRAK, R.; AÇIKYILDIZ, M.; YALÇIN, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 269, p. 310-314, 2004.

HANSON, R. F.; ZAMORA, R.; KELLER, W. D. Nacrite, Dickite, and Kaolinite in one deposit in Nayarit, México. **Clays and Clay Minerals**, v.29, p.451-453, 1981.

HELLER-KALLAI, L.; LAPIDES, I. Reactions of kaolinites and metakaolinites with NaOH-comparison of different samples (Part 1). **Applied Clay Science**, v. 35, p. 99-107, 2007.

HILDEBRANDO, E. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Avaliação da capacidade adsortiva de materiais zeolíticos sintetizados a partir de rejeito de caulim. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: ABC, 2010. p. 2376-2387.

HOFSTETTER, J. K.; HITE, G. H. The use of the submerged demineralizer system at Three Mile Island. **Separation Science and Technology**, v. 18, p. 1747–1764, 1983.

HUO, Z.; XU, X.; LV, Z.; SONG, J.; HE, M.; LI, Z.; WANG, Q.; YAN, L.; LI, Y. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-5, 2012.

IGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operation and Environmental Applications**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

IVANOVA, E.; KOUMANOVA, B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 306-312, 2009.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 38-44, 2012.

JAMIL, T. S.; IBRAHIM, H. S.; EL-MAKSoud, I. H. A.; EL-WAKEEL, S. T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. **Desalination**, v. 258, p. 34-40, 2010.

JAMIL, T. S.; GHAFAR, H. H. A.; IBRAHIM, H. S.; EL-MAKSoud, I. H. A. Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 1844-1851, 2011.

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, p. 73-80, 2001.

KHAJAVI, S.; SARTIPI, S.; GASCON, J.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Thermostability of hydroxy sodalite in view of membrane applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 510–517, 2010.

KIM, W.; ZHANG, Q.; SAITO, F. Synthesis of zeólita A and X from kaolinite activated by mechano-chemical treatment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 33, p. 217-222, 2000.

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

KLOPROGGE, J. T.; HAMMOND, M.; HICKEY, L.; FROST, R. L. Low temperature synthesis of cobalt clays. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, p. 931-933, 2002.

KOVO, A. S.; HERNANDEZ, O.; HOLMES, S. M. Synthesis and characterization of zeolite Y and ZSM-5 from Nigerian Ahoko kaolin using a novel, lower temperature, metakaolinization technique. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, p. 6207-6212, 2009.

LAMBERT, J. F.; MINMAN, W. S.; FRIPIAT, J. J. Revisiting kaolinite dehydroxylation: A silicon-29 and aluminum-27 MAS NMR study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 3517-3522, 1989.

LAPIDES, I.; HELLER-KALLAI, L. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica - Comparison of different samples (part 2). **Applied Clay Science**, v. 35, p. 94-98, 2007.

LECHERT, H.; STAELIN, P.; KUNTZ, C. Quantitative relations of the batch composition and the Si/Al ratio in the product of zeolites. **Zeolites**, v. 16(2-3), p. 149-156, 1996.

LECHERT H. The pH value and its importance for the crystallization of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22(4), p. 519-523, 1998.

LEE, H. **A New Strategy for Synthesizing Zeolites and Zeolite-like Materials**. California: California Institute of Technology, 2005.

LEI, L.; LI, X.; ZHANG, X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeólita. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 359-366, 2008.

LIU, X.; YAN, Z.; WANG, H.; LUO, Y. In situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 12, p. 63-70, 2003.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p. 34-39, 2012.

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

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. 1ª ed., CETEM / CNPq, (Série Tecnologia Mineral 68), Rio de Janeiro, 1995.

MACKENZIE, R. C. **Differential Thermal Analysis 1**. London: Academic Press, 1970.

MADHUSOODANA, C. D.; DAS, R. N.; KAMESHIMA, Y. Preparation o ZSM-5 zeolite honeycomb monoliths using microporous silic obtained from metakaolinite. **Journal of Porous Materials**, v.12, n. 4, p. 273-280, 2005.

MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia**: aplicação como adsorvente. 2007. 93 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

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, p. 319-324, 2007.

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

MARTELLI, M. C. **Transformações térmicas e propriedades cerâmicas de resíduos de caulins das regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. 2006. 160 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

MÁRTIRES, R. A. C. **Caulim**. In: Economia Mineral do Brasil – Brasília-DF: DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), 2009.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE; H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos temáticos de química nova na escola**, p 25-34, edição especial, 2001.

MASSIOT, D.; DION, P.; ALCOVER, J. F.; BERGAYA, F. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, p. 2940-2944, 1995.

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

MENEZES, R. R.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim para a produção de corpos mulíticos. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 388-395, 2007.

MIGNONI, M. L.; PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, v. 41, p. 99-104, 2008.

MINATELLI, D. C. **Estudo da síntese da zeólita ofretita, em escala de laboratório**. 1992. 117 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. (Eds.). **Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Editora CETEM, 2005.

MORAIS, M. R. C. **Estudo do desenvolvimento de processo da zeólita P: aplicação como adsorvente na secagem de ar**. 2011. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

MUNHOZ JR, A. H. **Síntese de NH₄ZSM5 e NaZSM5 em escala de laboratório**. 1992. 137 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

MURAT, M.; AMORKRANE, A.; BASTIDE, J. P.; MONTANARO, L. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. **Clay Minerals**, v. 27, p. 119-130, 1992.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, p. 207-221, 2000.

MURRAY, H. H., KELLER, W. D. **Kaolins, kaolins and kaolins**. In: MURRAY, H. H., et al. (Eds.), Chapter in kaolin genesis and utilization, Special Publ. No. 1. The Clay Minerals Society, p. 1-24, 1993.

NEWSAM, J. M. In: CHEETHAM, A. K; DAY, P. (Eds.). **Solid State Chemistry: Compounds**. New York: Oxford University Press, 1992.

OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. **Zeolite Synthesis**. Washington: American Chemical Society, 1989.

PERISSINOTTO, M.; STORARO, L.; LENARDA, M.; GANZERLA, R. J. Solid acid catalysts from clays: Acid leached metakaolin as isopropanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 121, p. 103-109, 1997.

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

PUCCI, J. R.; SOUZA SANTOS, P. Estudo sobre a obtenção de zeólitos de sódio e de prata a partir da caulinita. **Ciência e Cultura**, v. 15, n. 119, 1963.

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

RABO, J. A. **Zeolite Chemistry and Catalysis**. Washington: American Chemical Society, 1979.

RAFATULLAHA, M.; SULAIMANA, O.; HASHIMA, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.

REES, L. V. C.; CHANDRASEKHAR, S. Hydrothermal reaction of kaolinite in presence of fluoride ions at pH < 10. **Zeolites**, v. 13, p. 534-541, 1993.

REYES, C. A. R.; FIALLO, L. Y. V. Application of illite- and kaolinite-rich clays in the synthesis of zeolites for wastewater treatment. In: DAR, I. A.; DAR, M. A. (Eds.). **Earth and Environmental Sciences**. Croatia: In tech, 2011.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; ROBERTS, C. L. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using fly ash, natural clinker and synthetic zeólitas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 23-35, 2008.

RÍOS, C. A.; WILLIAMS, C. D.; FULLEN, M. A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 446-454, 2009.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. **Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}** . 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ROCHA, J.; KLINOWSKI, J. Solid-state NMR studies of the structure and reactivity of metakaolinite. **Angewandte Chemie International**, Edition in English, v. 29, p. 553-554, 1990.

RODRIGUES, S. **Estudo da síntese da zeólita mordenita, em escala de laboratório a partir de matérias-primas nacionais, visando seu emprego na concentração de oxigênio do ar atmosférico**. 1984. 152 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

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

SALTALI, K.; SARI, A.; AYDIN, M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. **Journal of Hazardous Materials**, v.141, p. 258-263, 2007.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2001.

SCHÜTH, Ch.; KUMMER, N-A.; WEIDENTHALER, C.; SCHAD, H. Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 52, p. 197-203, 2004.

SILVA, A. C.; VIDAL, M.; PEREIRA, M. G. Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim. **Revista Escola de Minas (Rem)**, v. 54, n. 2, p. 133-136, 2001.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, p. 87-95, 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an Introduction**. 3rd ed. New York: Taylor & Francis, 2005.

SOHRABNEZHAD, S.; POURAHMAD, A. Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeolite. **Desalination**, v. 256, pp. 84-89, 2010.

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

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Vol. 2 e 3. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

STAMIREN, D. N. Properties of the zeolite, faujasite, substitutional series: a review with new data. **Clays and Clay Minerals**, v. 21, p. 379-389, 1973.

TSAI, W. T.; HSIEN, K. J.; HSU, H. C. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeólita. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 635-641, 2009.

VAN DER MAREL, H. W.; BENTELSPACHER, H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. Amsterdam: Elsevier, 1976.

VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data Handbook for clay materials and other non-metallic minerals**. Oxford: Pergamon Press, 1979.

WANG, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A. A. Comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. **Chemosphere**, v. 60, p. 1401-1407, 2005.

WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeólita MCM-22 for basic dye removal from wastewater, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 71-78, 2006.

WINGENFELDER, U.; HANSEN, C.; FURRER, G.; SCHULIN, R. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeólitas. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 4606-4613, 2005.

WOOLARD, C. D.; STRONG, J.; ERASMUS, C. R. Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams. **Applied Geochemistry**, v.17, p. 159-164, 2002.

XU, M.; CHENG, M.; BAO, X.; LIU, X.; TANG, D. Growth of zeolite KSO1 on calcined kaolin microspheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, p. 2965-2966, 1999.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2003.

ZENDEHDEL, M.; KALATEH, Z.; ALIKHANI, H. Efficiency evaluation of NaY zeolite and TiO₂/NaY zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 8, n. 3, p. 291-298, 2011.

ZHOLOBENKO, V. L.; DWYER, J.; ZHANG, R.; CHAPPLE, A. P.; RHODES, N. P.; STUART, J. A. Structural transitions in zeolite P: An *in situ* FTIR study. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, n.12, p. 1779-1781, 1998.

ZUBOWA, H. L.; KOSSLICK, H.; MULLER, D.; RICHTER, M.; WILDE, L.; FRICKE, R. Crystallization of phase-pure zeolite NaP from MCM-22-type gel compositions under microwave radiation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, p. 542-548, 2008.