



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

**MARA ROSANA DE CARVALHO MORAIS**

**ESTUDO DO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DA ZEÓLITA P: APLICAÇÃO  
COMO ADSORVENTE NA SECAGEM DE AR**

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

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Marlice Cruz Martelli**

**BELÉM  
2011**

MARA ROSANA DE CARVALHO MORAIS

**ESTUDO DO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DA ZEÓLITA P: APLICAÇÃO  
COMO ADSORVENTE NA SECAGEM DE AR**

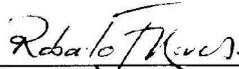
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Linha de Pesquisa: Processos Inorgânicos**

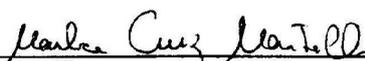
**Data da Avaliação: 30/09/2011.**

**Conceito: Aprovada.**

**BANCA EXAMINADORA**



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



Prof. Dra. Marlice Cruz Martelli  
(FEQ – ITEC – UFPA – Orientadora)



Prof. Dr. Denilson Luz da Silva  
(FEQ – ITEC - UFPA - Membro)



Prof. Dr. Robson da Silva Gurjão  
(FAUNI - Membro Externo)

*Dedico esta Dissertação aos meus amados pais: Ronan Cardoso Morais e Maria do Carmo Félix de Carvalho, a minha amada irmã e amiga Márcia Renata de Carvalho Morais, a jóia da minha vida, meu filho amado, Luiz Guilherme Morais Borges.*

## AGRADECIMENTOS

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

Em primeiríssimo lugar à Deus pelo amparo nos momentos cruciais na realização desta obra.

A existência de meu filho Luiz Guilherme, pois este é minha maior motivação de sempre buscar novos horizontes. Te amo mais do que tudo, meu filho abençoado.

Ao Professor e Orientador Dr. Roberto de Freitas Neves pelo exemplo de profissionalismo, pelos ensinamentos indispensáveis na construção desse trabalho e na qualidade de minha formação profissional, pela confiança, estupenda orientação, grandiosa motivação e amizade.

A minha Coorientadora Professora Dra. Marlice Cruz Martelli, pela orientação competente, amizade e pelo estímulo a vencer os desafios com determinação e espírito científico.

Aos meus Pais Ronan Cardoso Morais e Maria do Carmo Félix de Carvalho, pelo total apoio nas horas que precisei me ausentar, cuidaram com muito amor, de meu filho Luiz Guilherme.

A minha amada irmã Marcia Renata de C. Morais, por todas as conversas, desabafos e lágrimas que derramei durante todo o trajeto rumo à construção desta obra. Obrigada Mana! E desculpa pelas raivas.

A minha secretária Josilene Brasil pela dedicação em cuidar da minha jóia rara, meu filho. Pelo respeito e amizade que me dedicou. Para sempre grata.

A Universidade Federal do Pará, pela oportunidade de me permitir subir mais um degrau dessa grande escada.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pelo comprometimento com ensino e com a pesquisa de uma forma espetacular e pela qualidade das pessoas que ali trabalham para manterem a excelência.

Aos técnicos do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao Sr. Natalino, Lúcia e Lopes.

A amada amiga Daniela Lira de Santana pelo acolhimento durante o período que estive no Mestrado, pelo enorme carinho e pela grandiosa amizade que construímos. Valeu Dani!!

Aos queridos amigos Carlos Augusto Jr., Cristiane Moraes, “Aninha” (Ana Áurea) e Emerson, pelos abusos de informações (risos). Aprendi a crescer junto à vocês meus amigos. Depois acertaremos as contas (risos).

Ao Prof. Dr. Rômulo S. Angélica, pela confiança e pelo acréscimo de conhecimento repassado.

Aos amigos e colegas de trabalho pelo apoio e companheirismo nos momentos que mais precisei: Liliane, Suzianny, Marcos Vinícios, Daniela e Cristiane (DRX).

A amiga Kelly Cristina pela amizade, companheirismo, carinho, pelas trocas de conhecimento e de idéias, que sempre estiveram presentes em nossas conversas, obrigada pela sua admiração. Meu carinho aos seus pequenos: Vítor e Carlinha. Deus abençoe vocês.

Ao amigo Cidemar Paixão pelas colaborações, pela amizade, carinho, companheirismo e ajuda nos momentos que precisei.

Ao amigo Lúcio da Silva Barbosa Filho pela amizade, carinho, pelas boas rizadas, e por tudo de bom que tem acontecido em minha vida profissional. Obrigada meu ilustre amigo pela total confiança que me dedicaste. Eternamente grata!

Aos amigos da graduação pela abençoada amizade que construímos, pelo carinho e pelas trocas de incentivo e motivação.

Ao Professor Dr. Eng<sup>o</sup>. Químico Lênio Faria e sua esposa Msc. Eng<sup>a</sup>. Química Elisângela, que me mostraram carinho e amizade nesta caminhada, foi tudo de bom nossos passeios em Foz do Iguaçu. Muitas diversões e travessuras. Meu carinho também para os seus pequenos Joãozinho e Pedrinho. Muito fofos da tia Mara.

Ao Prof. Dr. Cláudio Lamarão e a técnica Macriz e Ana Paula, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura-IG (UFPA), pelas análises de MEV.

A todos os colegas da turma de mestrado 2009, pela satisfação de passarmos juntos momentos importantes e decisivos nesses dois anos de curso: Márcia Rabelo, Maria, Elza, Euzely, João, Maria Vitória, Érica, Júlio, Jean, Wanderson, Lênio Jr., Waldemir, Gabriela, Marcilene, Anderson, Juliana, Jacilene e todos os demais.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela sua genialidade, pela incansável disposição em ajudar e pelos ensinamentos.

Aos professores do PPGG (IG/UFPA) pelos conhecimentos transmitidos, que foram indispensáveis na minha formação profissional, em especial a Prof<sup>a</sup>. Wanda Porpino pela disposição em ajudar-me sempre que precisei.

A uma pessoa muito especial que neste último momento tornou-se um grande amigo e companheiro, me dando forças pra continuar na batalha sempre com alegria nos olhos, Ronny Silva.

Ao Sr. Ribamar, secretario do PPEQ, pela dedicação ao seu trabalho e boa vontade com que trata as pessoas, e por tirar minhas dúvidas sempre que necessário.

A VALE pela aprovação do meu projeto, por acreditar no potencial desta obra e indispensável apoio financeiro durante esses 24 meses.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a conclusão desse trabalho. Meu sincero obrigado.

**ABRA SUAS ASAS...**

*Para aprender a voar, você precisa correr algum risco.*

*Mas, se não quiser correr riscos, talvez seja melhor resignar-se a continuar caminhando para sempre. Pois, todos temos asas, e usá-las é escolha de cada um. Mas, se você não usa as suas por achar que não sabe voar e está cansado de caminhar, topando com pedras e buracos em seu trajeto, posso compartilhar com você o que sei sobre a capacidade de voar.*

*Abri minhas asas e me arrisquei porque não via sentido em me poupar para essa jornada maravilhosa que é a vida. Levei alguns tombos e me arranhei um pouco, mas não morri. Em vez disso, tornei-me capaz de alçar vôos cada vez mais longos e mais altos.*

*Para todos os que se sentem angustiados, insatisfeitos, pressionados, infelizes, sem rumo, frustrados ou deprimidos, eu digo: abra as suas asas! Não duvide que você seja capaz de voar, pois todos nós somos. Você talvez leve alguns tombos, o que faz parte do aprendizado, mas não morrerá, assim como eu não morri. Na verdade, os tombos o ensinarão a viver. Você pode continuar caminhando se quiser. Não há nada de errado nisso.*

*Mas também pode ousar abrir suas asas e ser feliz.*

*E é isso que desejo a você!*

**Mara Moraes,**

**(Adaptação do livro “Qual é o seu lugar no mundo?”)**

## RESUMO

No estudo do desenvolvimento de um processo de síntese de zeólita P foi utilizado o caulim *Tube Press*, antes denominado de rejeito caulínico, proveniente de uma empresa de beneficiamento de caulim para cobertura de papel localizada na região Amazônica. Além desse subproduto (*Tube Press*), metacaulim, obtido da calcinação do mesmo foi utilizado como fonte de alumina e sílica. Diatomito foi acrescentado como fonte complementar de sílica e uma solução de hidróxido de sódio a 5M como fonte de sódio. No processo de síntese foram estudadas outras variáveis, além do Si e Al (caulinita e metacaulinita), como, temperatura, tempo, razão molar Si/Al e teor de sódio, afim de se determinar as condições ideais na síntese da zeólita P. Os materiais de partida e os produtos de síntese foram identificados e caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX), análise química (FRX), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Dentre os ensaios realizados em laboratório, o que apresentou os melhores resultados na obtenção de zeólita P pura foi o que partiu do metacaulim submetido a 110°C por 24 horas, para a razão molar Silício/Alumínio de 3:1 e 3,5:1. Estabelecidos estes parâmetros foram realizados os ensaios de adsorção de umidade e um estudo de processo de reutilização da zeólita P após 10 ciclos de calcinações a 400°C por 2 horas, apresentando os gráficos que correspondem a todos os resultados dos ensaios realizados.

Palavras Chaves: zeólita P, caulim *Tube Press*, síntese, MEV e adsorção.

## ABSTRACT

In the study of the development of a process of synthesis of zeolite P was used kaolin Tube Press, formerly known as tailings kaolinitic, from a company processing of kaolin for paper coating located in the Amazon region. In addition to this by-product (Tube Press), metakaolin, obtained by calcining it was used as a source of alumina and silica. Diatomaceous earth was added as an additional source of silica and a solution of 5M sodium hydroxide as a source of sodium. In the synthesis process were studied other variables, in addition to Si and Al (kaolinite and metacaulinita), such as temperature, time, molar ratio Si / Al and sodium content in order to determine the ideal conditions for the synthesis of zeolite P. The starting materials and products of synthesis were identified and characterized by X-ray diffraction (XRD), chemical analysis (XRF), Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (DTA / TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Among the tests performed in the laboratory, which showed the best results in obtaining pure zeolite P was what came from metakaolin subjected to 110 ° C for 24 hours for the molar ratio of silicon / aluminum ratio of 3:1 and 3.5:1. Set these parameters were the tests of moisture adsorption process and a study on reuse of zeolite P after 10 cycles of calcinations at 400 ° C for 2 hours, with graphics that match all the results of tests performed.

Keywords: P zeolite, kaolin *tube press*, synthesis, SEM and adsorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Estrutura 1 -	Argilominerais: a) folha tetraédrica e b) folha octaédrica	23
Estrutura 2 -	Gibbsita (a), Sílica (b), Montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d)	24
Estrutura 3 -	Ligações da caulinita (e)	24
Fotografia 1 -	Mina de Caulim da PPSA	25
Quadro 1 -	Capacidade instalada de produção de caulim no Brasil – 2007	26
Fotografia 2 -	Lagoas de Sedimentação	28
Estrutura 4 -	Unidade formadora da zeólita - Tetraedro de Si ou Al	33
Figura 1 -	As unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit- SBU)	34
Figura 2 -	Unidade básica de construção para aluminosilicatos	35
Estrutura 5 -	Zeólita P segundo padrão da IZA	47
Estrutura 6 -	Zeólita P segundo padrão da IZA	47
Estrutura 7 -	Estrutura da zeólita P segundo padrão da IZA	48
Difratograma 1 -	Raios-X da zeólita P	48
Figura 3 -	Isotermas de Adsorção	57
Figura 4 -	Classificação das isotermas de adsorção	58
Fotografia 3 -	Rejeito de caulim RCI - Imerys Rio Capim Caulim	63
Fotografia 4 -	Autoclaves de aço inoxidável utilizadas para síntese de zeólita P	65
Desenho 1 -	Procedimento de mistura reacional para o processo de síntese	65
Desenho 2 -	Esquema de filtragem do processo de síntese da zeólita P	66
Fluxograma 1 -	Representação do processo de síntese desenvolvido neste trabalho	66
Fluxograma 2 -	Visão geral sobre as várias etapas de desenvolvimento do trabalho, do processo de síntese aos ensaios de desempenho como adsorvente	67
Fotografia 5 -	Porta-amostras utilizado no equipamento de difração.	73
Desenho 3 -	Preparação da amostra de zeólita P seca à 400°C por 2 horas	75
Desenho 4 -	Representação do esquema preparado para se obter a zeólita P completamente saturada de água para a adsorção de umidade do ar	76
Fluxograma 3 -	Representação esquemática do ciclo de estabilidade de utilização da zeólita P	77

Difratograma 2 - Raios-X do caulim <i>tube press</i> oriundo das centrífugas	
Difratograma 3 - Raios-X do metacaulim do caulim “ <i>tube press</i> ”	79
Difratograma 4 - Raios-X do diatomito (CELITE-545), e do mesmo material submetido à 10°C por 24h	80
Difratograma 5 - Amostra 2:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C	87
Difratograma 6 - Amostra 2,5:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C	88
Difratograma 7 - Amostra 3:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C	88
Difratograma 8 - Amostra 3,5:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C	89
Difratograma 9 - Conjunto de resultados das amostras, com as diferentes relações molares Si/Al	90
Difratograma 10 - Amostras, com variação da temperatura de 110°C para 150°C, com variáveis fixas de teor de sódio 5M e tempo de 24h	90
Difratograma 11 - Conjunto de resultados das amostras, com variação da temperatura à 150°C	92
Difratograma 12 - Amostras com variação da concentração de sódio, na razão molar Si/Al 3:1, com tempo de 24h à 110°C	93
Difratograma 13 - Conjunto de resultados das amostras, com influência da concentração de sódio na R.M. Si/Al 3:1	94
Difratograma 14 - Amostras com variação da concentração de sódio na razão Si/Al 3,5:1, com tempo de 24h à 110°C	95
Difratograma 15 - Conjunto de resultados das amostras, com influência da concentração de sódio na R.M. Si/Al 3,5:1	96
Difratograma 16 - Amostras com influência do tempo de reação, à 110°C, na razão molar Si/Al 3:1 e teor de sódio 3 molar	97
Difratograma 17 - Conjunto de resultados das amostras, com influência da variação do tempo de reação, na R.M. Si/Al 3:1 e teor de sódio 3 molar	98
Difratograma 18 - Difratograma das amostras com variação do tempo de reação, à 110°C, razão molar Si/Al 3,5:1 e teor de sódio 3 molar	99
Difratograma 19 - Conjunto de resultados das amostras, com influência da variação do tempo de reação, R.M. Si/Al 3,5:1, teor de sódio 3 molar à 110°C	100
Difratograma 20 - Amostras com variação do tempo de reação, razão molar 3:1, teor de sódio 5 molar à 110°C	101

Difratograma 21 -	Amostras com variação do tempo de reação, razão molar 3,5:1, teor de sódio 5 molar à 110°C	
Difratograma 22 -	Comparação das amostras com teor de sódio 3M e 5M, e razão 3:1	103
Difratograma 23 -	Comparação das amostras com teor de sódio 3M e 5M, e razão 3,5:1.	103
Espectro 1-	Resultado do EDS referente ponto 1 da imagem 4	107
Espectro 2 -	Resultado do EDS referente ponto 2 da imagem 4	108
Espectro 3 -	Resultado do EDS referente ponto 3 da imagem 4	108
Gráfico 2 -	Isotermas dos ensaios preliminares de adsorção de Ar na zeólita P: 3,5:1	111
Gráfico 3 -	Isoterma de adsorção de umidade de ar dos ensaios realizados, em duplicata, com a Zeólita P 3:1 e a média correspondente aos dois ensaios	113
Gráfico 4 -	Isoterma de adsorção de umidade de ar dos ensaios realizados, em duplicata, com a Zeólita P 3,5:1 e a média correspondente aos dois ensaios	113
Gráfico 5 -	Média das isotermas de adsorção de umidade de ar, das duas zeólitas com razões molares Si/Al distintas	114
Gráfico 6 -	Porcentagem de adsorção de umidade de AR x N° de Ciclos, para o teste de eficácia de reutilização da zeólita P	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados da produção beneficiada e do resíduo de processo das três mineradoras de caulim, desde a instalação até o ano de 2005 expresso em toneladas / ano	20
Tabela 2- Reserva e produção mundial de caulim	27
Tabela 3 - Classificação das zeólitas segundo Breck	34
Tabela 4 - Classificação IUPAC das zeólitas	36
Tabela 5 - Estabilidade ácida de algumas zeólitas	40
Tabela 6 - Relação entre o valor de $R_L$ e processo de adsorção	60
Tabela 7 - Variação da razão molar Si/Al e as demais variáveis constantes	68
Tabela 8 - Variação da razão molar Si/Al e da temperatura	69
Tabela 9- Variação da concentração de sódio	70
Tabela 10 - Variação do Tempo de Reação	71
Tabela 11 - Variação do tempo de reação	72
Tabela 12 - Dados dos padrões de difração de raios-X para caulinita e do caulim <i>Tube Press</i> com as respectivas fichas do PDF – ICDD	79
Tabela 13 - Análise química e perda ao fogo do caulim <i>Tube Press</i>	81
Tabela 14 - Análise química e perda ao fogo do diatomito (Celite 545)	82
Tabela 15 - Principais elementos constituintes da zeólita P geradas pelo MEV	108
Tabela 16 - Experimento Inicial: Perda de umidade da amostra seca à 400°C/2h	109
Tabela 17 - Resultados preliminares da adsorção de umidade de ar na zeólita P seca à 400°C/2h, na razão molar <i>Si/Al 3:1</i> (Duplicata)	110
Tabela 18 - Resultados preliminares da adsorção de umidade de ar na Zeólita P seca à 400°C/2h, na razão molar <i>Si/Al 3,5:1</i> (Duplicata)	111
Tabela 19 - Resultados dos experimentos comparativos entre cristobalita e zeólita P, referentes à perda de umidade após calcinação de 400°C/2h	112
Tabela 20 - Dados comparativos da cinética de adsorção de ar (média em %), utilizando zeólita P e cristobalita	112
Tabela 21 - Resultados dos ciclos de adsorção da zeólitas P na razão molar Si/Al 3,5:1 – teste de estabilidade de reutilização	114

Tabela 22 - Resultados dos ciclos de adsorção da zeólita P na razão molar Si/Al 3:1 – teste de estabilidade de reutilização

### LISTA DE SÍMBOLOS

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

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	20
1.2	OBJETIVOS.....	21
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1	ARGILAS.....	22
2.2	CAULIM .....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Constituições e Aplicações .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Produção de caulim na Região Amazônica.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.3</b>	<b>O Caulim e o Mercado Internacional.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2.4</b>	<b>A Problemática do Caulim .....</b>	<b>27</b>
2.3	METACAULIM.....	29
2.4	DIATOMITO .....	30
2.5	ZEÓLITAS.....	31
<b>2.5.1</b>	<b>Registro Histórico.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Composição Química .....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Estrutura e Classificação .....</b>	<b>33</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Troca Iônica .....</b>	<b>36</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Aplicações Industriais .....</b>	<b>37</b>
2.6	CATÁLISE EM ZEÓLITA.....	38
2.7	ESTABILIDADE TÉRMICA DE ZEÓLITAS.....	39
2.8	ESTABILIDADE DE ZEÓLITA EM MEIO ÁCIDO .....	39
2.9	ZEÓLITA NATURAL .....	41
<b>2.9.1</b>	<b>Tipos de Depósitos .....</b>	<b>41</b>
2.10	ZEÓLITA SINTÉTICA .....	42
<b>2.10.1</b>	<b>Síntese de Zeólitas .....</b>	<b>42</b>
<b>2.10.2</b>	<b>Processos de Síntese.....</b>	<b>43</b>
<b>2.10.3</b>	<b>Aplicações Industriais das Zeólitas.....</b>	<b>45</b>
2.11	ZEÓLITA P.....	47

2.11.1	<b>Estrutura da Zeólita P .....</b>	<b>47</b>
2.11.2	<b>Métodos de Obtenção da Zeólita P .....</b>	
2.12	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>50</b>
2.12.1	<b>Tipos de Adsorção .....</b>	<b>54</b>
2.12.2	<b>Isotermas de Adsorção.....</b>	<b>56</b>
2.12.3	<b>Modelos Matemáticos.....</b>	<b>59</b>
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>63</b>
3.1	<b>MATERIAIS .....</b>	<b>63</b>
3.2	<b>MÉTODO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA .....</b>	<b>64</b>
3.2.1	<b>Caracterização Mineralógica, Física e Química das Matérias Primas de Síntese.....</b>	<b>64</b>
3.2.2	<b>Produção de Material Calcinado .....</b>	<b>64</b>
3.2.3	<b>Processo de Síntese .....</b>	<b>64</b>
3.2.4	<b>Caracterização do Material Sintetizado.....</b>	<b>67</b>
3.2.5	<b>Ensaio Preliminares.....</b>	<b>67</b>
3.2.5.1	<b>Grupo I – Influência da Relação Molar Si/Al.....</b>	<b>68</b>
3.2.5.2	<b>Grupo II – Influência da Temperatura .....</b>	<b>68</b>
3.2.5.3	<b>Grupo III - Influência da Concentração de Sódio.....</b>	<b>69</b>
3.2.5.4	<b>Grupo IV - Influência do Tempo de Reação (Autoclavagem).....</b>	<b>70</b>
3.3	<b>CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM TUBE PRESS E DO DIATOMITO.....</b>	<b>72</b>
3.3.1	<b>Difração de Raios-X .....</b>	<b>72</b>
3.3.2	<b>Análise Química – Fluorescência de Raios-X (FRX) .....</b>	<b>74</b>
3.3.3	<b>Análise Térmica Diferencial ATD e Termogravimétrica TG .....</b>	<b>74</b>
3.3.4	<b>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....</b>	<b>74</b>
3.4	<b>ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>75</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>78</b>
4.1	<b>DRX DO CAULIM TUBE PRESS.....</b>	<b>78</b>
4.2	<b>DRX DO DIATOMITO – CELITE 545 .....</b>	<b>80</b>
4.3	<b>ANÁLISE QUÍMICA: FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....</b>	<b>81</b>
4.3.1	<b>Caulim Tube Press .....</b>	<b>81</b>
4.3.2	<b>Diatomito – CELITE 545.....</b>	<b>82</b>
4.4	<b>ATD/TG .....</b>	<b>83</b>
4.4.1	<b>Caulim Tube Press .....</b>	<b>83</b>

4.4.2	<b>Do Diatomito – Celite 545</b> .....	<b>83</b>
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV .....	84
4.5.1	<b>Caulim Tube Press</b> .....	<b>85</b>
4.5.2	<b>Diatomito CELITE 545</b> .....	<b>86</b>
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	87
4.6.1	<b>Grupo I – Influência da Relação Molar Si/Al</b> .....	<b>87</b>
4.6.2	<b>Grupo II – Influência da Temperatura</b> .....	<b>90</b>
4.6.3	<b>Grupo III – Influência da Concentração de Sódio</b> .....	<b>92</b>
4.6.4	<b>Grupo IV – Influência do Tempo de Reação.</b> .....	<b>96</b>
4.7	ATD/TG DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....	104
4.8	MEV E EDS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....	106
4.8.1	<b>Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</b> .....	<b>107</b>
4.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AR.....	109
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>117</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>118</b>

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

O rejeito do beneficiamento de caulim torna-se um problema ambiental, não pelo que se refere à toxicidade, já que é formado praticamente por caulinita, entretanto, o extenso volume gerado. Para tal resíduo, mesmo não sendo tóxico, deve ser proporcionada uma destinação final adequada, pois gera um custo ao empreendimento.

Este resíduo possui em sua composição, baixíssimas concentrações de quartzo e anatásio, devido a isso se torna uma excelente matéria prima para a produção de uma metacaulinita com alto grau de pureza. As reservas de caulim natural possuem quantidades significativas de quartzo, o que diminui o grau de pureza da metacaulinita formada, proporcionando com isso uma diminuição na reatividade do material, pois é formado por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e anatásio ( $\text{TiO}_2$ ).

Uma proposta parcial de solução é o uso do rejeito de caulim na produção de zeólitas sintéticas. Devido às proporções de alumínio e silício o caulim torna-se uma excelente matéria prima para a formação deste produto. Zeólitas são aluminosilicatos hidratados com uma estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva (LUZ; DAMASCENO, 1995).

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

aplicações na indústria petroquímica, troca iônica em detergentes e na síntese de produtos orgânicos em geral.

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

Neste estudo o material de partida utilizado, fornecido pela empresa Imerys Rio Capim Caulim (IRCC), localizada no município de Barcarena, no Estado do Pará, denominado caulim *tube press* (TP), mostrou-se constituído principalmente do mineral caulinita, fonte potencial para a produção de zeólitas sintéticas. Ao falar desse tipo de caulim, pode-se dizer que o mesmo apresenta um menor valor comercial em relação ao caulim utilizado para a cobertura de papel e constitui-se basicamente do antigo rejeito que era eliminado como fração grossa do processo de centrifugação, hoje sendo um produto de comercialização.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Embora a atividade mineradora tenha uma grande importância na economia do estado do Pará, as inúmeras empresas instaladas na região, devido sua elevada produção, geram uma quantidade significativa de rejeito, que é disposto, de diversas formas, ao meio ambiente. No estado do Pará, hoje, existem duas indústrias de beneficiamento de caulim para papel, antes de 2010 eram três: Pará Pigmentos (PPSA) pertencente ao grupo Vale, Imerys Rio Capim Caulim (RCC) e mais a Caulim da Amazônia (CADAM). Em 2010 Pará Pigmentos foi vendida para a empresa Imerys, e ocorreu a fusão dessas duas indústrias. Segundo dados do DNPM (Mineral Commodity Summaries) em 2008, a produção de caulim beneficiado correspondem, na Região Norte, a 96% do total da produção nacional de 2,6 milhões de toneladas de minério, com a seguinte distribuição: Imerys (40%), PPSA (24%) e CADAM (32%). No caso do beneficiamento de caulim, dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro é basicamente constituído de quartzo, proveniente da etapa de desareamento (cerca de 10%); já no segundo tipo a quantidade resultante é mais significativa, em torno de 26% da produção bruta, devido ser originado das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, sendo esse tipo armazenado em grandes lagoas de sedimentação. A cada tonelada de caulim para cobertura de papel produzida são gerados aproximadamente 25% de rejeito de caulim, desse modo pode ser feita uma estimativa utilizando-se os dados da Tabela 1, que corresponde a produção de caulim para cobertura de papel produzidos pelas três indústrias e as respectivas geração de rejeito no período de 1976 a 2005, que está em torno de 7.766.300 toneladas.

Tabela 1 - Dados da produção beneficiada e do resíduo de processo das três mineradoras de caulim, desde a instalação até o ano de 2005 expresso em toneladas / ano

Empresa	ANO	Caulim Beneficiado	Rejeito Caulim
CADAM	1976 – 2005	12.664.193	4.988.924
PPSA	1996 - 2005	3.029.213	2.019.475
IRCC	1996 - 2005	7.759.010	751.901
	TOTAL		<b>7.766.300</b>

Fonte: BARATA (2007).

Esse resíduo é o próprio caulim, constituído basicamente por caulinita, sendo que a sua granulometria é inadequada para a cobertura de papel, caracterizando dessa maneira em um material com grande potencial para ser empregado como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações. Por esse motivo, o grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada em conjunto com o Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Química, da Universidade Federal do Pará vem utilizando esse material para o desenvolvimento de trabalhos, como por exemplo, síntese de zeólitas, produção de refratários, agregados na construção civil, entre outros.

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostos de tetraedros do tipo TO ( $T = \text{Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co}$ ) unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio. Devido suas propriedades originadas da estrutura microporosa, as zeólitas são amplamente usadas no processo de adsorção, troca iônica e catálise.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é realizar um estudo para o desenvolvimento de um processo para a produção de zeólita P a partir da utilização do rejeito de beneficiamento de caulim da região do Rio Capim, que é referenciado como um produto comercial denominado *Caulim Tube Press*, por apresentar um menor valor comercial em relação ao caulim utilizado para a cobertura de papel, constituindo-se basicamente do antigo rejeito que era eliminado como fração grossa do processo de centrifugação, hoje, sendo um produto de comercialização. No sentido de disponibilizar mais uma viabilidade técnica para redução do armazenamento deste caulim de baixo valor, será apresentado um estudo da transformação deste material de partida, para agregar um maior valor comercial no material produzido ao final do processo de síntese.

Objetivos específicos:

- a) Estudar a viabilidade técnica de obtenção da zeólita P utilizando o caulim *Tube Press* como principal precursor.
- b) Estudar o efeito do tempo de reação de síntese sobre a cristalinidade e morfologia do material zeolítico sintetizado, a partir da razão molar Si/Al, da temperatura e da concentração de sódio.
- c) Obtenção das isotermas a partir dos dados de adsorção e de equilíbrio, estudando a capacidade de retenção de umidade presente em um gás.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ARGILAS

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar. Em Santos (1989) apresenta os principais fundamentos e aspectos tecnológicos sobre as argilas, define argila como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade, são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituídas por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

Segundo Santos (1989), quimicamente os argilominerais são considerados silicatos de alumínio hidratados, podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa. Algumas propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas aplicações, são elas:

*Tamanho das partículas:* as argilas são constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).

*Plasticidade:* é a propriedade que têm as argilas, quando molhadas, de se deixarem moldar conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a fineza da argila e com a presença de matéria húmica.

*Retração:* a argila contrai-se pela secagem em função da perda de água e conseqüentemente aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas; as de partículas mais finas sofrem maior contração.

*Refratariedade:* propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza *caulínica*; as montmorilonitas e as ilitas têm menor ponto de fusão.

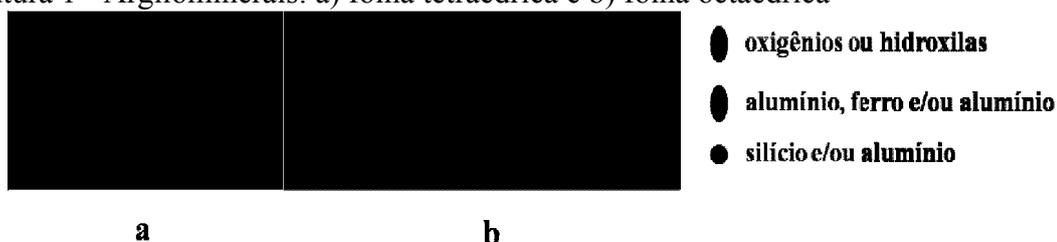
*Tixotropia:* as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de sol. Esse fenômeno está relacionado com as argilas de partículas

extremamente finas do grupo das esmectitas e tem grande importância prática no preparo de lamas para uso em perfuração de poços de petróleo, destinadas a prevenir desabamentos das paredes do poço em perfuração e a conduzir os detritos de rochas para fora do poço e, ainda, para mantê-los em suspensão quando ocorrer uma paralisação da sondagem.

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais.

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

Estrutura 1 - Argilominerais: a) folha tetraédrica e b) folha octaédrica



Fonte: AGUIAR; NOVAES, 2002.

## 2.2 CAULIM

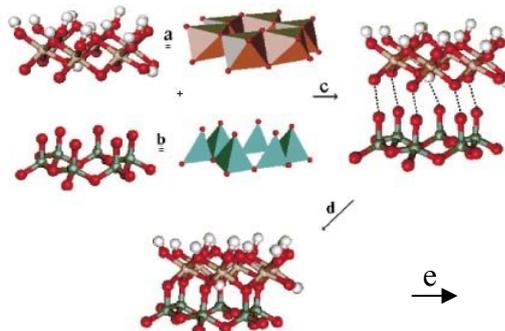
### 2.2.1 Constituições e aplicações

O principal constituinte mineralógico do caulim é a caulinita, um dos argilominerais mais frequentemente encontrado na natureza de composição teórica  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com aproximadamente 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,5%  $\text{SiO}_2$  e 13,9%  $\text{H}_2\text{O}$  de perda ao fogo (GRIM, 1953). Segundo Sampaio (2001), o caulim processado na usina contém de 85% - 95% de caulinita associado a outros minerais contaminantes, tais como: quartzo, mica, anatásio, rutilo, zircão, hematita e óxido de ferro hidratado. Apresenta em geral cor branca, devido ao baixo teor de ferro.

Em algumas regiões do Brasil, além da caulinita, o caulim também é constituído por outro argilomineral, a haloisita. A haloisita apresenta uma granulometria maior e uma morfologia tubular (SANTOS, 1989).

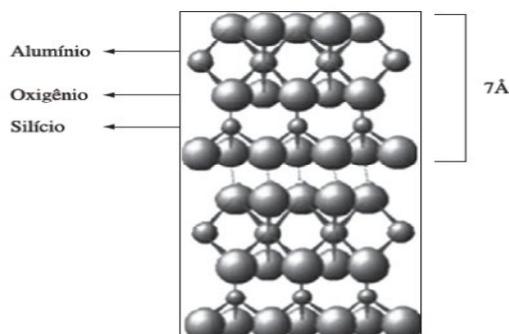
A estrutura cristalina da cela unitária da caulinita consiste de duas folhas superpostas unidas por oxigênios comuns às duas folhas. Uma folha de tetraedros de silício e oxigênio e a outra, octaédrica, composta de alumínio, oxigênio e hidroxila (GRIM, 1953), podemos observar nas estruturas 2 e 3.

Estrutura 2 – Gibbsita (a), Sílica (b), Montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e estrutura final da caulinita (d)



Fonte: GARDOLINSKI, 2003.

Estrutura 3 – Ligações da caulinita (e)



Fonte: ARCOSI ; PETKOWICZ, 2009.

Suas principais aplicações atualmente são como agentes de enchimento (*filler*) no preparo de papel; como agente de cobertura (*coating*) para papel “couché” e na composição das pastas cerâmicas. Em menor escala, o caulim é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentífricos, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (SILVA, 2001).

Devido ser fonte de silício e alumínio, o caulim foi utilizado na síntese de zeólitas como: zeólita X (AKOLEKAR, 1997), mordenita (RODRIGUES, 1984) zeólita NaP (CASTRO, 2003), analcina (PETKOWICZ, 2004), hidroxisodalita (ALKAN, 2005; HELLER-KALLAI; LAPIDES, 2007), entre outras.

### 2.2.2 Produção de caulim na Região Amazônica

No Brasil, existem reservas de caulim secundário, que se destacam tanto pela extensão de sua área de extração, quanto pela qualidade. A fotografia 1 mostra uma das jazidas de caulim da Amazônia.

Fotografia 1 - Mina de Caulim da PPSA



Fonte: Pará Pigmentos S/A <sup>1</sup>

A produção brasileira de caulim beneficiado em 2007 foi 4% superior a do ano anterior, passando de 2,45 milhões de t para 2,53 milhões de t. Entre as principais empresas produtoras, a Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC mantém a liderança da produção nacional respondendo por 40%, sendo seguida pela empresa Caulim da Amazônia S/A (CADAM) com 32%, Pará Pigmentos S/A (PPSA) com 24% e outros com 4%. Todas as empresas apresentaram ligeira ampliação de sua produção visando abastecer suas fatias no comércio internacional, com exceção da Imerys que apresentou ligeira queda. No caso da PPSA, desde o ano anterior, esta evolução positiva teve base principal em investimentos em P&D, que resultaram no desenvolvimento de novos produtos, que poderão, inclusive, gerar aumentos de capacidade instalada (DNPM, 2009).

---

<sup>1</sup> Foto cedida em vôo sobre a mina da PPSA

O quadro 1 ilustra a capacidade instalada de produção do caulim nas empresas da Região Amazônica referente ao ano de 2007.

Quadro 1 - Capacidade instalada de produção de caulim no Brasil – 2007

EMPRESAS	IROC	PPSA	CADAM
Localização	Rio Capim, Ipixuna do Pará-PA	Capim I, Ipixuna do Pará-PA	Morro do Felipe-AP
Tipo de Mina	Céu Aberto	Céu Aberto	Céu Aberto
Capacidade de produção de minério (t)	3.800.000	-	-
Produção minério 2007 (t)	2.550.000	2.085.000	1.200.000
Localização da Planta Beneficiamento	Barcarena-PA	Barcarena-PA	Munguba-PA
Capacidade Nom. Beneficiamento (t)	1.600.000	672.000	800.000
Produção Beneficiada 2007 (t)	940.900	639.000	714.000

Fonte: MME, 2009.

As capacidades instaladas das empresas citadas na figura 5 representam mais de 98% da capacidade instalada no país, portanto, são consideradas como a base para qualquer análise de situação e projeções futuras. Chega-se à conclusão de que a capacidade instalada no país é mais do que suficiente para atender as demandas do mercado interno, no período 2010-2030, qualquer que seja o cenário adotado (Frágil, Vigoroso ou Inovador). Por exemplo, no Cenário Inovador a previsão para 2030 é de se ter um consumo interno de 679.000 toneladas, o que corresponde, a apenas 22% da capacidade instalada (MME, 2009).

### 2.2.2 O Caulim e o mercado internacional

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

Depósitos de caulim de interesse econômico apresentam ampla distribuição geográfica, classificando-se em dois tipos, conforme sua origem. Os caulins primários são produtos de alteração hidrotermal ou intempérica de rochas cristalinas, com grande quantidade de feldspatos em sua composição. Os secundários ocorrem a partir da erosão e

deposição dos depósitos primários em grandes bacias, podendo ocorrer processos de enriquecimento pós-deposição (BRASIL, 2005).

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

O mercado produtor de caulim apresenta-se concentrado e competitivo. Os Estados Unidos juntamente com a Comunidade dos Estados Independentes, Coréia do Sul, República Tcheca, Brasil e Reino Unido, são responsáveis por 62% do caulim produzido no mundo (Tabela 2). É importante ressaltar que apenas o Brasil disponibiliza o minério já beneficiado para o mercado interno e externo a ser utilizado na indústria de papel, o qual responde por 7% da produção mundial (MÁRTIRES, 2009).

Tabela 2- Reserva e produção mundial de caulim

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

Fonte: DNPM; Mineral Commodity Summaries – 2009. Notas: (r) Revisado (apenas para o Brasil, estimado para os outros países); \* Comunidade dos Estados Independentes; (p) Dados Preliminares; n.d não disponível; (1) Reservas (medidas + indicadas); (2) Vendas; (3) Produção bruta.

### 2.2.3 Problemática do caulim

As inúmeras indústrias instaladas no Estado, sejam de beneficiamento ou de transformação, em razão do elevado volume de produção, é responsável pela geração de significativas quantidades de resíduos que são lançados e depositados no meio ambiente. Essa

prática constitui-se obviamente em um risco ambiental quando não são tomadas as devidas precauções por parte da empresa geradora do resíduo, além do desperdício de energia e matéria-prima, uma vez que muitos destes resíduos incorporam grande conteúdo energético e, normalmente, são ricos em compostos inorgânicos valiosos como óxidos de silício, alumínio, ferro, cálcio e sulfatos, que os habilitam a serem utilizados como matéria prima pelas indústrias cerâmica, de cimento, de gesso e para a fabricação de insumos destinados à construção civil (BARATA; DAL MOLIN, 2002).

No processo de beneficiamento do caulim são gerados dois tipos de resíduos que são lançados em lagoas de sedimentação. O primeiro resíduo é constituído basicamente por quartzo, proveniente da etapa de desareamento, cujo volume gerado não é tão expressivo diante da extração do ROM-1 (Produto da mina), cerca de 8%. Entretanto, o segundo resíduo, procedente das etapas da centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtragem, em razão da quantidade resultante ser significativa, em torno de 26% da produção bruta, é que se configura como um problema. Contudo, mais de ordem financeira do que ambiental, uma vez que o resíduo em si não é tóxico. Todavia, sua deposição se torna onerosa porque é realizada em lagoas de sedimentação que requerem obras de movimentação de terra e grandes áreas para suas construções (BARATA; DAL MOLIN, 2002). A fotografia 2 mostra uma vista aérea das lagoas de sedimentação, localizadas as margens do rio Jarí-PA.

Fotografia 2 - Lagoas de Sedimentação



Fonte: Oscar Cabral, Revista Veja, 13 de nov. de 1991.

O que diferencia o resíduo do beneficiamento do caulim (RBC) dos depósitos naturais de argila caulínica são que, enquanto os depósitos naturais podem possuir quantidades elevadas de quartzo, o que reduz o grau de pureza desse mineral; o RBC depositado nas

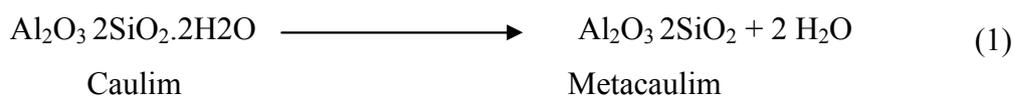
lagoas, além de ser extremamente fino, apresenta percentagens ínfimas de quartzo por causa do desareamento (etapa do beneficiamento que separa o quartzo da caulínica). Em outras palavras, os processos industriais de beneficiamento que proporciona características especiais ao caulim, para ser utilizado pela indústria de fabricação de papel acabaram também acarretando ao resíduo, de forma involuntária, qualidades excelentes para que possa vir a ser uma matéria-prima de primeira qualidade para a produção da metacaulinita de com grande grau de pureza.

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

Um exemplo de resíduo disponível na região amazônica, que pelas suas características físicas, químicas e mineralógicas poderia vir a ser utilizado com sucesso não só pela construção civil, mas também na indústria de refratários e de cerâmica avançada é o proveniente do processo de beneficiamento do caulim destinado à cobertura de papel (BARATA 2007; FLORES, 2000).

### 2.3 METACAULIM

O metacaulim é uma das diferentes fases no qual o caulim é submetido quando é aquecido a altas temperaturas. É a primeira delas, formada teoricamente à cerca de 550°C por uma reação endotérmica de desidroxilação (GRIM, 1953; BRECK, 1974), conforme equação 1:



A perda de água é de aproximadamente 13,95% (GRIM, 1953). O produto aluminossilicato continua com uma estequiometria na razão SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2:1, como no caulim.

Durante a queima até 200°C, toda a água adsorvida à superfície da caulinita é eliminada. Na temperatura de 550°C, as hidroxilas da caulinita são liberadas na forma de vapor, ocorrendo um colapso na sua estrutura original convertendo-se em metacaulinita, uma forma não cristalina (GRIM, 1953).

## 2.4 DIATOMITO

O diatomito é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura. A fixação desta sílica, pelas algas diatomáceas, está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, servindo como parte do material de estrutura para estas algas (BREESE,1994).

O diatomito também se caracteriza como material não cristalino, suas microestruturas são formadas de sílica não cristalina hidratada ou opalina e impurezas, como quartzo, óxidos de ferro, alumínio, sódio potássio, cálcio, magnésio, titânio, matéria orgânica, entre outros.

Nas diatomáceas reconhecem-se dois grandes grupos morfológicos, as diatomáceas Cêntricas (de simetria radial em vista valvar) e as *Pennales* ou diatomáceas Peniformes (“em forma de pena”, de simetria bilateral em vista valvar). Nos dois casos a frústula é profundamente ornamentada e os padrões são em geral diagnosticantes das espécies. Para observação rigorosa desses padrões é necessário destruir o protoplasto e montar as frústulas num meio de montagem com propriedades ópticas diferentes da sílica (CAMPOS, 1988).

Algumas das propriedades físicas do diatomito que agregam valor comercial ao produto podem ser exemplificadas, tais como baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial, especiais para o mercado de filtração (BREESE, 1994). Outras propriedades não menos importantes também podem ser citadas, como a alta abrasividade, alta capacidade de absorção, inércia química, propriedade isolante e alvura, que também são requeridas em diversas aplicações industriais.

Essas características permitem a utilização do diatomito em diferentes segmentos industriais. No mundo, o uso industrial do diatomito aproxima-se do seguinte perfil: 60% como auxiliar de filtração, 30% como carga funcional e o restante como absorvente, abrasivo e isolante. Como auxiliar de filtração, os principais usos são na purificação de água, clarificação de cerveja, vinho, licor, suco de frutas, refino de açúcar, filtração de produtos farmacêuticos, óleos, ceras, verniz, laquê e diferentes óleos e produtos químicos (HARBEN; KUZVART, 1997). Ainda segundo esses autores, os principais usos do diatomito, como carga, são: indústrias de tinta, papel, borracha, pasta de dente, fármacos, polimento etc.

## 2.5 ZEÓLITAS

### 2.5.1 Registro histórico

Há 250 anos, em 1756 Cronstedt, um mineralogista sueco reconheceu pela primeira vez a existência das zeólitas com a descoberta da estilbita, em que foi constatado que esse mineral liberava vapor de água ao ser aquecido. Dessa forma essa nova classe de minerais foi designada por zeólita (zéo e lithos) que vem do grego e significa pedra que ferve. Entretanto, durante cerca de 200 anos, as zeólitas foram utilizadas pela beleza de seus cristais (joalheria), mas com a descoberta de grandes reservas zeolíticas e o advento do processo de síntese, ocorreu uma alteração dessa situação, permitindo a sua utilização em numerosas outras aplicações (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

A primeira síntese de zeólita foi conduzida em 1862 por St Clair Deville, que produziu levinita a partir de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio em um tubo de ensaio sob aquecimento (BRECK, 1974).

Contudo, em 1951 quando Barrer sintetizou pela primeira vez a analcina foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X para sua caracterização, com reprodutibilidade de resultados, o que antes não havia sido obtido por faltas de técnicas adequadas (LUZ; DAMASCENO, 1994).

Segundo Breck (1974), zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos do grupo IA e IIA da tabela periódica, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário.

Para Kirk (1978), estruturalmente, as zeólitas são polímeros inorgânicos cristalinos constituído por um arcabouço estendido infinitamente de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  ligados entre si por compartilhamento do íon de oxigênio.

Barrer (1978) definiu as zeólitas como tectosilicatos, pois são formados por união simultânea dos tetraedros  $SiO_4$  e  $AlO_4$ , resultando em uma espécie aniônica tridimensional, na qual o átomo de oxigênio é compartilhado por esses tetraedros.

No Brasil, até o momento não se tem conhecimento de depósitos zeolíticos, existem apenas ocorrências, as quais possuíam somente valor no campo da pesquisa mineralógica e geológica. Porém, esse cenário mudou após a descoberta da primeira ocorrência no país, de origem sedimentar, com potencial econômico, na região da divisa dos estados do Maranhão e Tocantins por (HAMELMANN, 1998).

Em países como Estados Unidos, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coreia, as jazidas das zeólitas são exploradas

comercialmente, por serem relativamente abundantes e apresentarem menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura* ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos (DYER, 1995).

As zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares que são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. As zeólitas apresentam poros com abertura de até 20 Å, dessa maneira são classificadas, segundo a IUPAC (União de Química Pura e Aplicada) como material microporoso. Assim, para IUPAC existem duas classes de materiais porosos, que podem ser agrupados baseados no seu diâmetro de poro ( $d$ ), os microporosos ( $d < 20$  Å) e os mesoporosos ( $20$  Å  $< d < 500$  Å) (MCCUSKER, 2001).

Até o início da década de 1950, a zeólita Y apresentava o maior diâmetro de poros (8 Å) em relação a outros tipos. Atualmente, as peneiras moleculares podem ser preparadas com diâmetros de poros variando de 3 a 100 Å de diâmetro, como é o caso da MC48 de poros que podem ser modulados de 15 a 100 Å, cobrindo assim uma grande parte na faixa da mesoporosidade. Porém, existe uma importante diferença entre essas peneiras moleculares mesoporosas e microporosas que está na organização das paredes desses materiais. Enquanto nas zeólitas é possível definir uma célula unitária e posições cristalográficas, nos materiais mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos de Al e Si (MASCARENHAS, 2001).

As zeólitas naturais e sintéticas são usadas em vários processos tais como: na recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro (TEODORO; LEÃO, 2004), como dessecantes orgânicos (GIRÃO, 2002), na adsorção seletiva de CO<sub>2</sub> em misturas gasosas contendo O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (NEVES; SCHVARTZMAN, 2005), na separação de hidrocarbonetos (KIRK, 1978).

Na atividade agrícola, as zeólitas são condicionadores de solo, adequando as características da terra para o plantio. Elas impedem a lixiviação dos nutrientes pelas águas da chuva, pois os adsorvem e conforme a necessidade das plantas vai liberando-os lentamente. Assim, a utilização de zeólitas torna o plantio mais econômico, evita a contaminação das águas de subsuperfície e também a perda de nitrogênio por evaporação (REZENDE, 1997).

Segundo Breck (1974), não há uma regra geral para a nomenclatura das zeólitas sintéticas, mas o pesquisador original tem prioridade para designar a zeólita pela primeira letra de seu nome. Em alguns casos, vários estudiosos têm empregado a palavra sintética depois do nome da zeólita natural, para indicar a semelhança da estrutura cristalina de ambas.

Para zeólitas de diferentes formas catiônica, que pode ser preparada por troca iônica, em sua nomenclatura é adicionado anteriormente o cátion trocável, por exemplo, zeólita CaA. Refere-se à zeólita A que apresenta o cálcio como cátion trocável. Porém quando a estrutura da zeólita sintética apresentar os átomos de tetraedros diferentes de Al e Si como P, Ga e Ge, o símbolo desses elementos são utilizado como prefixo e com hífen para diferenciar essa zeólita, como na zeólita P-L de cela unitária  $K_{21} [(AlO_2)_{34}(SiO_2)_{34}(PO_2)_{13}]42H_2O$ .

### 2.5.2 Composição química

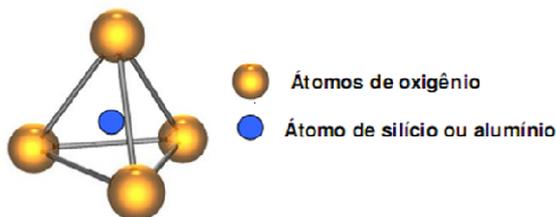
Em zeólitas, os centros dos tetraedros  $TO_4$ , onde T representa o Si ou o Al são ocupados numa razão Si/Al que pode variar de 1 : 1 até  $\infty$  : 1, de acordo com a regra de Löwenstein, ver estrutura 4. De modo geral, as zeólitas podem ser expressas pela equação 2:



Onde:

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

Estrutura 4 - Unidade formadora da zeólita - Tetraedro de Si ou Al



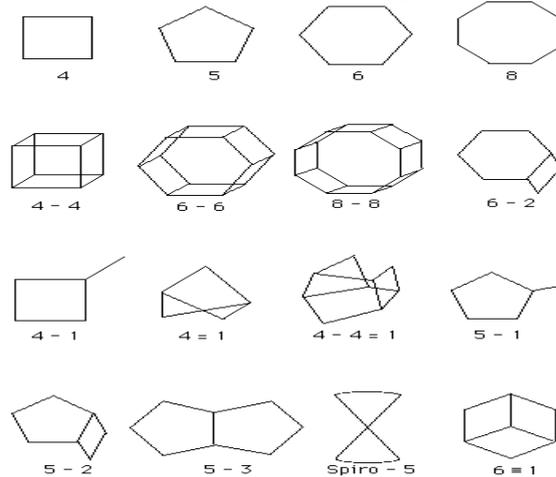
Fonte: IZIDORO, 2008.

### 2.5.3 Estrutura e classificação

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

Segundo Luz e Damasceno (1994), a construção estrutural das zeólitas parte de unidades primárias as quais tem em sua configuração o átomo central o silício ou alumínio formando tetraedros. As unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit- SBU) contêm até 16 átomos em tetraedro, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), de acordo com a figura 1.

Figura 1- As unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit- SBU)



Fonte: LUZ; DAMASCENO, 1994.

Baseado na topologia da estrutural, Breck (1974) classificou as zeólitas em sete grupos, segundo a tabela 3.

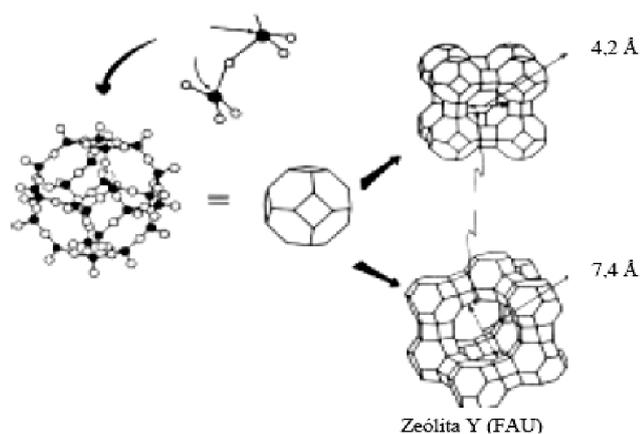
Tabela 3 - Classificação das zeólitas segundo Breck

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

Fonte: Luz; Damasceno, 1994.

A seqüência de formação das unidades básicas de uma zeólita está ilustrada na figura 2.

Figura 2 - Unidade básica de construção para aluminosilicatos



Fonte: LUZ; DAMASCENO, 1994.

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

Tabela 4 - Classificação IUPAC das zeólitas

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

\*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z  
 Fonte: LUZ; DAMASCENO, 1994

#### 2.5.4 Troca iônica

A troca iônica tornou-se um simples caminho para modificar a estabilidade, o comportamento em adsorção, a seletividade e a capacidade catalítica e outras propriedades das zeólitas. A alta estabilidade dos arcabouços zeolíticos depende largamente do tipo de cátion, sua distribuição e seu grau de troca (AFZAL, 2000). Neste trabalho, esse autor e seus colaboradores verificaram que a zeólita 4A tornou-se mais hidratada quando seu cátion foi trocado por metais de transição.

Nos trabalhos de Barrer (1978), foi estabelecido que a propriedade de peneiramento molecular da zeólita pode ser profundamente modificada pela troca de íon.

Assim, existem claras diferenças entre as zeólitas de cátions Na, Ca e Ba trocáveis na mordenita; Na e Ca trocáveis da chabazita e segundo BRECK (1974), K, Na e Ca trocáveis na forma da zeólita A e para zeólita X na forma Na e Ca.

Segundo Rabo (1974), as zeólitas encontram principais aplicações através do processo de troca iônica na remoção de íons não desejáveis da água, como no caso do amolecimento da

água, sendo acompanhado pela troca de íon ou íons entre a solução aquosa e o material zeolítico.

O processo de troca iônica é possível devido à estrutura das zeólitas possuir um desequilíbrio de cargas, que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. Através desse processo, uma zeólita que tem dificuldade em ser sintetizada, pode ser obtida pela troca de cátions entre outra zeólita e uma solução alcalina, como no caso da zeólita A. Segundo Breck (1974), essa zeólita normalmente é sintetizada na forma sódica, sendo que o sódio pode ser substituído por outros cátions ou por um íon hidrogênio.

As propriedades de tamanho do poro de muitas zeólitas, como a zeólita A, são afetadas pela natureza e quantidade de cátions trocáveis presentes. Contudo, como pode ser visto comparando às zeólitas A e X na forma sódio e cálcio, a influência não é sempre prevista. A forma cálcio da zeólita A exibe um poro de tamanho maior que a forma sódica, enquanto a ordem inversa é observada para a zeólita X. O efeito do tamanho do poro é grandemente determinado pela locação do íon com respeito à abertura (RABO, 1974).

Uma aplicação importante dessa propriedade é a utilização da zeólita NaA em detergente em pó, para retirar íons cálcio e magnésio da água. Dessa maneira abandonam-se os polifosfatos, que causam um crescimento acelerado de algas nos rios (MASCARENHAS, 2001).

### **2.5.5 Aplicações industriais**

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocraqueamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica e
- i) química inorgânica.

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

O primeiro uso industrial de zeólitas muito antes do conhecimento de suas propriedades zeolíticas data de 2000 anos no México pelo povo Maia como material de construção civil. Em Nápoles na Itália, desde os tempos dos Romanos até hoje, centenas de toneladas de zeólitas tem sido cortadas na forma de blocos e usadas na construção de habitações. Hoje as zeólitas participam de um campo amplo de interesse tecnológico: dentre os principais usos podem ser citados os de enchimento na fabricação de papel e papelão; em cimento pozolânicos, em concreto; como agregado leve; em fertilizantes; como condicionador de solo; como trocador de íons na purificação de água; na adsorção de resíduos poluentes e radioativos; com suplemento de dietas animais; na separação de oxigênio e nitrogênio do ar; como adsorvente ácido resistente na purificação e secagem de gases; como direcionadores de reação na fabricação de produtos petroquímicos; na proteção do meio ambiente para conservação de recursos de energéticos; na indústria de detergentes; como suporte de agrotóxico; no tratamento de resíduos de animais; em processos hidrometalúrgicos; em aplicações médicas (BRECK, 1974).

## 2.6 CATÁLISE EM ZEÓLITA

Em catálise, a eficiência das zeólitas é um resultado de sua estrutura, que permite a criação de sítios ativos (como sítios ácidos), de sua área superficial e de sua capacidade de adsorção. A criação do sítio ácido é um resultado de um processo de troca dos cátions, existentes na estrutura da zeólita, direta ou indireta por prótons, originando os sítios de Bronsted, responsáveis pelas propriedades ácidas das zeólitas. Os centros ativos da zeólita juntamente com a geometria dos poros permitem que a reação química ocorra com uma seletividade desejada (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Segundo Rabo (1974), na catálise de seletividade, a reação seletiva ocorre quando somente uma parte da molécula reagente pode passar através do poro catalítico. O efeito da cadeia ou do poro é um caso especial da seletividade de reagente, em que certas moléculas

reagem a uma diferente taxa de outras moléculas, devido seu comprimento na cavidade peneirada.

As reações de hidrocarbonetos sobre zeólitas tem sido objeto de um grande número de estudos do mecanismo de reação, dada à utilização das zeólitas ácidas como catalisadores nos processos mais importantes da refinação do petróleo e da petroquímica (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

## 2.7 ESTABILIDADE TÉRMICA DE ZEÓLITAS

A descoberta que as zeólitas podem ser aquecidas passando de seu ponto de desidratação sem colapso de sua estrutura, atraiu atenção de muitos pesquisadores. A geometria das redes cristalinas é indiscutivelmente o maior fator em estabilidade, contudo, não há uma relação quantitativa para predizer a estabilidade de certas estruturas. Até mesmo correlações empíricas entre estabilidade e estrutura são dificultadas devido a outros fatores existentes que fazem contribuições simultâneas (RABO, 1974).

Em geral existe uma relação Si/Al de estabilidade, a zeólita com maior quantidade de sílica, tende ser mais estável. Muitos autores atribuem a estabilidade relativamente alta de zeólitas como mordenita, clinoptilolita e erionita ao seu alto conteúdo de sílica. Porém, essa relação não foi convincente para outras zeólitas com baixo teor de sílica em sua composição, como a zeólita A, que apresenta pouca variação de sua estrutura ao ser exposta as altas temperaturas (RABO, 1974).

A natureza e o número de cátions metálicos que estão presentes na estrutura das zeólitas contribuem significamente para a sua estabilidade. Alguns pesquisadores observaram que a temperatura está associada ao colapso da estrutura e aumenta quando um determinado cátion é trocado por outro na zeólita. Para a chabazita a temperatura a qual ocorre o colapso estrutural para a série de cátion trocável é dada na seguinte ordem: 731°C para Li, 921°C para Na e 1064°C para K. O mesmo comportamento geral de aumento de estabilidade térmica com o tamanho do íon na série álcali foi observado para zeólita A e analcina. Alguns autores atribuem esta relação à habilidade de vários cátions em ocupar os vazios dos cristais depois da desidratação (RABO, 1974).

## 2.8 ESTABILIDADE DE ZEÓLITA EM MEIO ÁCIDO

Segundo Rabo (1974) a resistência limitada à degradação ácida é uma das grandes restrições encontradas nas zeólitas. Esses tipos de aluminossilicato têm pouca estabilidade em meio ácido devido à solubilidade do alumínio presente da sua estrutura. Zeólitas, por sua

natureza possuem estrutura aberta e o alumínio presente está conseqüentemente sujeito ao ataque ácido.

Algumas zeólitas podem suportar a remoção de algum ou todo alumínio de seu arcabouço sem total colapso, levando o padrão de DRX substancialmente não alterado. Isso leva alguns autores a equivocadamente concluir que a zeólita permaneceu inalterada. Provavelmente a exposição ao meio ácido, muitas vezes modifica a estrutura das zeólitas. O efeito de tais modificações é bem estabelecido em alguns casos, suspeito em outros e incontestavelmente não detectável em muitos.

Há poucos dados quantitativos na literatura que diz respeito à estabilidade de zeólitas ao ataque ácido. Contudo é possível distinguir três grupos de comportamento interessado a sua estabilidade ácida:

- I. As zeólitas que não podem ser postas na forma ácida sem colapso da sua estrutura cristalina.
- II. As zeólitas que podem ser postas na forma ácida por um processo convencional de troca iônica com uma solução ácida. (Há alguma remoção de alumínio envolvida, a quantidade é dependente do ácido usado).
- III. As zeólitas que podem ser convenientemente postas na forma ácida por um método indireto em que a troca do íon é executada com algum íon, como amônio, no qual com aquecimento subsequente a decomponha, deixando a zeólita na forma ácida. A tabela 5 classifica algumas zeólitas dentro dessas três categorias.

Tabela 5 - Estabilidade ácida de algumas zeólitas

<b>Grupo I</b>	<b>Grupo II</b>	<b>Grupo III</b>
<b>Não estável como HZ.</b>	<b>HZ pode ser preparada por troca iônica.</b>	<b>HZ pode ser preparada indireta</b>
zeólita A	Mordenita	Faujasita
zeólita X	Clinoptilolita	Chabazita
zeólita L	Erionita	zeólita Y
cancrinita	Heulandite	Gmelinita
sodalita	Ferrierite	

Fonte: Santana, 2010

No tratamento de zeólitas com HCl à temperatura ambiente, o  $H^+$  é substituído pelo  $Na^+$ . Após este tratamento o NaCl formado será facilmente lavado e o conteúdo residual de

cloro será levado junto com o produto de lavagem. A reação entre  $H^+$  e zeólitas é dependente da temperatura, e temperaturas baixas favorecem a protonação da zeólita pelo ácido.

Em resumo, a ação do ácido na zeólita pode alterar sua estrutura, através de um completo colapso da mesma para a produção de sua forma ácida, sendo esse processo acompanhado por um elevado ou baixo teor de remoção de alumínio estrutural ou desaluminação, dependendo do tratamento ácido utilizado. A desaluminação obviamente reduz o número de sítios trocáveis, resultando em uma série de adsorventes com propriedades modificadas. A desaluminação não é bem entendida e depende de uma variedade de fatores, incluindo tipo de ácido, tempo e temperatura de tratamento e histórico térmico da zeólita.

## 2.9 ZEÓLITA NATURAL

### 2.9.1 Tipos de depósitos

Luz (1995) afirma que a maioria das ocorrências de zeólita pode ser encontrada em um dos seis ambientes geológicos relacionados abaixo: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos.

#### a) Depósito salino

Característico de bacias fechadas em regiões áridas ou semiáridas, sendo, portanto, muito rico em carbonatos de sódio dissolvidos, resultando em um pH próximo de 9,5. A trona (carbonato de sódio natural) se forma nesse tipo de ambiente, e sabe-se que está associada com a mineralização de zeólita, no lago de Magadi no Kenya, onde o carbonato de sódio é minerado. As zeólitas mais comuns desse tipo de ambiente são phillipsita, clinoptilolita e erionita.

#### b) Depósito de solo alcalino

Forma-se em regiões áridas e semi-áridas e em ambientes de pH elevado, devido à concentração de sais de sódio, resultantes dos processos de evaporação. Nas imediações de Olduvai, Tanzânia, existe depósitos de zeólita de solo alcalino.

#### c) Depósito diagenético

A formação de zeólita nesse tipo de ambiente é característica de diagênese em espessos pacotes de sedimentos vulcanoclásticos. Como exemplo, tem-se os depósitos da

região de Green Tuff-Japão, que têm sido minerados como fonte de zeólita, durante muitos anos.

d) Depósito de sedimentos marinhos

As zeólitas formam uma grande variedade de sedimentos marinhos e ocorrem em um grande número de extratos de rochas sedimentares. A maioria das zeólitas nos sedimentos marinhos formou-se através da reação de material vítreo com os fluidos aprisionados, mas normalmente a quantidade do argilo-mineral excede o conteúdo de zeólita. Isto representa um estágio intermediário de zeolitização, principalmente na formação da phillipsita. Esta ocorre no Oceano Pacífico e é característica de regiões de sedimentação lenta.

## 2.10 ZEÓLITA SINTÉTICA

Segundo LUZ (1995) as zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

### 2.10.1 Síntese de Zeólitas

Na síntese de zeólitas, diversas variáveis termodinâmicas são importantes a serem controladas: Temperatura, pressão e composição dos reagentes. Contudo, nessas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, só o controle das variáveis não determina os produtos a serem obtidos. Quanto a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita, a fase menos estável cristaliza primeiro, para então se transformar nas outras fases mais estáveis. (Regra de Ostwald das transformações sucessivas). Outros fatores não termodinâmicos tais como, tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “templates” (Cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influem decisivamente na síntese de zeólitas. A fase intermediária de pré-nucleação, onde os núcleos de vários espécimes podem se formar ou desaparecer sem tornar viável o crescimento cristalino é de importância decisiva, pois essas flutuações podem determinar em alguns casos, o aparecimento de mais uma espécie de germe em seus pontos

críticos de crescimento e conseqüentemente a cristalização de mais de uma espécie de zeólita (BARRER, 1982).

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

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

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

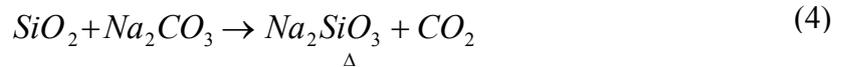
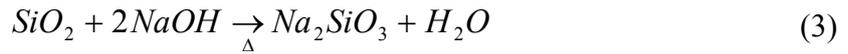
Os primeiros estudos de síntese de zeólitas no Brasil foram realizados por Pucci e Souza Santos. Duas zeólitas de sódio foram sintetizadas a partir de caulinita e de metacaulinita e de aluminato com características físicas diferentes. De 1978 a 1979 no convênio IPT-EPUSP foi retomado o estudo da síntese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

### **2.10.2 Processos de síntese**

Existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas. São eles: a formação e cristalização a partir de um hidrogel alumino-silicatado e a cristalização a partir de caulim calcinado.

#### **a) Processo hidrogel**

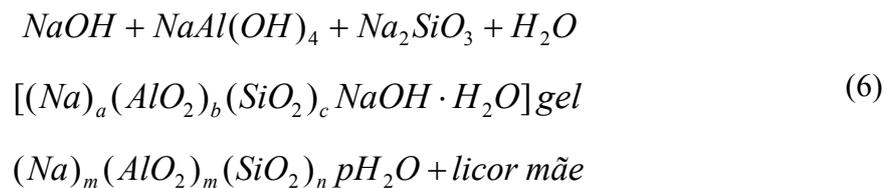
As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminosilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (reação 3), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 4):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio, como mostra a equação 5.



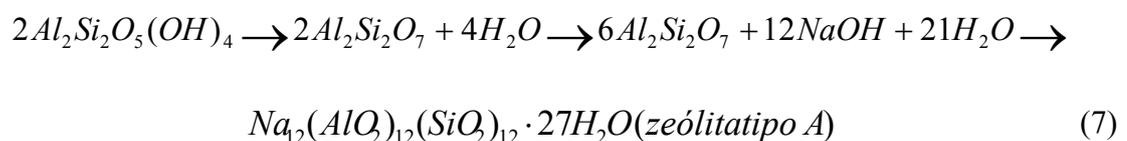
Na equação 6 tem-se a reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese. Para uma zeólita com alta relação sílica/alumina, sílica gel pode ser adicionada à mistura da reação. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, onde o aluminato e os anions de silicato são arranjados em uma estrutura cristalina ordenada conforme apresentado na equação 6:



Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são os seguintes: temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente.

#### b) Processo de conversão do caulim

A primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim através de calcinação (500 - 600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C. Na equação 7, ocorre a síntese da zeólita "A" a partir do caulim:



### 2.10.3 Aplicações industriais das zeólitas

#### a) Enchimento ou carga

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

#### b) Material de construção civil

As zeólitas podem ser expandidas formando agregados leves para cimentos e concretos ou placas de baixa densidade. A expansão chega até 6 vezes o seu volume inicial, quando expostas a temperatura entre 1150°C e 1400°C durante períodos de cinco minutos. Embora necessite de temperaturas maiores que os materiais tradicionais utilizados para este fim (vermiculita e folhelhos argilosos, 700°C a 1100°C), o material resultante é mais resistente a esforços mecânicos e a abrasão. Clinoptilolita e mordenita são muito empregadas nesses materiais. A densidade final do produto atinge valores entre 0,75 g/cm<sup>3</sup> a 0,95 g/cm<sup>3</sup>, embora em alguns casos possa chegar a 0,22 g/cm<sup>3</sup>. Nos cimentos pozolânicos europeus analcina, chabazita, e clinoptilolita são as variedades encontradas, ocorrendo em teores que variam de 20% a 80% dos constituintes minerais (RODRIGUES, 1984).

#### c) Controle da poluição

No tratamento de esgotos e efluentes agrícolas clinoptilolita torna-se eficaz na remoção de cátions de amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), que além de serem prejudiciais a saúde dos peixes contribui para o crescimento rápido de algas. Outra área de controle de poluição envolve a eliminação de gases tóxicos SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. No Centro de derramamentos de petróleo: Uma mistura de zeólita ativada, perlita expandida, carbonato de sódio, ácido tântrico, e um ligante constituído de 20% de metilsiloxano, após a pelotização, produzem um material capaz de flutuar em água por mais de 200 horas e adsorver o óleo da superfície. A ausência de oxigênio em lagos ou rios resulta na rápida extinção de peixes e plantas; na

atmosfera de um recinto fechado quando baixa a concentração, torna-se desconfortável ao ser humano, podendo ocasionar sérios riscos a vida (RODRIGUES, 1984).

d) Criação de peixes

A criação de peixes em ambientes controlados produz um acúmulo de cátions e de amônio na água extremamente prejudicial ao desenvolvimento sadio. De toxicidade bastante alta, à partes por milhão são suficientes para causar o enfraquecimento e o aparecimento de doenças capazes de dizimar, quase totalmente as populações aquáticas. Em algumas culturas de peixe gato (catfish) nos Estados Unidos, a passagem da água em coluna contendo clinoptilolita permite a remoção deste cátion ( $\text{NH}_4^+$ ) e a recirculação de água (RODRIGUES, 1984).

e) Agricultura

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. A capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo. Por outro lado, devido à sua alta capacidade na retenção de água, também é utilizada como condicionador de solo. A alta capacidade de troca catiônica faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e fungicidas (LUZ, 1995).

f) Indústria de detergentes

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

g) Meio ambiente e na conservação de recursos energéticos

As zeólitas são um novo grupo de matérias extremamente valiosas no desenvolvimento de novas fontes de energia e na conservação das tradicionais. A conjunção de seus potenciais na remoção de  $\text{SO}_2$  e enriquecimento de oxigênio no ar atmosférico permitem a utilização de carvões de alta concentração de enxofre na produção de energia elétrica e também sua gaseificação utilizando ar enriquecido com oxigênio, evitando a produção de grandes quantidades de óxidos nitrosos e hidrocarbonetos, os quais são perigosos

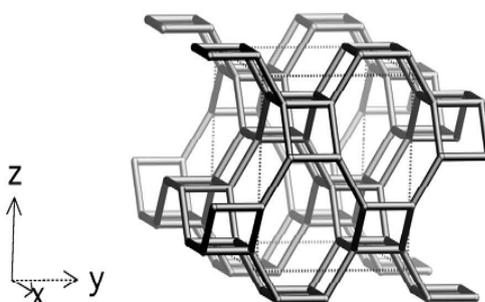
e de difícil manuseio. Outra grande aplicação é na catálise heterogênea. A catálise baseada em zeólitas são empregadas no cracking catalítico, hidrocracking, isomerização de parafinas e substituições aromáticas e no processo de conversão de metanol em gasolina. No refinamento de petróleo os seguintes processos utilizam zeólitas: cracking catalítico, hidrocrackeamento, alquilação, isomerização etc. Na indústria petroquímica as zeólitas são empregadas principalmente como secantes e como separadores de produtos gasosos e líquidos.

## 2.11 ZEÓLITA P

### 2.11.1 Estrutura da zeólita P

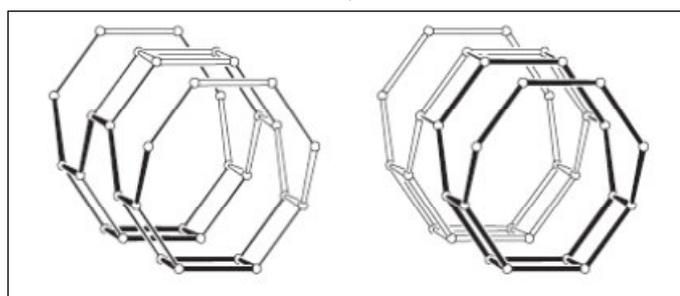
Segundo a Iza Books (2010), a Zeólita P possui estrutura tipo GIS (Gismondine), com uma célula unitária monoclinica, havendo um sistema tridimensional de canais, formados por 8 tetraedros ou 8 anéis (8MR), que possui as aberturas, nos canais principais, variando entre 3 a 4Å. As estruturas 5, 6 e 7 mostram a forma cristalina desta zeólita. Também é mostrado o comportamento da zeólita do tipo P através de difração de raios-x, representado no difratograma 1. Devido a sua composição de poros pequenos uma de suas maiores aplicações é como adsorvente.

Estrutura 5 – Zeólita P segundo padrão da IZA



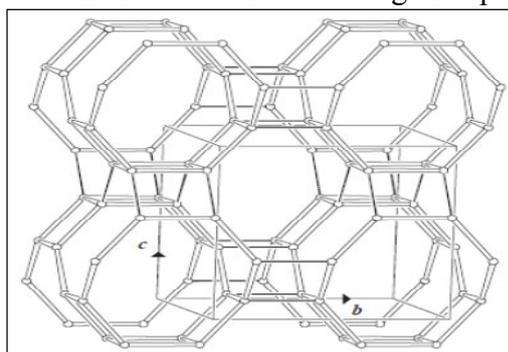
Fonte: Baerlocher *et al*, 2001.

Estrutura 6 - Zeólita P segundo padrão da IZA



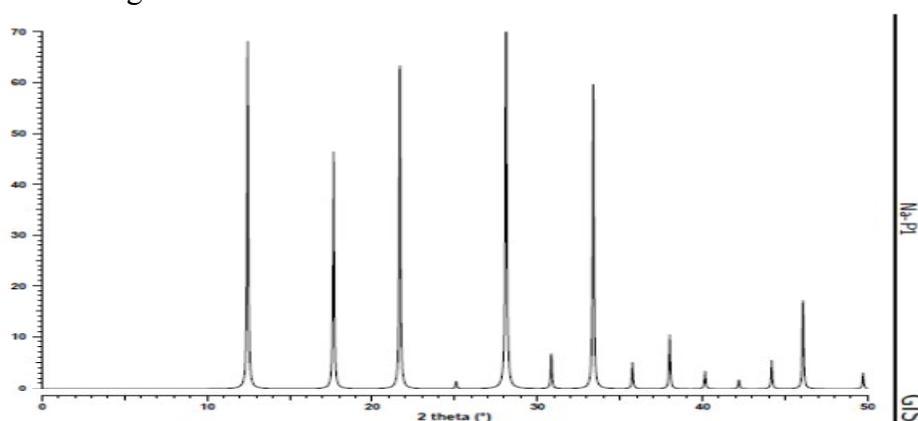
Fonte: Baerlocher *et al*, 2001.

Estrutura 7 - Estrutura da zeólita P segundo padrão da IZA



Fonte: Baerlocher *et al*, 2001.

Difratograma 1 – Raios-X da zeólita P



Fonte: Treacy; Higgins, 2001.

### 2.11.2 Métodos de obtenção da zeólita P

- a) Síntese da zeólita P a partir de cinzas de carvão, derivados e sua utilização na remediação de águas de minas.

De acordo com Vadapalli (2010), os resíduos sólidos resultantes do tratamento ativo da drenagem ácida de mina com cinzas de carvão foram convertidos à zeólita-P em condições moderadas por tratamento hidrotérmico. A análise mineralógica do produto final identificado zeólita-P, bem como as fases mulita e quartzo, indicam a dissolução incompleta da matéria-prima, durante a etapa de envelhecimento. Uma maior otimização das condições de síntese seria necessário para atingir o aproveitamento total da matéria-prima. A zeólita-P foi testada para o potencial de descontaminação de água de mina. Alta eficiência de remoção de diferentes contaminantes foi observada no primeiro tratamento. A zeólita P sintetizada apresentou uma eficiência positiva para a remoção de cátions de metais pesados, como alumínio, ferro, manganês, zinco, cobre e níquel, a partir de água de mina contaminada,

mesmo com o uso repetido. Para potássio, cálcio, estrôncio e bário, a remoção só foi eficiente no primeiro tratamento e houve rapidamente uma diminuição com os tratamentos subsequentes, indicando adsorção preferencial dos outros metais. Foi observada a liberação contínua de sódio durante as experiências de descontaminação, os quais diminuíram com os tratamentos subsequentes, confirmando que o sódio foi o principal cátion que apresentou balanceamento de carga de troca presentes no produto zeólito-P.

#### b) Transformação de caulim em zeólita tipo P

De acordo com Acorsi e Petkowicz (2009), quatro tipos de caulins foram empregados na síntese de zeólita P. As argilas foram utilizadas de forma natural e calcinadas a 900°C. Diferentes fases zeolíticas foram formadas provavelmente devido à composição e origem do caulim. Caulins comerciais favorecem a formação da fase P, enquanto que caulins naturais conduzem a fase chabazita, outras fases tais como X, analcima e provavelmente sodalita são também obtidas. O procedimento realizado foi baseado no método da IZA (International Zeolite Association), onde foram misturados caulim em uma solução contendo água e NaF. Esta mistura foi transferida para autoclaves de aço inox revestida de teflon e foram mantidas a uma temperatura de 85°C por um período de 60 dias em sistema estático. Posteriormente os produtos obtidos foram separados por centrifugação e lavados com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse menor que 8,0. Os materiais foram secos à 100°C por 24h e armazenados.

Acorsi e Petkowicz (2009), concluíram que a síntese da zeólita P, através do procedimento IZA, empregando diferentes caulins levou a formação de diversas fases zeolíticas, indicando que a origem e composição do caulim influenciam nas fases zeolíticas obtidas. Eles afirmaram que os caulins comerciais formaram preferencialmente a fase P, enquanto que os naturais formaram preferencialmente a chabazita. Outras fases como X, analcima e possivelmente sodalita, também foram obtidas. A síntese através do procedimento de fusão alcalina, empregando o caulim AD44, levou a formação da fase zeolítica tipo P, indicando ser este procedimento mais adequado para a obtenção de fases puras.

#### c) Obtenção da zeólita P a partir de caulins, para emprego como dessecantes.

Acorsi e Pergher (2008), tiveram como resultado que, apesar da síntese da zeólita P ser conhecida e bem divulgada, ao empregar como reagente caulim tornou-se difícil a sua reprodução, por isso houve a necessidade de se fazer o estudo das diferentes fontes de caulim,

quando se desejou preparar este material. O caulim empregado também foi o comercial, oriundo da Reagen, utilizado de forma natural e calcinado a 900°C por 3 horas. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, MEV e área BET.

Observou-se ao comparar a posição dos picos, que a Zeólita P foi obtida com sucesso, principalmente quando a argila empregada foi calcinada conduzindo a fase P mais cristalina. Quando se empregou a argila na fase natural, além de uma maior cristalinidade observou-se traços de fase chabasita. Pela MEV, os autores apresentam em destaque a morfologia dos cristais de zeólita P. Como conseqüências concluíram que foi possível sintetizar a fase zeolítica P partindo do caulim comercial e este material poderá ser aplicado como agente dessecante (ACORSI; PERGHER, 2008).

## 2.12 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Embora os primeiros relatos da utilização de um processo de adsorção se refiram a sistemas líquido-sólido (FREUNDLICH, 1926), a teoria foi quase toda desenvolvida a partir

de sistemas gás-sólido. Isto é perfeitamente explicável, visto que os sistemas gasosos são mais facilmente analisáveis (COULSON; RICHARDSON, 1979).

Os dados de equilíbrio devem ser expressos na forma de uma equação que seja capaz de descrever, não só a forma da isoterma, mas também, os mecanismos envolvidos no processo de adsorção podendo ser possível conhecer algo sobre a estrutura do adsorvente (COULSON; RICHARDSON, 1979).

Langmuir (1916), iniciou o desenvolvimento de um modelo matemático (equação 8) com capacidade de prever dados de equilíbrio entre gases e sólidos, o qual foi concretizado por Langmuir (1918) através de experimentos, quando então, o modelo pode ser testado e sua eficiência constatada (PENA, 2000).

$$V = \frac{V_m \cdot K' \cdot P}{(1 + K' \cdot P)} \quad (8)$$

Onde:

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

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

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

A equação de Langmuir para sistemas líquido-sólido é frequentemente expressa em termos da massa adsorvida, substituindo o volume e pressão, pela massa e concentração (equação 9) (GILES, 1974; HINES; MADDOX, 1985).

$$q = \frac{q_m \cdot K' \cdot C_e}{(1 + K' \cdot C_e)} \quad (9)$$

Onde:

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

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

Freundlich (1926) realizou experimentos de adsorção com compostos orgânicos em solução, por carvão ativado, e através destes elaborou um modelo empírico, que representa uma distribuição exponencial de calores de adsorção (equação 10).

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

Onde:

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

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

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

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

Segundo os autores quando a superfície de um adsorvente está em equilíbrio com uma fase gasosa, em dada concentração, o número de moléculas dificilmente será o mesmo em

todos os pontos da superfície, mas a fração da superfície associada a uma camada monomolecular ou multimolecular será constante.

### 2.12.1 Tipos de adsorção

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

#### a) Adsorção física

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

Esse tipo de adsorção é reversível, quando se denomina dessorção, que é uma etapa importante, pois permite a recuperação dos adsorventes, propiciando assim sua reutilização no processo. Neste processo ocorre um decréscimo na energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), em conjunto com a liberação de energia, caracterizando um processo exotérmico (ZAMBON, 2003).

A equação de Gibbs (equação 11), mostra o processo exotérmico, visto que a entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) do sistema também diminui (PENA, 2000).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (11)$$

Neste tipo de adsorção há deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (formação de multicamadas) e as energias liberadas apresentam um calor de adsorção na faixa de 2 a 6  $\text{KJ mol}^{-1}$ , atingindo rapidamente o equilíbrio.

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

#### b) Adsorção química

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

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

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

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

#### c) Aplicação da adsorção em fase líquida

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

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

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

A adsorção em uma solução diluída é a extensão de adsorção de um soluto em solução binária diluída podendo se determinar tratando um volume  $V$  da solução em relação à massa  $m$  de adsorvente. A concentração da solução é reduzida de  $C_0$  para  $C_e$ .

Desprezando variações de volume, a adsorção aparente ou relativa do soluto ( $q_e$ ) poderá ser determinada pela equação 12 (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (12)$$

### 2.12.2 Isotermas de adsorção

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

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

Quando um adsorvente entra em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio de adsorção acontece depois de um determinado tempo.

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da fase fluida a uma dada temperatura é chamada de isoterma de adsorção (MEZZARI, 2002).

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

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

Em geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea em concentrações suficientemente baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, onde a inclinação limite na região de baixa concentração é chamada de constante da lei de Henry ( $K$ ) ou constante de equilíbrio termodinâmico, mostrado na equação 13 abaixo.



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

Onde:

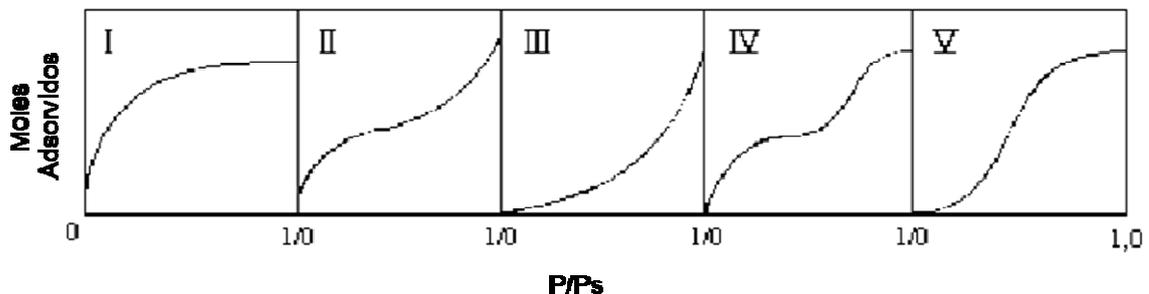
$A_{(S)}$  = adsorbato na solução;  $A_{\text{Adsorvido}}$  = adsorbato no interior do sólido adsorvente;  $K_a$  = constante de velocidade de adsorção;  $K_d$  = constante de velocidade de dessorção. O modelo desenvolvido por Henry, considera sistemas ideais de adsorção sólidos - gás.

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

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

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos que foram classificadas segundo Brunauer et al (1938), freqüentemente chamada de classificação de BET (MEZZARI, 2002) conforme ilustra a figura 3 a seguir.

Figura 3 - Isotermas de Adsorção



Fonte: Brunauer et al (1938) e Mezzari (2002).

Onde:

$P/P_s = P/P_0$  = pressão relativa

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

As isotermas de adsorção indicam:

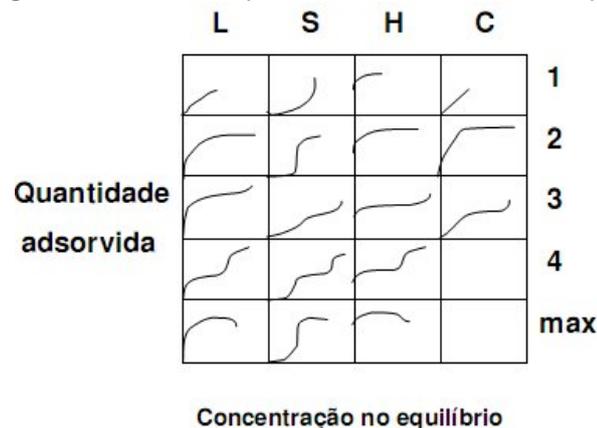
- Como o adsorvente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa de quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido

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

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

A classificação qualitativa das isotermas dos sistemas líquido/sólido, segundo Giles et al (1960), de acordo com as formas que adquirem é mostrado na figura 4.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: GILES et al, 1960.

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

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

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

### 2.12.3 Modelos matemáticos

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

#### a) Modelo da isoterma de Langmuir

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

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

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

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

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

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

A equação de Langmuir para sistemas líquido-sólido é freqüentemente expressa em termos da massa adsorvida (Giles *et al*, 1960), observada na equação 14.

$$= \text{—————} \quad (14)$$

Onde:

$Q_m$  (mg g<sup>-1</sup>) é a constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima da monocamada e  $K_L$  (Lmg<sup>-1</sup>); a energia de adsorção, parâmetro de afinidade ou constante de Langmuir,  $C_e$  concentração da solução no equilíbrio (mg/L).

Um fator que indica se a isoterma é favorável ou desfavorável é  $R_L$ , que é chamado de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação mostrado na Tabela 6; corresponde a uma constante adimensional (BRUNO, 2008), que pode ser definida como mostra a equação 15:

$$= \text{—————} \quad (15)$$

Onde:

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

Tabela 6 - Relação entre o valor de  $R_L$  e processo de adsorção.

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

Fonte: PETRONI (1999).

b) Modelo da isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich equacionou a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução, em um modelo de características empíricas. Esse modelo considera que o processo de adsorção apresenta distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida, propondo as equações 16 e 17, respectivamente (BRUNO, 2008):

A expressão de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (16)$$

A forma Linear da equação de Freundlich é:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

Onde:

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

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

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

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

c) Modelo da isoterma de BET

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

Brunauer, Emmet e Teller (1936) desenvolveram um modelo de isoterma que leva em consideração a adsorção em multicamadas, permitindo calcular a capacidade da monocamada

e a área superficial do carvão; nesse estudo, as seguintes considerações foram feitas: a adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis; o equilíbrio é alcançado para cada camada e, além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação.

A isoterma de BET para sistema líquido-sólido é expressa pela equação 18 (MAIA, 2007):

$$= \frac{1}{(1 - (P/P_0)) [1 + (P/P_0)]} \quad (18)$$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O material utilizado no presente trabalho foi o produto comercial denominado caulim *tube press* da Imerys Rio Capim Caulim S/A (IRCC) como fonte de silício e alumínio, mostrado na Fotografia 3.

Fotografia 3 - Rejeito de caulim RCI - Imerys Rio Capim Caulim



Fonte: SANTANA, 2010.

A fotografia 3a mostra o caulim *Tube Press* logo após ser retirado do tambor de armazenagem, encontrando-se em placas bastante agregadas e úmidas. Já na Fotografia 3b, o caulim é colocado em estufa a 110°C para perder umidade, isso facilita a desagregação do material quando passa por uma moagem em moinho de bolas, obtendo como resultado um pó fino e seco.

Como fonte de sílica complementar foi utilizado o Diatomito (Celite 545) ou “Terra Infusórios ou Terra Diatomácea” que é produzido pela Casa da Química Indústria e Comércio Ltda. Devido ao fato de ser detectada presença da fase cristalina cristobalita e a mesma ser uma fase estável encontrada em altas temperaturas, foi realizado um teste de calcinação em uma amostra do diatomito Celite 545 a 210°C por 24 horas, para ser verificada a estabilidade dessa fase ou uma possível inversão da mesma nas condições de síntese.

Usou-se também solução de Hidróxido de Sódio Aquosa P.A, que foi obtida com 100g de NaOH, completando-se com água destilada em um balão volumétrico de 500 mL, obtendo-se uma solução a 5M (molL<sup>-1</sup>). Como utensílios de laboratório, foram utilizados: funis, papéis de filtro, buretas, bastões de vidro, beakers, espátulas e erlemmeyers.

## 3.2 MÉTODO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA

O método utilizado para síntese de zeólita constou das etapas de caracterização dos materiais de partida, produção do caulim calcinado, processo de síntese e caracterização do material sintetizado. Após esta sequência foram realizados ensaios preliminares para verificação das influências das variáveis de processo na produção de Zeólita P pura.

### 3.2.1 Caracterização mineralógica, física e química dos materiais de partida.

As caracterizações dos materiais de partida foram realizadas por análise química (FRX), análise térmica diferencial e termogravimétrica, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

### 3.2.2 Produção de material calcinado

Primeiramente 400 g de caulim *tube press* foram levados à estufa a uma temperatura de 100°C por 24 horas, para retirar a umidade inicial e, posteriormente, a um dessecador até que o material atingisse a temperatura ambiente, para ser medida a massa e calculada a perda de água adsorvida. Foi realizado um tratamento térmico no caulim, em forno tipo mufla, com a finalidade de se obter metacaulim reativo na síntese da zeólita. Assim, utilizou-se a temperatura de 700°C por 2h no patamar de queima. Os produtos da calcinação do caulim *tube press* foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG).

### 3.2.3 Processo de síntese

Para a síntese foram confeccionadas autoclaves em aço inox, com revestimento em teflon, sendo sua capacidade aproximada em 50 mL, com 2,8 cm de diâmetro e 10 cm de altura. A extremidade superior do cilindro é fechada por tampa rosqueável em inox, também com revestimento em teflon. Foi especificado que o volume de trabalho seria de 75% do volume total da autoclave, para garantir a ocorrência da reação em fase líquida. A fotografia 4 mostra as autoclaves que foram utilizadas no processo de síntese.

Fotografia 4 - Autoclaves de aço inoxidável utilizadas para síntese de zeólita P.



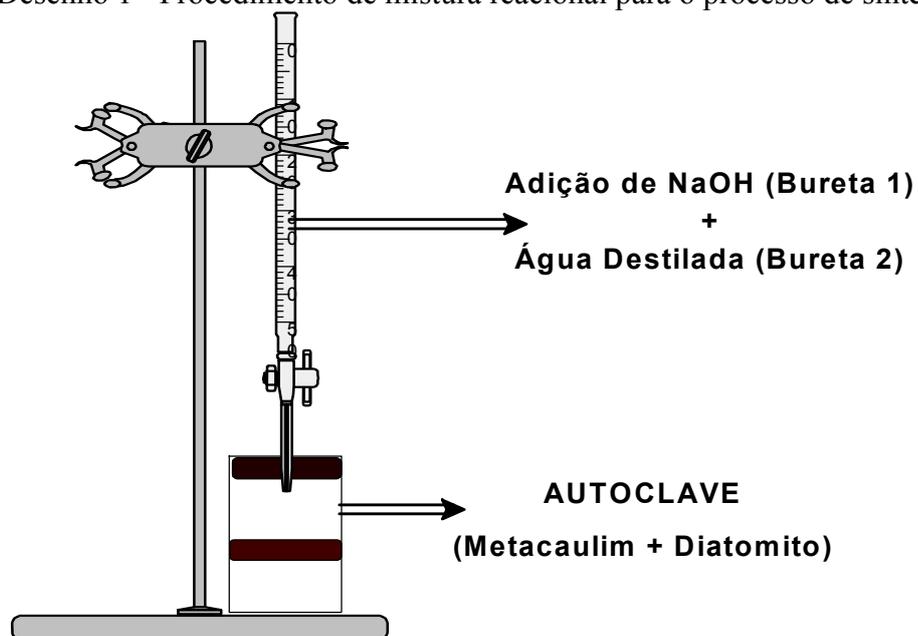
Fonte: Autora

Inicialmente, as quantidades de matérias primas foram calculadas para o metacaulim (caulim calcinado), o diatomito e para o hidróxido de sódio, resultando em uma mistura reacional que pode ser representada pela equação química 19 apresentada abaixo, onde os valores molares de  $z$ ,  $x$ ,  $y$  foram variados conforme planejamento experimental pré-estabelecidos, e a visualização da representação esquemática do experimento no desenho 1.



(19)

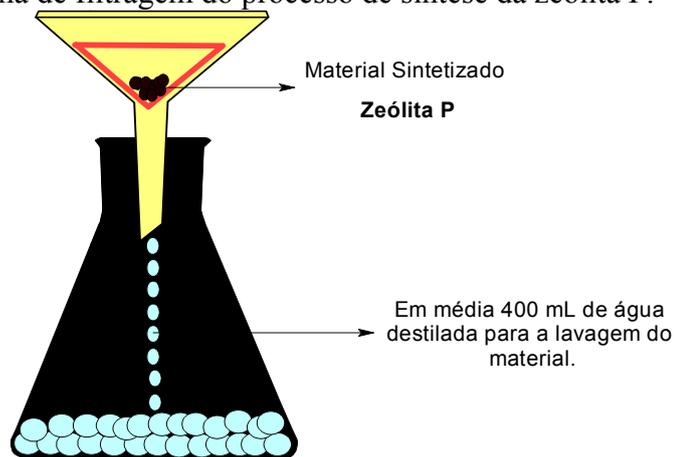
Desenho 1 - Procedimento de mistura reacional para o processo de síntese.



Fonte: Autora

Após o período de reação de síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriada para a retirada do material sintetizado, que em seguida foi submetido a um processo de filtração e de secagem para que se pudesse fazer a análise dos resultados obtidos. O desenho 2 mostra o esquema montado no processo de filtração.

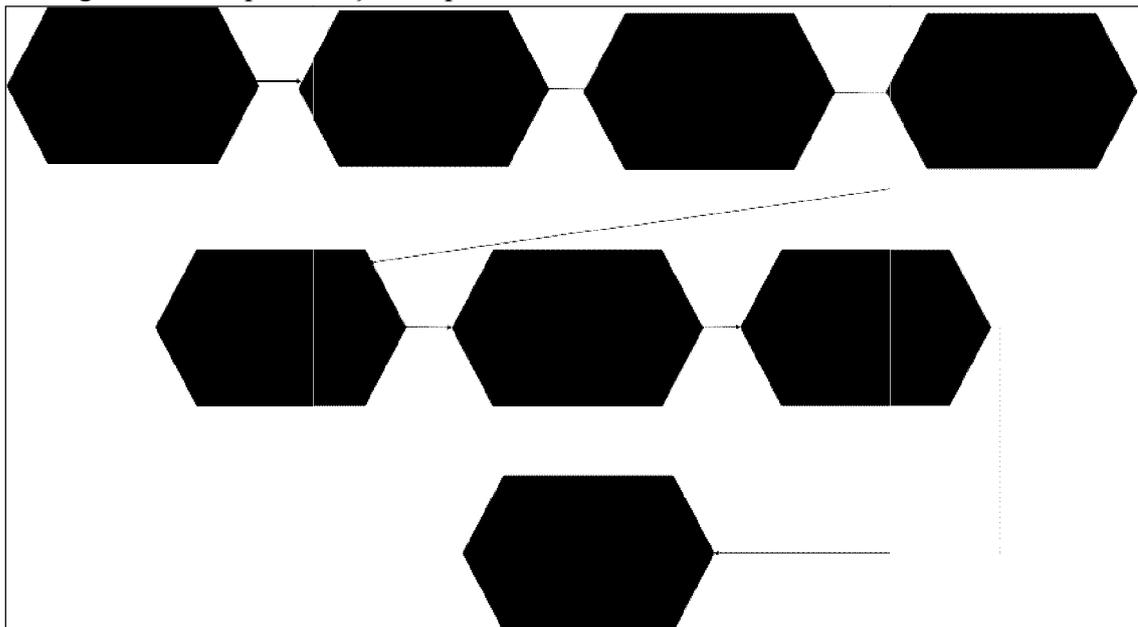
Desenho 2 – Esquema de filtração do processo de síntese da zeólita P.



Fonte: Autora

Para uma melhor visualização de todo o processo de síntese da zeólita P realizado em escala de laboratório, a figura 20 mostra o fluxograma que nos permite entender toda a sequência de procedimentos para a produção do material zeolítico objeto deste trabalho.

Fluxograma 1 - Representação do processo de síntese desenvolvido neste trabalho



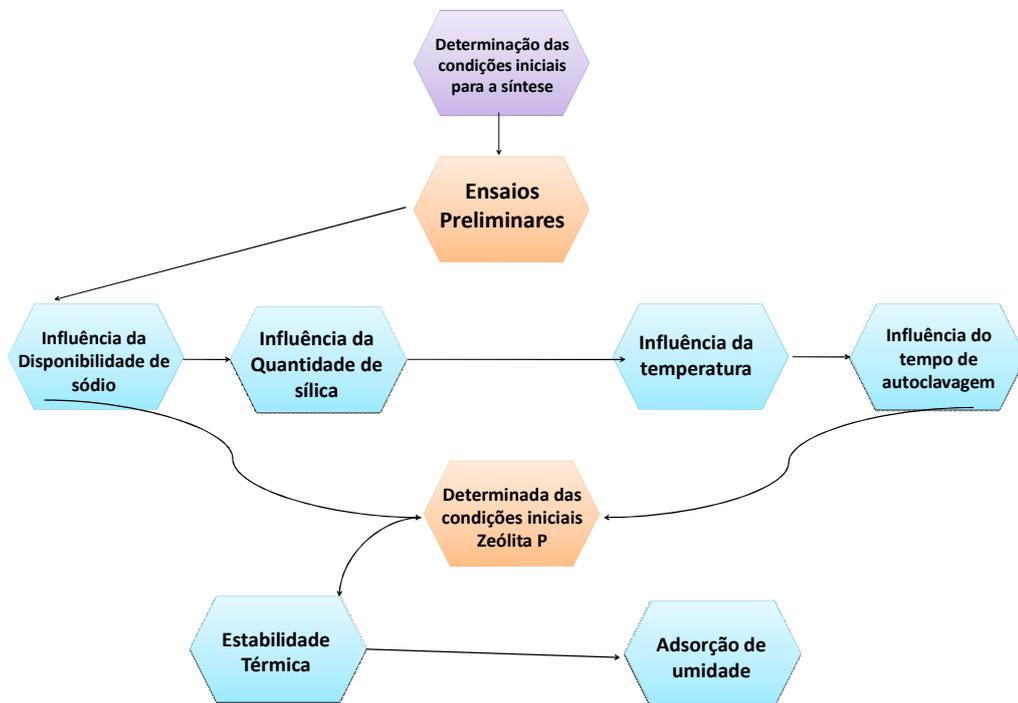
Fonte: Autora

### 3.2.4 Caracterização do material sintetizado

A caracterização do material sintetizado foi feita através de análise química por fluorescência de raios-x , difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura.

No fluxograma 2 é mostrado uma visão global sobre o desenvolvimento deste trabalho passando pelas várias etapas de sua execução, tendo início na síntese e sendo finalizado com a aplicação em adsorção da zeólita sintetizada.

Fluxograma 2 - Visão geral sobre as várias etapas de desenvolvimento do trabalho, do processo de síntese aos ensaios de desempenho como adsorvente



Fonte: Autora

### 3.2.5 Ensaios preliminares

A metodologia de ensaios desenvolvidos para produção de zeólita P constituiu-se de quatro grupos de ensaios que foram programados para possibilitar a verificação das influências das variáveis de processo temperatura, tempo, concentração de sódio e relação molar Si/Al sobre as fases cristalinas formadas. Com o propósito de desenvolver um melhor processo de síntese para obter este material zeolítico na sua composição mais pura.

A organização dos grupos de ensaios está sucintamente descrita a seguir, para melhor entendimento do planejamento que foi realizado em laboratório.

Grupo I – **Influência da relação molar Si/Al** – constantes: concentração de sódio, tempo e temperatura.

Grupo II – **Influência da temperatura** – constantes: concentração de sódio e tempo de autoclavagem.

Grupo III – **Influência da concentração de sódio** – constantes: relação molar Si/Al, tempo e temperatura.

Grupo IV – **Influência do tempo de reação (autoclavagem)** – constantes: relação molar Si/Al, temperatura e concentração de sódio

### 3.2.5.1 Grupo I – Influência da relação molar Si/Al

Na tentativa de produção da zeólita P, inicialmente programou-se uma série de ensaios nos quais foram mantidas as variáveis de processo: temperatura (110°C), tempo (24 horas) e concentração de sódio 5 molL<sup>-1</sup> constantes, com volume fixo de NaOH de 5,7 ml, variando-se as relações molares Si/Al nas proporções 2:1; 2,5:1; 3:1; 3,5:1 com a finalidade de ser verificada qual a influência dessa variável sobre o produto da reação de síntese. Na tabela 7 podemos observar como foram programados os ensaios.

Tabela 7 - Variação da razão molar Si/Al e as demais variáveis constantes

Amostras	C <sub>Na</sub>	V <sub>NaOH</sub>	RM. Si/Al	tempo (h)	Temperatura (°C)
ZE2,0-5M110-24H	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	2,0 : 1	24h	110
ZE2,5-5M110-24H	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	2,5 :1	24h	110
ZE3,0-5M110-24H	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	24h	110
ZE3,5-5M110-24H	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	24h	110

### 3.2.5.2 Grupo II – Influência da temperatura

Neste grupo de ensaios, a intenção foi realizar o estudo sobre a influência da temperatura sobre o produto cristalino formado, onde se elevou de 110°C para 150°C, também foi planejado, através de cálculos, uma ampliação da faixa da relação molar Si/Al, em mais duas relações de 3,75:1 e 4:1, mantendo-se constantes concentração de sódio de 5 molL<sup>-1</sup>, o volume em mL e o tempo de reação em 24 horas, podendo ser visualizada na tabela 8.

Tabela 8 - Variação da razão molar Si/Al e mudança da temperatura de 110°C para 150°C.

Amostras	C <sub>Na</sub>	V <sub>NaOH</sub>	RM. Si/Al	tempo (h)	Temperatura (°C)
ZEO2,0-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	2,0 : 1	24h	150
ZEO2,5-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	2,5 : 1	24h	150
ZEO3,0-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	24h	150
ZEO3,5-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	24h	150
ZEO3,75-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,75:1	24h	150
ZEO4,0-5M24H150	5molL <sup>-1</sup>	9 mL	4,0:1	24h	150

### 3.2.5.3 Grupo III - Influência da concentração de sódio

De posse dos resultados dos ensaios anteriores foi possível identificar os primeiros resultados para a produção da zeólita P desejada. Como as duas relações molares Si/Al que possibilitaram a produção de um material zeolítico, identificadas por DRX foram de 3:1 e 3,5:1. Nos ensaios seguinte se mantiveram constantes essas duas faixas da razão molar Si/Al, havendo uma variação do teor de sódio em 3 molL<sup>-1</sup>, 5 molL<sup>-1</sup>, 8 molL<sup>-1</sup> e 11 molL<sup>-1</sup>, volumes de NaOH de 5,4 mL, 9 mL, 14,4 mL e 19,8 mL respectivamente e constantes o tempo de 24 horas e a temperatura à 110°C, para avaliarmos a influência desta variável, no resultado final da reação de síntese, ainda com o propósito de otimizar o processo de produção da zeólita P, em relação a todos os ensaios realizados até o momento. Ver tabela 9.

Tabela 9- Variação da concentração de sódio

Amostras	$C_{Na}$	$V_{NaOH}$	RM. Si/Al	Tempo (h)	Temperatura (°C)
ZEO3,0-3M24H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,0-5M24H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,0-8M24H110	8 molL <sup>-1</sup>	14,4 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,0-11M24H110	11 molL <sup>-1</sup>	19,8 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,5-3M24H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5:1	24h	110
ZEO3,5-5M24H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	24h	110
ZEO3,5-8M24H110	8 molL <sup>-1</sup>	14,4 mL	3,5:1	24h	110
ZEO3,5-11M24H110	11 molL <sup>-1</sup>	19,8 mL	3,5:1	24h	110

#### 3.2.5.4 Grupo IV - Influência do tempo de reação (autoclavagem)

Após determinada a composição que proporciona a obtenção de zeólita P como fase cristalina predominante, foi fechado o último grupo de ensaios testando a influência da variação do tempo de autoclavagem. Ao observar o comportamento dos difratogramas do experimento anterior, chegou-se a conclusão que os resultados das reações de síntese realizadas na concentração de sódio 3 molL<sup>-1</sup> e 5 molL<sup>-1</sup> forneceram informações iguais. De posse do ocorrido mediante as análises feitas, planejou-se encerrar este grupo de ensaios utilizando essas duas faixas de concentração de sódio, com variação do tempo de 6 horas, 12 horas para amostras à 5 molL<sup>-1</sup> e 13 horas para amostras à 3 molL<sup>-1</sup>, 24 horas, 48 horas e 72 horas, mantendo-se constante as duas faixas da relação molar Si/Al em 3:1 e 3,5:1 e a temperatura à 110°C, na tentativa de verificar uma provável otimização do tempo de reação em relação as outras variáveis de processo anteriormente analisadas, ver tabelas 10 e 11. Os produtos formados com esta composição foram identificados por difração de raios x, para a visualização da cristalinidade da zeólita P.

Tabela 10 - Variação do Tempo de Reação.

<b>Amostras</b>	<b>C<sub>Na</sub></b>	<b>V<sub>NaOH</sub></b>	<b>RM. Si/Al</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
ZEO3,0-3M6H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	6h	110
ZEO3,0-3M13H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	13h	110
ZEO3,0-3M24H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,0-3M48H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	48h	110
ZEO3,0-3M72H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,0:1	72h	110
ZEO3,5-3M6H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5 :1	6h	110
ZEO3,5-3M13H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5:1	13h	110
ZEO3,5-3M24H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5:1	24h	110
ZEO3,5-3M48H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5:1	48h	110
ZEO3,5-3M72H110	3 molL <sup>-1</sup>	5,4 mL	3,5:1	72h	110

Tabela 11 - Variação do tempo de reação

Amostras	$C_{Na}$	$V_{NaOH}$	RM. Si/Al	Tempo (h)	Temperatura (°C)
ZEO3,0-5M6H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	6h	110
ZEO3,0-5M12H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	12h	110
ZEO3,0-5M24H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	24h	110
ZEO3,0-5M48H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	48h	110
ZEO3,0-5M72H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,0:1	72h	110
ZEO3,5-5M6H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	6h	110
ZEO3,5-5M12H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	12h	110
ZEO3,5-3M24H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	24h	110
ZEO3,5-5M48H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	48h	110
ZEO3,5-5M72H110	5 molL <sup>-1</sup>	9 mL	3,5:1	72h	110

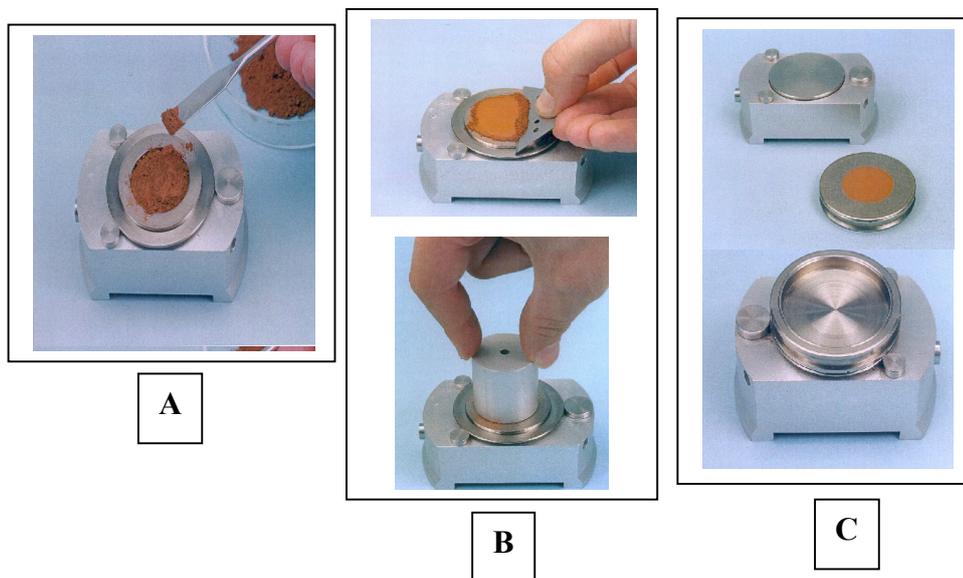
### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM *TUBE PRESS* E DO DIATOMITO

#### 3.3.1 Difração de Raios-X

##### 3.3.1.1 Métodos

A análise de difração de raios-X, foi realizada pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro de raios x marca *PANalytical* modelo *X'Pert*, como suporte de amostra circula concêntrico de aço inoxidável de cerca de 3 centímetros de diâmetro, com uma espessura de 0,5 centímetros. O mesmo é constituído por dois círculos acoplados entre si, mas independentes conforme ilustrados na fotografia 5A e 5B e uma base de aço que serve de suporte para o porta-amostras. A fotografia 5C ilustra a base e o porta-amostras (5B) agrupados, para a inserção da amostra.

Fotografia 5 – Porta-amostras utilizado no equipamento de difração.



Fonte: MAIA *et. al*, 2006.

Após o preenchimento da amostra, a parte circular (5A) é encaixada no círculo concêntrico (5B) que está sobre a base. A base sofre uma rotação de  $180^\circ$  e então os dois círculos são retirados da base.

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

O equipamento foi operado com a radiação de cobre ( $\text{Cu}=1,541 \text{ \AA}$ ), ângulo em  $2\theta$ , variando de  $0^\circ$  a  $80^\circ$  e de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ , trabalhando com tensão média de 40Kv, corrente de 30 mA e a velocidade de varredura de  $0,01^\circ$  a cada 19 segundos utilizando filtro de níquel, tais análises foram realizadas no Laboratório de Raios X do CG/UFPA.

As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 ( $\theta/\theta$ ), tubos de raios X cerâmico e anodo de Cu ( $K\alpha=1,540598 \text{ \AA}$ ), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro  $K\beta$  de níquel.

### 3.3.2 Análise química – Fluorescência de Raios-X (FRX)

Foram utilizadas técnicas gravimétricas para determinação de perda de massa: a 110°C, determinação de umidade, e a 1100 °C, determinação de perda ao fogo (amostra previamente seca). Foi utilizada a Fluorescência de raios X (FRX) para a determinação dos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MnO e P<sub>2</sub>O.

As análises foram realizadas 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 (1g de amostra para 8g de metaborato de lítio), utilizando o programa IQ+, também da PANalytical.

### 3.3.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e Termogravimétrica (TG)

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

### 3.3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As amostras foram metalizadas com platina durante um período de dois minutos, utilizando-se um metalizador *Emitech K550X*. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Ouro puro em presença de íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar, e corrente de 25 mA durante 02':30'', resultando na deposição de uma película com espessura média de mais ou menos 15nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetros através da fita adesiva de carbono.

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

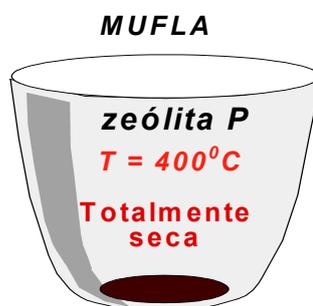
### 3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para a preparação do material a ser adsorvido, utilizamos os seguintes passos no desenvolvimento experimental:

#### 1º Passo:

Foi medida a massa da amostra em balança analítica Gehaka BG200 n° de série 03050206001003, uma média de 2g de amostras de zeólita P em duas diferentes razões molares Si/Al, e para cada razão molar os experimentos foram realizados em triplicada, em seguida submetidas a uma secagem completa à 400°C, para que toda umidade fosse evaporada, por um tempo de 2 (duas) horas, como é mostrado no desenho 3.

Desenho 3 – Preparação da amostra de zeólita P seca à 400°C por 2 horas.



Fonte: Autora.

Ao final do tempo de 2 horas, ocorreu a perda de massa do produto da síntese, por liberação de moléculas de água da zeólita P. Constatou-se esta análise, após o cadinho+amostra serem retirados e resfriados da mufla e dessecador, respectivamente, para medir a massa do conjunto cadinho+amostra e determinar a perda de umidade dos materiais sintetizados.

#### 2º Passo:

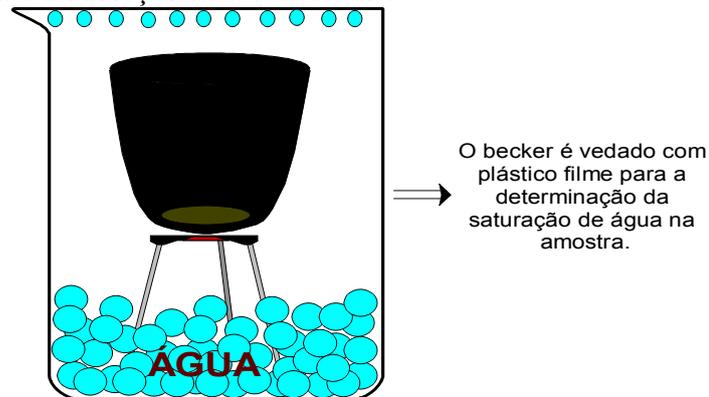
Após a secagem completa das zeólitas em diferentes razões molares de Si/Al, realizou-se o estudo da cinética de adsorção para 2, 4, 6, 8, 24, 30 e 48 horas em relação a porcentagem de adsorção de umidade do ar da zeólita em questão.

Para a curva de adsorção de umidade foram calcinadas as amostras e transferidas para um reservatório plástico descartável, e em seguida, o conjunto: amostra + reservatório, foram levados ao interior de um becker de vidro, contendo um volume de água suficiente para que não houvesse contato desta com o fundo do recipiente, onde estava contida a amostra, suspensos por um tripé confeccionado artesanalmente na medida do recipiente a ser lacrado.

Para que ocorresse a saturação tempo a tempo e total de umidade na zeólita P, foi preciso vedar o sistema com plástico filme, como mostra o desenho 4.

De posse dos pontos de aumento de massa coletados a cada período pré-estabelecido, a porcentagem de adsorção foi calculada, sendo possível obter a curva de adsorção de umidade do produto zeolítico formado. A perda de massa da zeólita P calcinada a 400°C em duas horas de tempo, também foi analisada e representada graficamente.

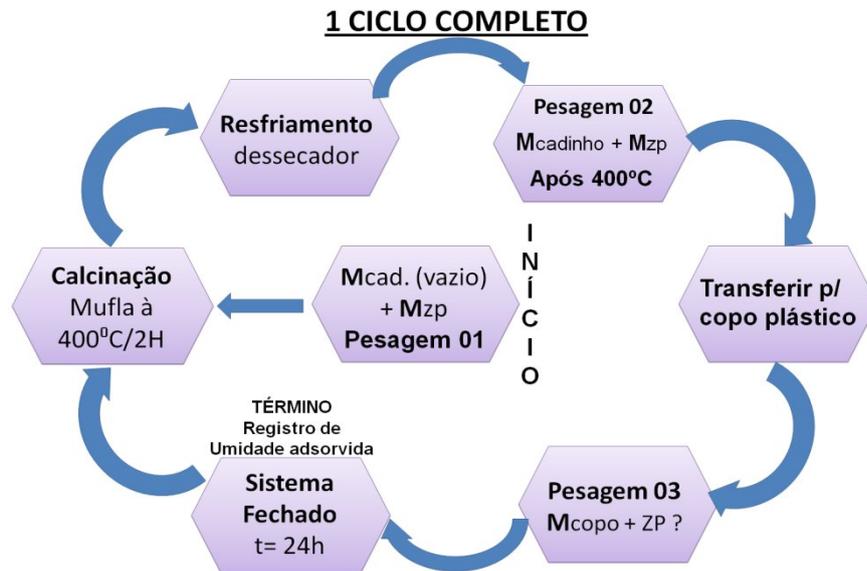
Desenho 4 – Representação do esquema preparado para se obter a zeólita P completamente saturada de água para a adsorção de umidade do ar.



Fonte: Autora.

Após os resultados obtidos dos ensaios preliminares da adsorção, selecionou-se a zeólita P que mais adsorveu umidade no tempo pré-estabelecido e realizou-se o teste de estabilidade de reutilização deste material efetuando calcinações seqüenciadas em 10 ciclos. No fluxograma 3, está a representação esquemática de 1 ciclo, com finalidade de uma melhor compreensão das análises realizadas a partir da inicialização do processo.

Fluxograma 3 – Representação esquemática do ciclo de estabilidade de utilização da zeólita P.



Fonte: Autora.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

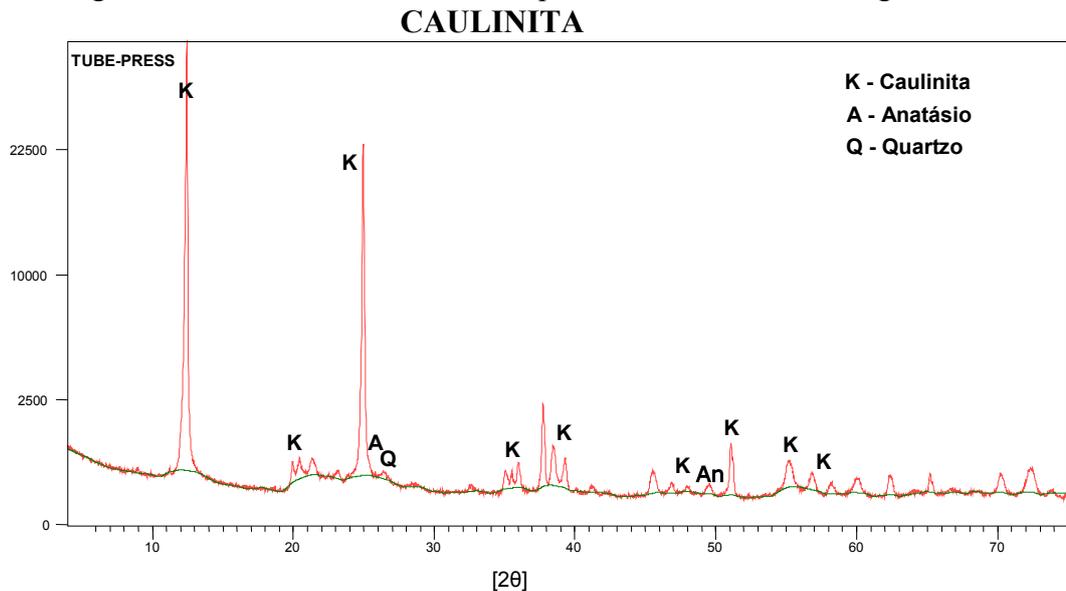
### 4.1 DRX DO CAULIM TUBE PRESS

O difratograma de raios-X do caulim TP foi comparado com a ficha do Banco de Dados do ICCD (*International Center for Diffraction Data*), PDF 29-1488, como pode ser comprovado pelos seus principais picos 7,17 e 3,57 Å, sendo ainda identificados picos menores de quartzo (SiO<sub>2</sub>) e anatásio (TiO<sub>2</sub>) com referência comparativa a ficha PDF 78-2486. Na Tabela 12, são apresentados os parâmetros das fichas utilizadas na comparação, juntamente com o caulim *Tube Press*, objeto desta pesquisa.

No difratograma 2 é mostrado o comportamento do rejeito caulínítico, que atualmente já se denomina de produto comercial de menor valor em relação ao de cobertura de papel.

Os resultados obtidos deste material estão de acordo com os obtidos por FLORES (2000), MARTELLI (2006), MAIA (2007), SALDANHA (2006), NEVES (2006), e MORAES (2010).

Difratograma 2 – Raios-X do caulim *tube press* oriundo das centrífugas.



Fonte: Autora.

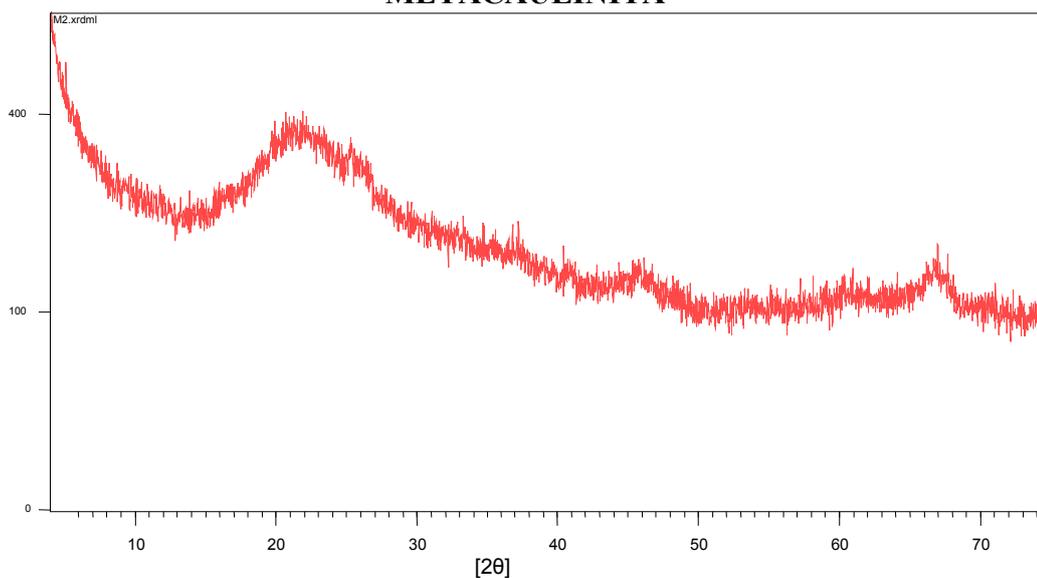
Tabela 12 - Dados dos padrões de difração de raios-X para caulinita e do caulim *Tube Press* com as respectivas fichas do PDF – ICDD.

Caulinita		Caulim “TP”	
d[Å]	I[%]	d[Å]	I[%]
7,17	100	7,10844	100,00
4,478	35	3,56832	62,52
4,366	60	20,97098	0,15
4,186	45	4,45619	0,93
4,139	35	4,34582	1,02
3,847	40	4,16187	0,83
3,579	80	3,83628	0,39
3,376	35	3,73072	0,10
3,107	20	9,90999	0,20
2,566	35	3,37324	0,31
2,535	35	3,11986	0,06
2,519	10	2,74928	0,16
2,495	45	2,56411	0,68
2,385	25	2,53036	0,57
2,347	40	2,49243	1,07
2,338	40	2,37992	5,74
2,293	35	2,37929	2,88
2,218	10	2,33978	1,85
2,197	20	2,28973	1,36
2,186	20	2,18662	0,17

O difratograma 3 representa o resultado da difração de raios-X do caulim *Tube Press*, após o tratamento térmico à 700°C por 2 horas.

Difratograma 3 – Raios-X do metacaulim do caulim “*tube press*”

#### METACAULINITA



Fonte: Autora.

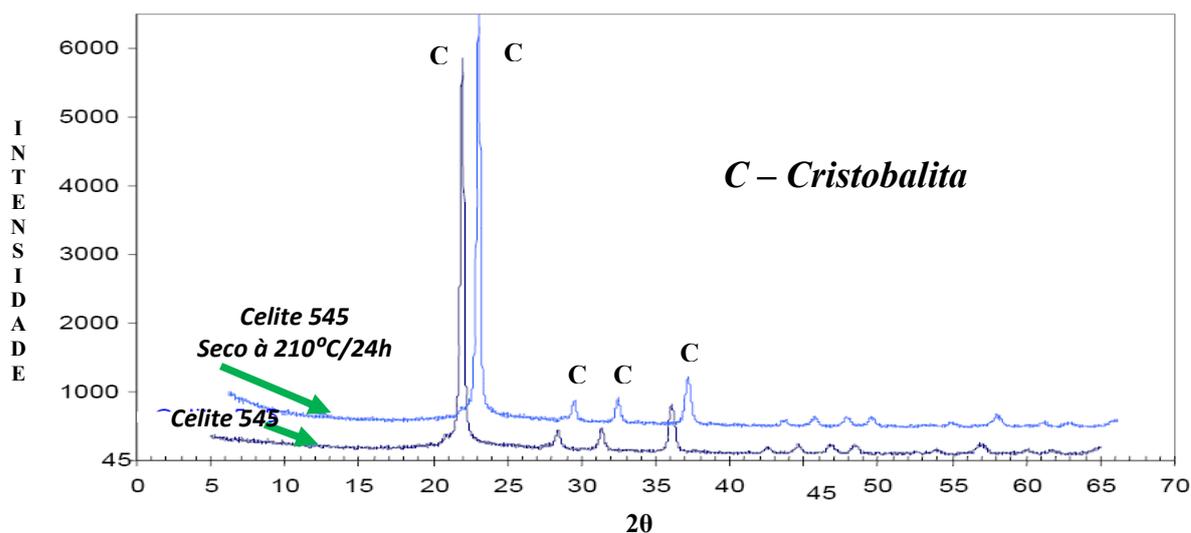
Pelos dados da difração de raios-X observa-se a formação de um composto não cristalino denominado de metacaulinita.

O metacaulim foi obtido a partir da calcinação do rejeito caulínítico a 700 °C por 2h, onde se observa que, nessas condições ocorreu a quebra total da estrutura cristalina da caulinita, devido à sua desidroxilação, estando de acordo com o relatado por MARTELLI (2006), MAIA (2007), NEVES (2006) e todos os outros autores citados anteriormente.

#### 4.2 DRX DO DIATOMITO – CELITE 545

Os resultados da difração de raios-X das amostras de diatomito Celite 545 e do diatomito calcinado a 210°C por 24 horas são apresentados no difratograma 4.

Difratograma 4 – Raios-X do diatomito (CELITE-545), e do mesmo material submetido à 210°C por 24h.



Fonte: MORAES, 2010.

No difratograma 4, pode ser verificado que os mesmos são constituídos por material não cristalino a DRX devido à presença de um *background* (linhas de base) e picos com bases largas. Foi verificada a presença dos picos de alta intensidade característicos da cristobalita a 4,04 Å; 3,22 Å; 3,14Å; 2,857 Å e 2,487 Å, que concordam com a ficha PDF 39-1425 padrão de cristobalita, confirmados também, por Moraes (2010).

Foi verificado, também, que o material não apresentou nenhuma variação significativa e que a fase cristalina cristobalita permaneceu estável após o tratamento térmico submetido. Entretanto, o diatomito é uma fonte de sílica complementar para o processo de sintetização da zeólita P pura.

### 4.3 ANÁLISE QUÍMICA: FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

#### 4.3.1 Caulim *tube press*

Os resultados da análise química e da perda ao fogo do caulim *tube press* estão apresentados na Tabela 13. Observa-se que os valores dos teores de alumina, sílica e da perda ao fogo são próximos aos estequiométricos: 39,50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 46,54%  $\text{SiO}_2$ ; 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 13 - Análise química e perda ao fogo do caulim *Tube Press*.

<b>COMPONENTE</b>	<b>%</b>
$\text{SiO}_2$	46,71
$\text{Al}_2\text{O}_3$	37,99
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,53
$\text{TiO}_2$	0,27
$\text{CaO}$	0,024
$\text{BaO}$	0,155
$\text{Na}_2\text{O}$	0,22
$\text{K}_2\text{O}$	0,069
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,02
$\text{ZrO}_2$	0,013
Perda ao Fogo	13,98
<b>Total</b>	<b>100</b>

Pela análise química, é mostrada a sílica como principal composto, que é referente à sílica presente na estrutura da caulinita, e que, portanto é composta pelos elementos silício e alumínio, alvos de interesse ao utilizá-los como materiais precursores no processo de síntese da zeólita P e outros tipos de zeólitas.

Nos teores de sílica estão incluídos os da caulinita e do quartzo, que segundo dados de DRX se encontram em pequena quantidade. Neste estudo, também se utilizou como fonte de sílica de alto teor, o diatomito, em que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi variada através de cálculos estequiométricos e testada em diversos ensaios, com o propósito de se obter o produto zeolítico do tipo “P” puro. Valores para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentados pelo rejeito de caulim estão abaixo dos teores médios encontrados, juntamente com caulim natural, devido ao material analisado ser um rejeito do processo de beneficiamento desse minério para cobertura

de papel. Os valores médios encontrados por Sousa (1975) foram:  $\text{TiO}_2= 1,33\%$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3= 1,03\%$ .

#### 4.3.2 Diatomito – CELITE 545

Os resultados da composição química da amostra, do material diatomito Celite 545 são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise química (FRX) e perda ao fogo do diatomito (Celite 545).

<b>% ÓXIDOS</b>	<b>Diatomito – CELITE 545</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,318
CaO	0,333
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,126
$\text{K}_2\text{O}$	0,202
MgO	0,243
$\text{Na}_2\text{O}$	4,132
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,031
$\text{SO}_3$	0,040
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b>90,177</b>
$\text{TiO}_2$	0,191
Perda ao Fogo	0,200
<b>Total</b>	<b>100</b>

Verifica-se que o material é constituído por  $\text{SiO}_2$  que corresponde cerca 90,177%, essa amostra possui um alto teor de  $\text{SiO}_2$  (total) confirmados, também por Moraes (2010). De acordo com DANTAS (1982) as amostras são classificadas como de classe A, por apresentarem teor de sílica superior a 60% e uma percentagem inferior a 15% de matéria orgânica.

Através da análise química pode ser constatado que o material apresenta apenas 9,823% de impurezas, com as principais impurezas 3,318% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,126 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4,132% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 0,191% de  $\text{TiO}_2$ .

Na indústria de filtração é necessário que o diatomito apresente um alto teor de sílica e baixo teor de impurezas como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO.

De acordo com Santos (1989) a presença do óxido de ferro acima de 1% faz com que ocorra uma alteração na cor do diatomito, para eliminar o teor de ferro o diatomito deve ser

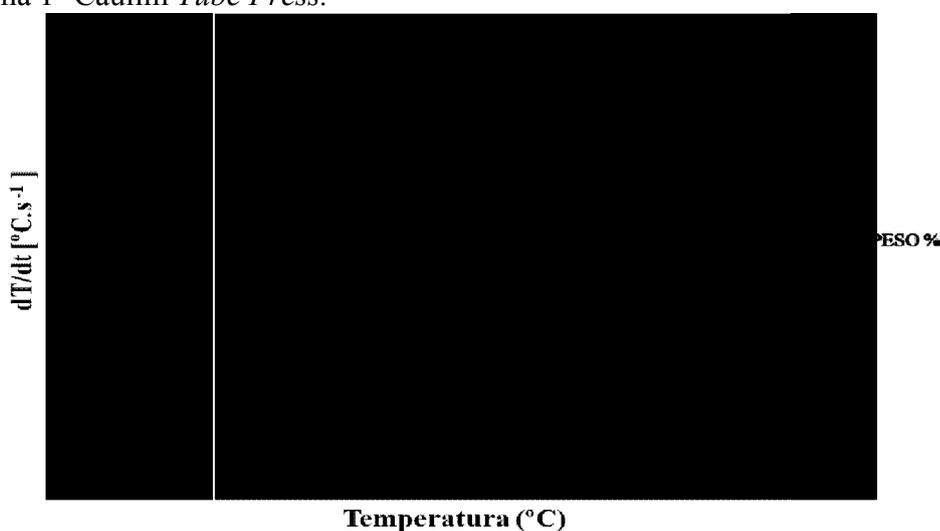
calcinado. Esta amostra apresenta uma menor perda ao fogo com 0,2%, devido à menor presença de impurezas e matéria orgânica.

#### 4.4 ATD/TG

##### 4.4.1 Caulim *tube press*

Com a caracterização dos materiais de partida através de Análise Térmica Diferencial, obteve-se o termograma 1, confirmados também, por Santana, 2010.

Termograma 1- Caulim *Tube Press*.



Fonte: SANTANA,2010.

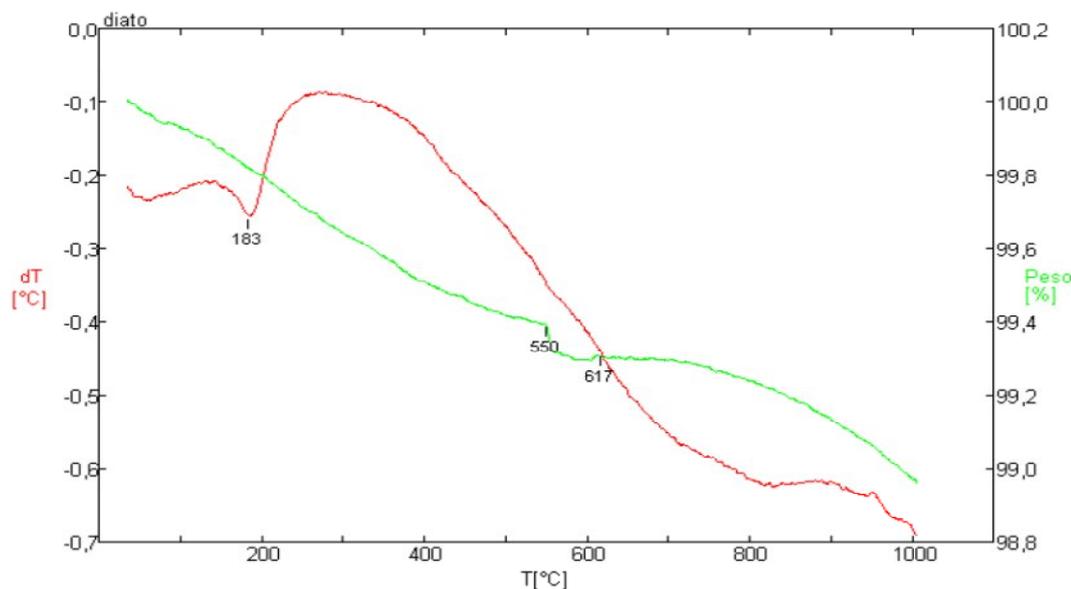
O caulim *tube press* foi submetido ao ATD e analisando suas curvas termodiferenciais, observa-se que em torno de 540°C ocorre um pico endotérmico, que se inicia a 480°C e se completa em torno de 600°C, correspondendo, segundo Santos (1992), à desidroxilação da caulinita.

O processo de transformação de caulinita em metacaulinita a 700°C por 2h realizado no presente trabalho foi baseado no resultado obtido por Maia (2007). Também foi observado que, em torno de 990°C, ocorre a formação de um pico que, segundo Santos (1992) corresponde à formação de espinélio Al:Si ou mulita, e confirmados por Martelli (2006).

##### 4.4.2 Diatomito – Celite 545

A fonte de sílica alternativa, utilizada nas reações de síntese, foi caracterizada por ATD, como observamos no termograma 2, confirmadas também por Moraes, 2010.

Termograma 2 – ATD/TG do diatomito (Celite 545).



Fonte: MORAES, 2010.

Observou-se no termograma 2, que o diatomito Celite 545 apresenta, efeito endotérmico por volta de 183°C, correspondente à temperatura de desidratação. O maior pico endotérmico a partir 200°C, pode ser atribuído ao início da formação de uma fase líquida na superfície das partículas das frústulas de diatomito não cristalino. Essa formação pode ser justificada por sua composição química (presença de fundentes: Na, K, Fe), pela baixa granulometria e elevada área específica do material.

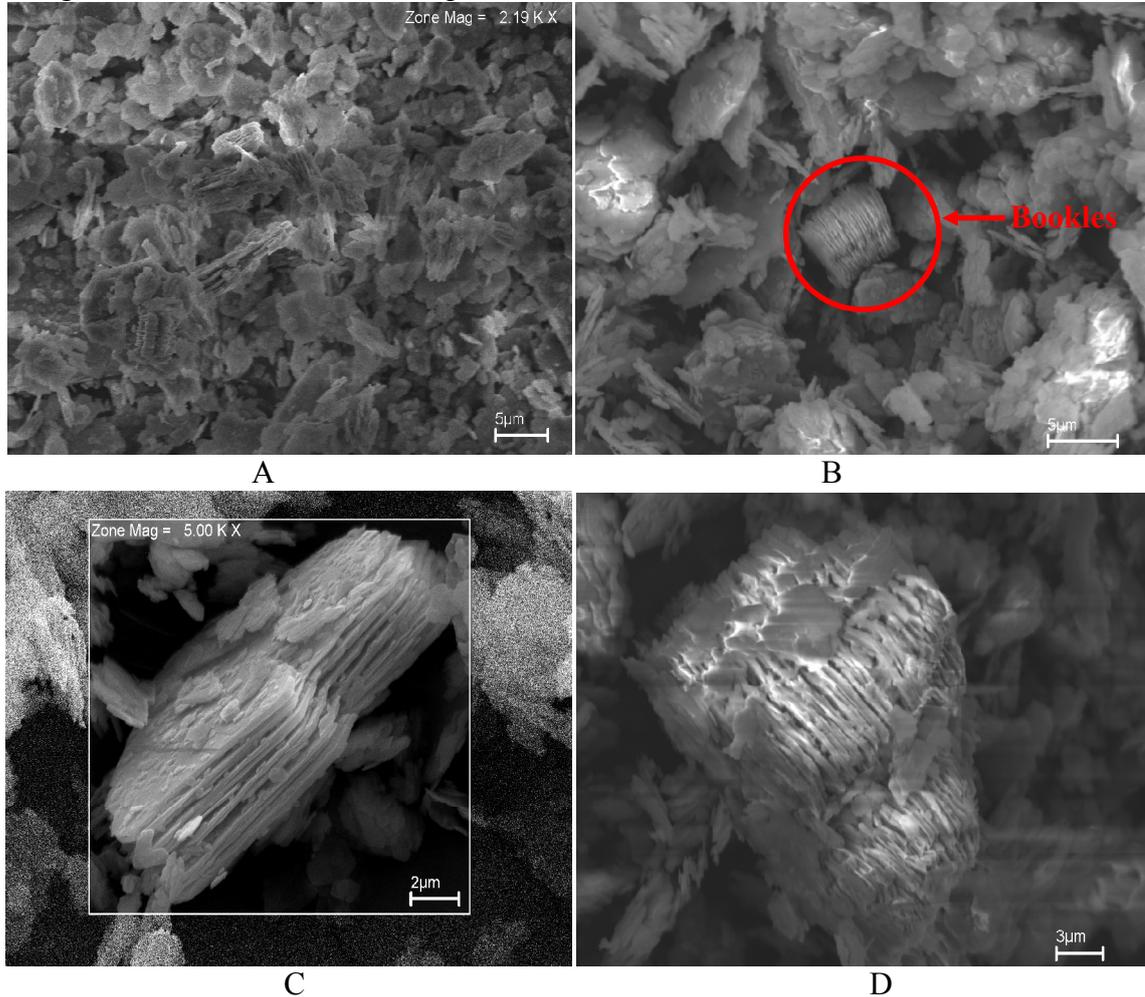
Segundo Kadey (1975), essa sílica hidratada (cujo teor de água varia de 3,5% a 8,0%) contém incorporada à sua estrutura sólida, principalmente pequenos teores de alumina e menores teores de ferro, de metais alcalinos e alcalinos terrosos e de boro; esse fato segundo Cummins (1960) e Kadey (1975), permite considerar a sílica hidratada das carapaças como uma variedade especial da sílica. Essa água, provavelmente de hidroxila, é liberada pelo aquecimento entre 500°C e 800°C; a calcinação entre 930°C e 990°C melhora a filtrabilidade dos diatomitos norte-americanos. (SKINNER et. al, 1944).

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As imagens 1 e 2 apresentam os resultados do MEV do caulim *Tube Press* e do diatomito CELITE 545, respectivamente.

#### 4.5.1 Caulim *tube press*

Imagem 1 – MEV do caulim *tube press*.

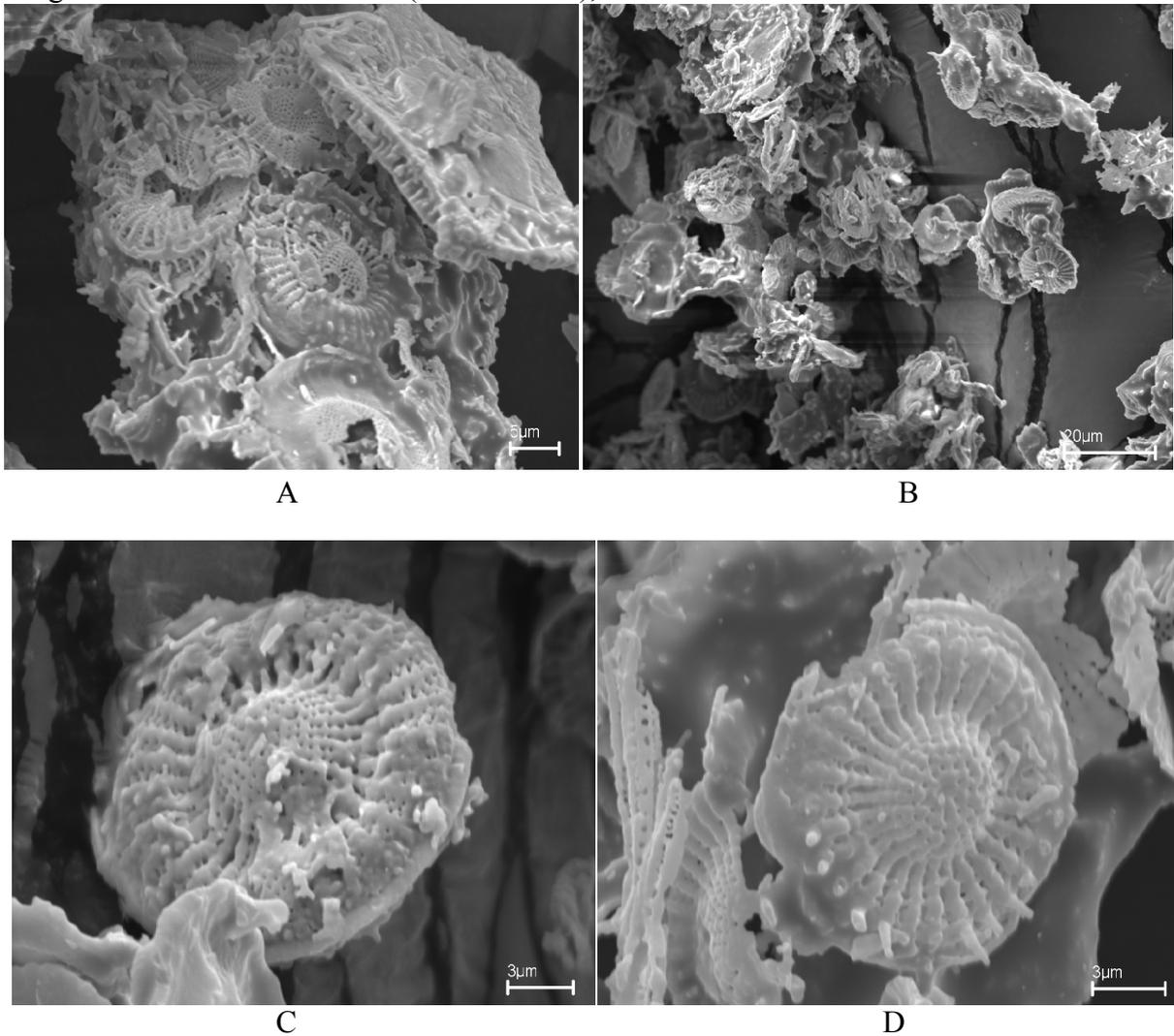


Fonte: Autora

As imagens geradas pelo MEV mostram os materiais de partida oriundos da Imerys Rio Capim, denominado caulim *tube press* (imagem 1); Nestas microscopias observam-se a presença de cristais pseudo-hexagonais, na forma de *bookles*, ambos os cristais característicos da estrutura da caulinita.

#### 4.5.2 Diatomito CELITE 545

Imagem 2 – MEV do Diatomito (CELITE 545), fonte silicosa.



Fonte: Autora

Na imagem 2, são mostradas as imagens do diatomito geradas pelo MEV, onde se observa as carapaças ou frústulas das algas diatomáceas constituídas de estrutura silicosa desenvolvida indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre.

As frústulas ou carapaças ou “valvas” das diatomáceas tem diâmetro ou a maior dimensão variando entre 5  $\mu\text{m}$  ou 1000  $\mu\text{m}$ , conforme o gênero; essas dimensões estão muito acima daquilo que se considera como “dimensões coloidais”, as quais estão entre 0,001  $\mu\text{m}$  e 0,1 $\mu\text{m}$  (ou entre 1nm e 100nm), o que confirma que as propriedades físicas e químicas dos diatomitos não são consequência dos “componentes coloidais” dos mesmos; de outro lado, deve ser assinalado que argilominerais (caulinita e esmectida de dimensões coloidais)

existentes nos diatomitos podem afetar negativamente na sua utilização industrial. (SOUZA, 1973).

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

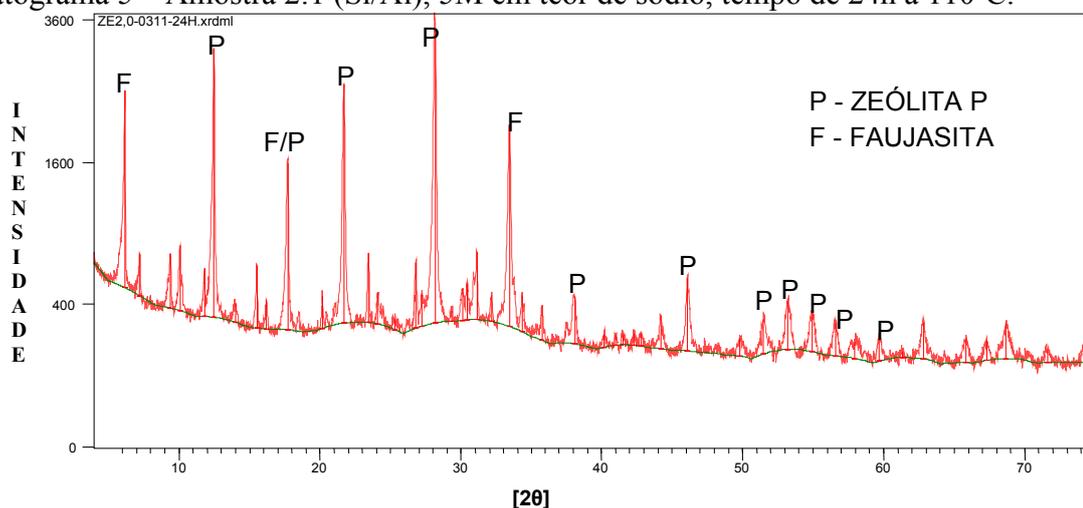
Em tópicos anteriores foi relatado que através de diversos ensaios objetivando desenvolver um processo de síntese, na tentativa de se determinar a condição ideal de cristalinidade da zeólita do tipo P, utilizou-se como material de partida caulim *tube press*, diatomito e hidróxido de sódio em presença de água.

Observou-se que, em um conjunto de variáveis fixadas, a cristalização da fase zeolítica do tipo P, tornou-se mais intensa, permitindo que ela se mostrasse bastante cristalina e livre de outras impurezas. Os resultados, bem como as discussões das diversas variáveis propostas neste objeto de estudo, serão analisadas progressivamente.

##### 4.6.1 Grupo I – Influência da relação molar Si/Al

Os primeiros resultados obtidos através do planejamento da tabela 9, onde o item verificado está diretamente relacionado com a influência da concentração de sódio nas amostras, estão representados nos difratogramas 5, 6, 7 e 8.

Difratograma 5 – Amostra 2:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C.

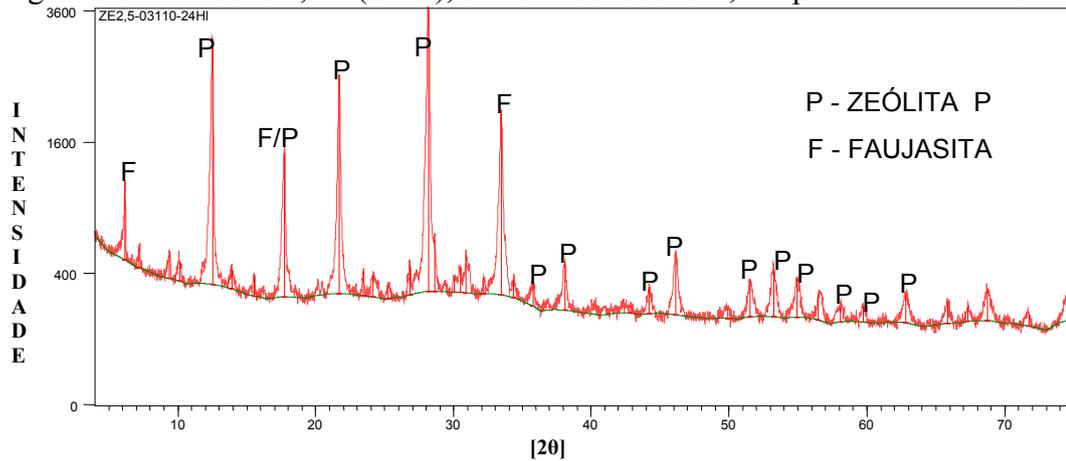


Fonte: Autora

Em relação ao difratograma 5, foi observado que na razão molar Si/Al 2,0:1, com tempo de 24 horas à 110°C, a principal fase formada foi o material zeolítico do tipo P, como podemos confirmar na ficha PDF 80-0699 e PDF 71-0962 (do Programa *X-Pert HighScore* – de leitura difratométrica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará ) com

seus três picos principais de 7,09Å, 3,16Å e 4,10Å, apresentando picos de Faujasita, fase que origina a zeólita P, confirmadas pelas fichas PDF 39-1380 com os principais picos de 14,28Å, 3,76Å, 5,67Å e 2,85Å. Observa-se também que existe uma coincidência em um dos picos formados pela Faujasita e Zeólita P, e isso refere-se ao emparelhamento das duas fases por apresentarem a mesma distância angular em  $2\theta$ .

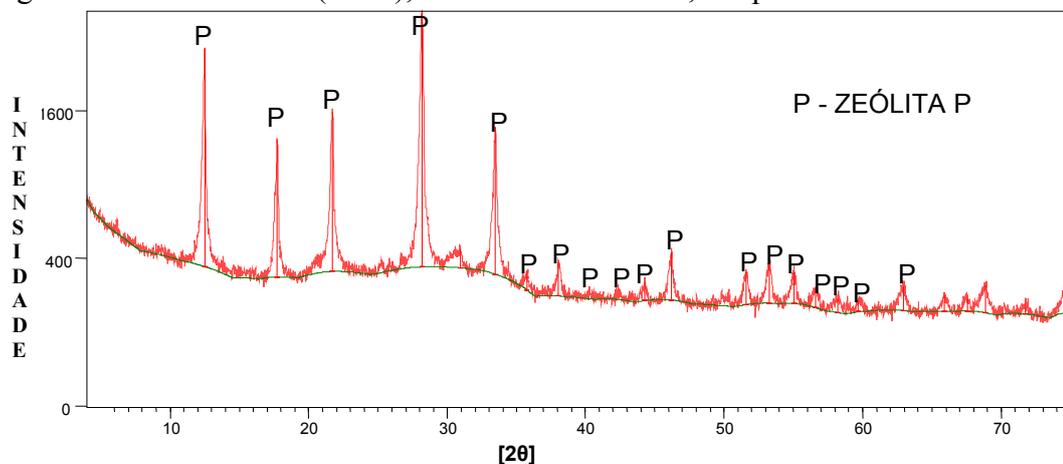
Difratograma 6 – Amostra 2,5:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C.



Fonte: Autora

Observamos no difratograma 6, os picos de identificação da formação de cristais da zeólita P, começam a se intensificar, ao mesmo tempo em que o pico principal da Faujasita de 14,29Å, demonstram uma gradativa queda. Tornando o desenvolvimento do processo evolutivo para o material em estudo.

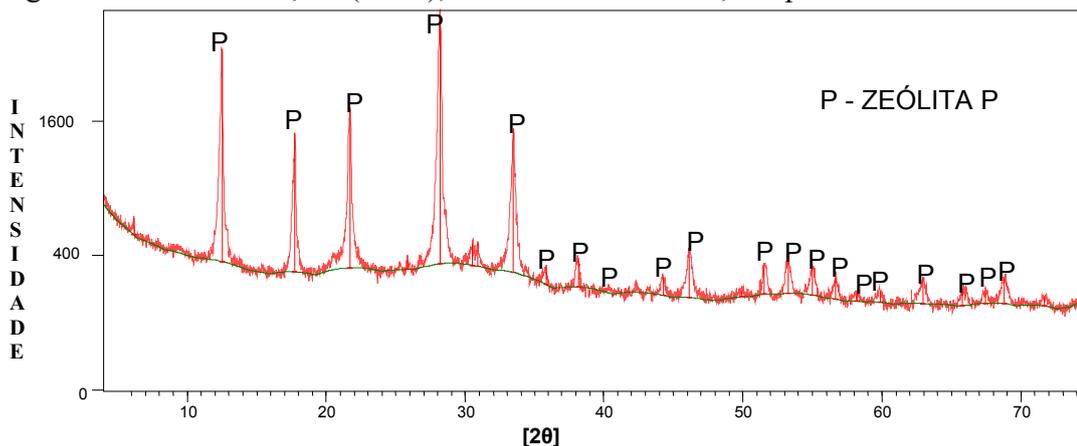
Difratograma 7 - Amostra 3:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C.



Fonte: Autora

Partindo para o difratograma 7, ocorre a diminuição do pico da Faujasita, no entanto, esta fase cristalina praticamente desaparece, mostrando que a formação de cristais de zeólita P, está ficando cada vez mais evidente na amostra. Com isto, partimos para o aumento da relação molar Si/Al, mantendo as outras variáveis constantes, para a avaliação do processo evolutivo do produto zeolítico resultado da síntese.

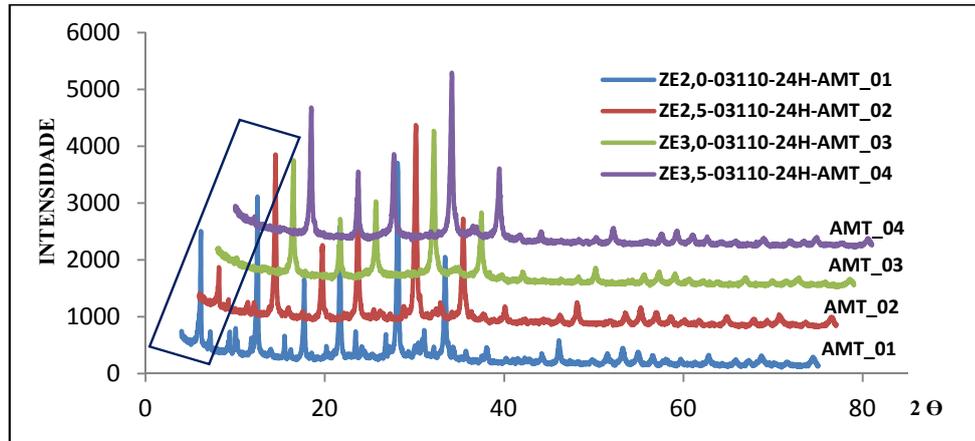
Difratograma 8 - Amostra 3,5:1 (Si/Al), 5M em teor de sódio, tempo de 24h à 110°C.



Fonte: Autora

No difratograma 6, bem como na amostra de razão Si/Al 3:1, observamos que o pico principal da Faujasita também permanece menos intenso, confirmando a fase que acabara de ser identificada na amostra, como zeólita do tipo P, pelos dados do difratograma de raios-x. No intuito de se verificar a finalidade da variação da razão molar Si/Al, e a constante das outras condições como tempo, teor de sódio e temperatura, observou-se pelos resultados dos difratogramas que na razão molar Si/Al 3,0:1 e 3,5:1 com tempo de 24 horas, sódio 5 molar e temperatura de 110°C, mantendo essas constantes para todas as amostras, a formação de cristais para a identificação da fase zeolítica P, tornou-se mais intensa, como podemos visualizar, em conjunto, todas as amostras desse grupo no difratograma 9.

Difratograma 9 – Conjunto de resultados das amostras, com as diferentes relações molares Si/Al.

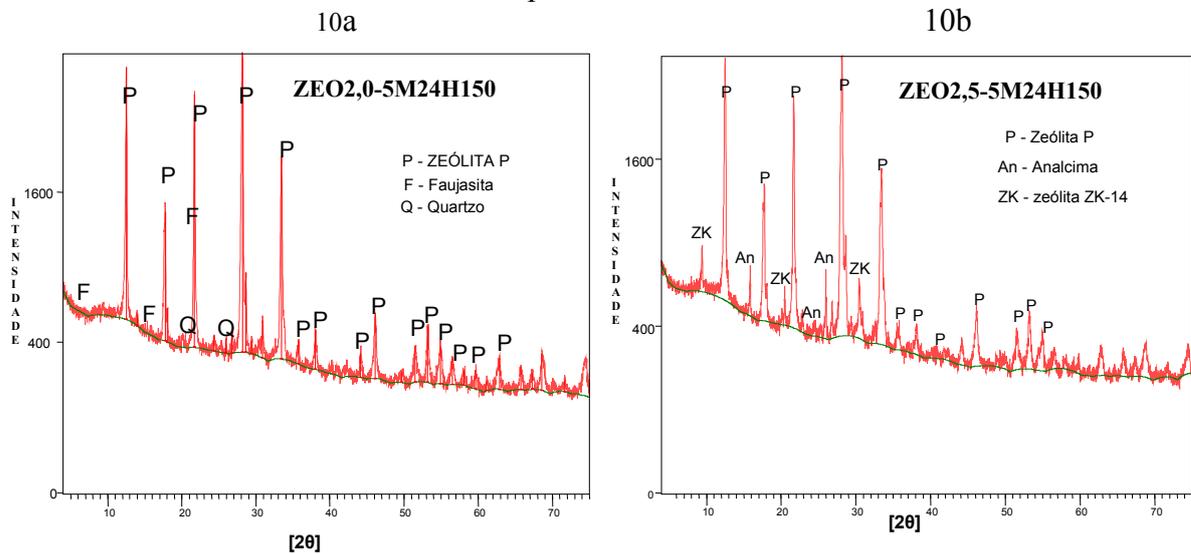


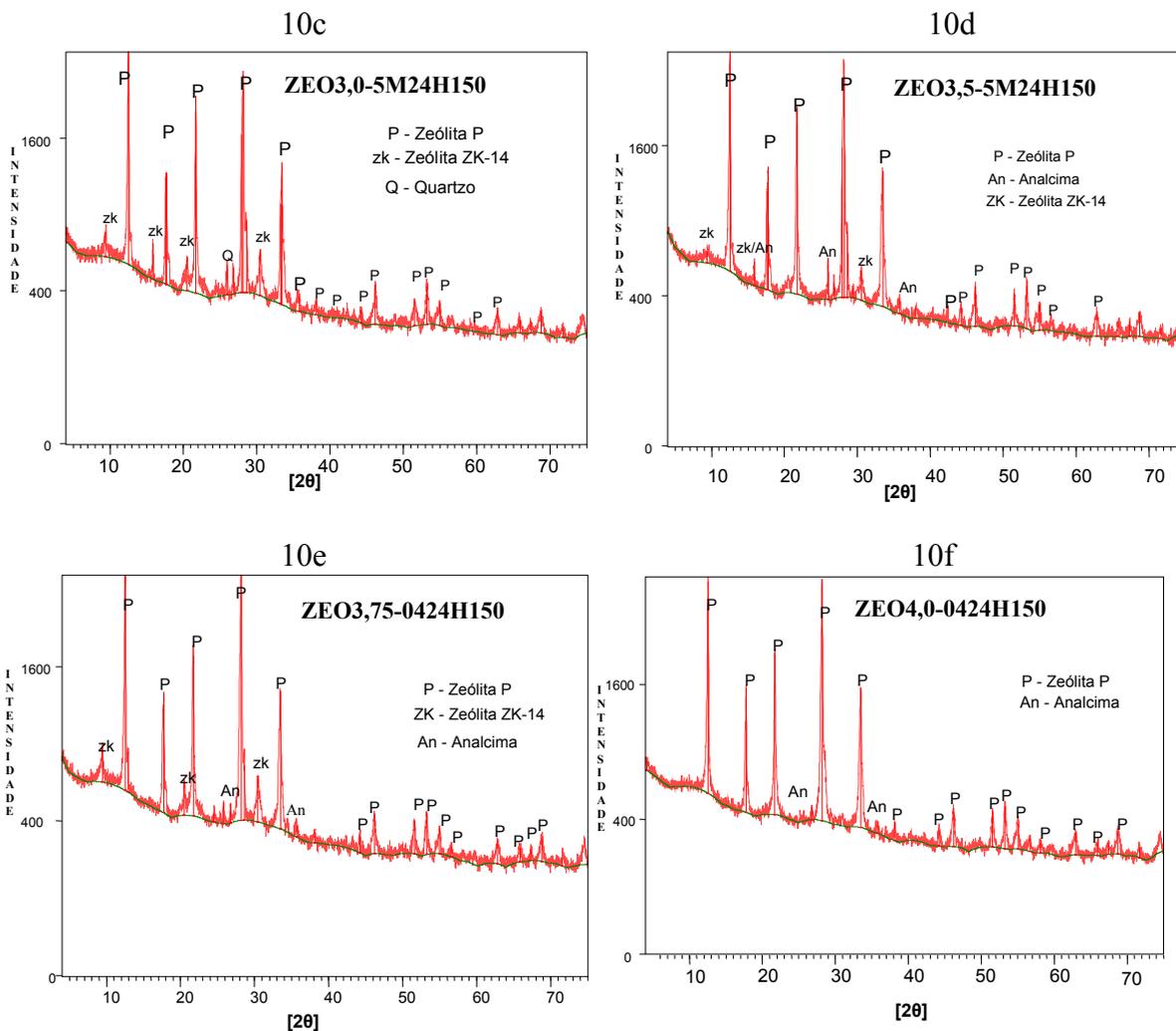
Fonte: Autora

#### 4.6.2 Grupo II – Influência da temperatura

No segundo grupo de ensaios organizados na tabela 10, tem-se a finalidade de analisar a influência da temperatura nos materiais sintetizados. Os resultados do DRX referente aos experimentos desta malha encontram-se no difratograma 10 (a,b,c,d,e,f).

Difratograma 10 – Amostras, com variação da temperatura de 110°C para 150°C, com variáveis fixas de teor de sódio 5M e tempo de 24h.





Fonte: Autora

A partir dos resultados, foi possível analisar que para a síntese realizada à 150°C, o difratograma 10a apresentou picos com intensidade satisfatória para o material zeolítico desejado, mas em sua composição também foi identificado à fase faujasítica, assumindo picos superpostos com a zeólita P, mas com intensidades distintas, comportamento que nos leva a concluir que a faujasita está sendo consumida para formação da fase P, traços de quartzo também estão presentes na amostra conforme podemos confirmar na ficha PDF 33-1161.

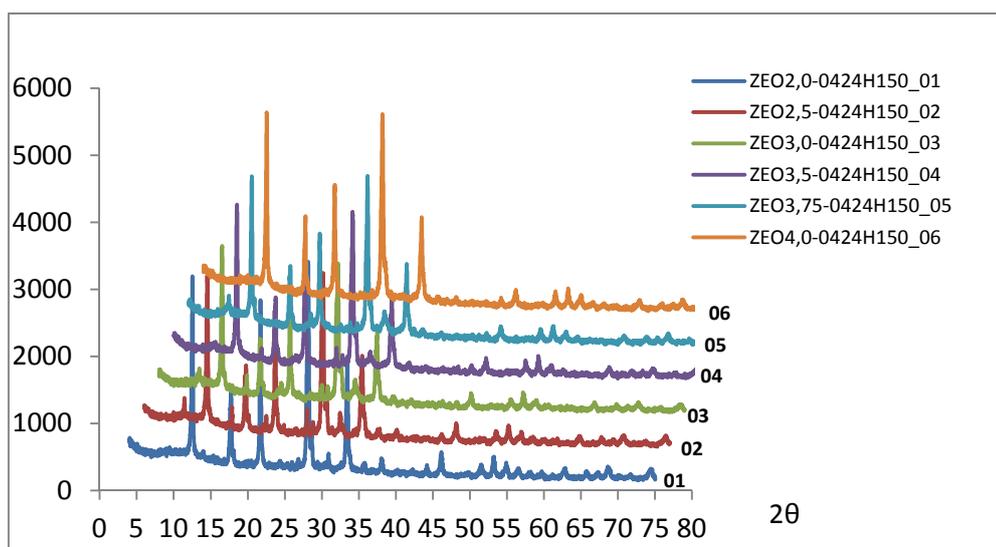
Partindo para a análise do difratograma 10b, observa-se no produto sintetizado a formação de uma fase cristalina zeolítica ZK-14 sódica, apresentando seu pico mais intenso em 9,38Å como confirma a ficha PDF 84-0695.

No difratograma 10c, observou-se que nestas condições a zeólita P foi formada como mostra os três picos principais dessa fase cristalina em 7,06Å, 3,16Å e 4,09Å, também foi observado que a zeólita ZK-14 está presente na amostra, confirmados pelo DRX.

No difratograma 10d, é confirmada a presença de cristais da zeólita P através de seus picos já identificados anteriormente, com traços de zeólita ZK-14 antecedendo o primeiro pico representativo do produto zeolítico do tipo P, nesta circunstância observamos uma queda neste pico em relação ao difratograma 10c, mostrando que sob estas condições esta fase diminui. O resultado da difração identificou também picos de analcima presentes na amostra, confirmado pela ficha PDF 41-1478. Pelos resultados obtidos, observou-se que há um emparelhamento de picos referentes a zeólita ZK-14 e analcima em determinado momento da difração. Os difratogramas 10e e 10f, fornece picos, praticamente de mesma intensidade e revelando os mesmos resultados quanto os materiais formados.

O difratograma 11 mostra simultaneamente, os resultados do DRX obtidos para todas as amostras.

Difratograma 11 – Conjunto de resultados das amostras, com variação da temperatura à 150°C.



Fonte: Autora

Por esse conjunto de resultados (difratograma 11), é possível observar que a zeólita P, foi cristalizada como fase principal nas amostras, podendo ser confirmada pela coincidência de picos de identificação deste material, lembrando que, em decorrência do aumento da temperatura, todas as amostras apresentaram impurezas significativas.

#### 4.6.3 Grupo III – Influência da concentração de sódio

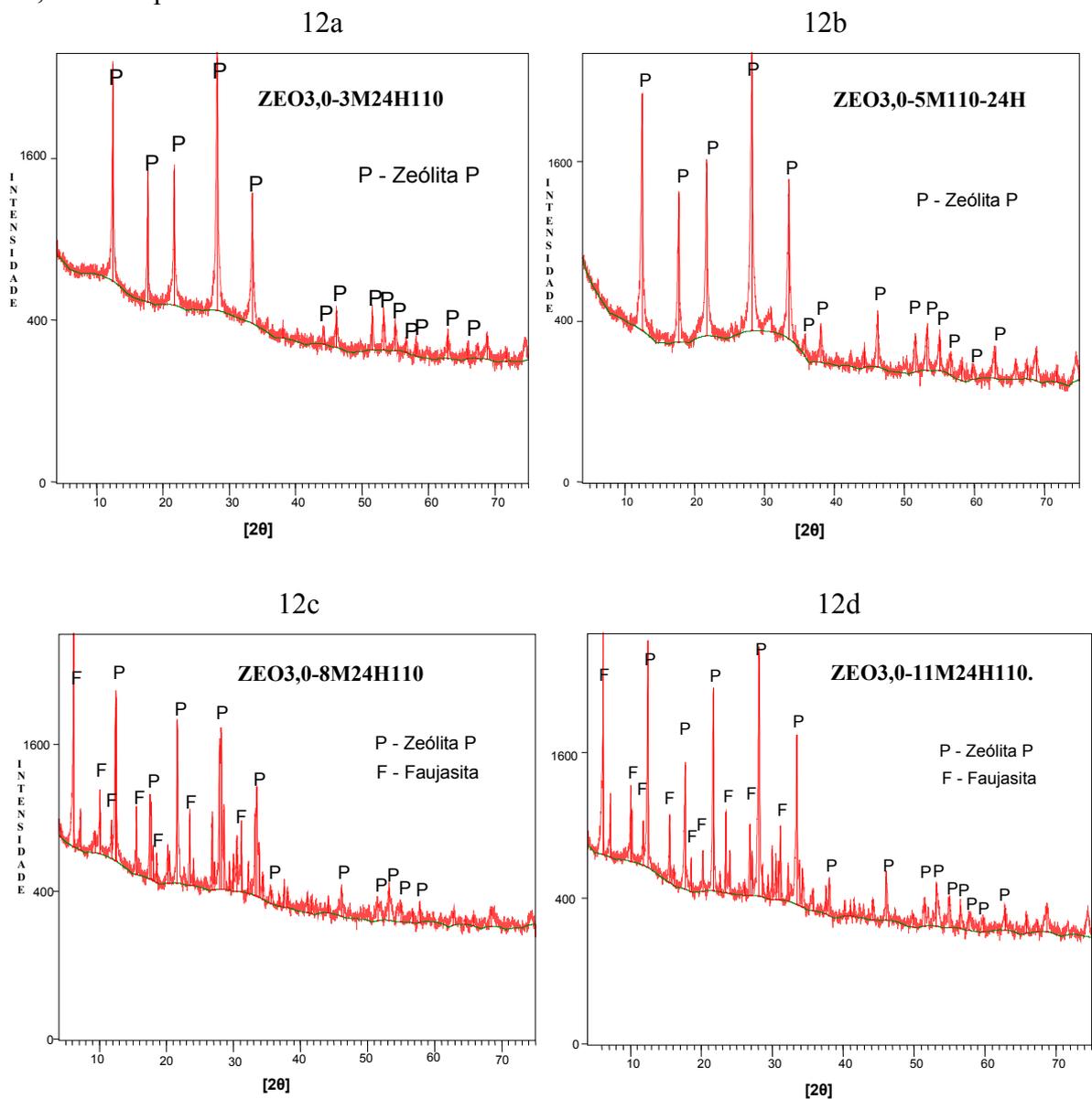
No terceiro grupo, a finalidade foi de se observar o comportamento das amostras sintetizadas a partir da influência da concentração de sódio, como foi mostrado o

planejamento de experimentos na Tabela 9. Os resultados de DRX encontram-se nos difratogramas 12(a, b, c, d), 13, 14(a, b, c, d) e 15.

Para a variação da concentração de sódio de 3, 5, 8 e 11 molL<sup>-1</sup> adicionou-se os volumes de 5,4; 9; 14,4 e 19,8 mL respectivamente, necessários na reação com metacaulim e diatomito nas duas razões Si/Al (3:1 e 3,5:1).

Após estes experimentos os resultados são apresentados nos difratogramas 12(a, b, c, d), 41, 42(a, b, c, d) e 43.

Difratograma 12 – Amostras com variação da concentração de sódio, na razão molar Si/Al 3:1, com tempo de 24h à 110°C.



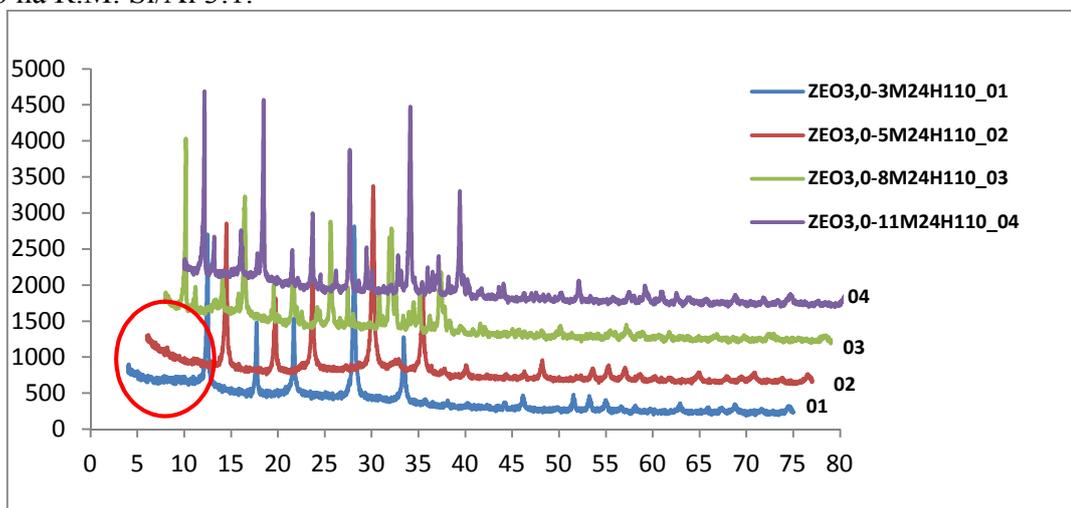
Fonte: Autora

Nos difratogramas 12a e 12b,  $3 \text{ molL}^{-1}$  e  $5 \text{ molL}^{-1}$ , observou-se a zeólita P de forma pura, de forma que as duas amostras apresentaram resultados satisfatórios, sendo que a de  $5 \text{ molL}^{-1}$ , mostrou picos mais intensos e mais bem definidos do que a de 3 molar, confirmados pela ficha PDF 80-0699.

Nos difratogramas 12c e 12d, para molaridade de sódio  $8 \text{ molL}^{-1}$  e  $11 \text{ molL}^{-1}$ , respectivamente, observou-se picos menores identificados pelo banco de dados do programa X-pert como a fase faujasita, confirmados também pelas ficha PDF 12-0228, PDF 39-1380 e PDF 73-2310.

O conjunto de resultados de DRX das amostras do Grupo III são mostrados primeiramente na Razão Molar Si/Al 3,0:1, ver difratograma 13.

Difratograma 13 – Conjunto de resultados das amostras, com influência da concentração de sódio na R.M. Si/Al 3:1.

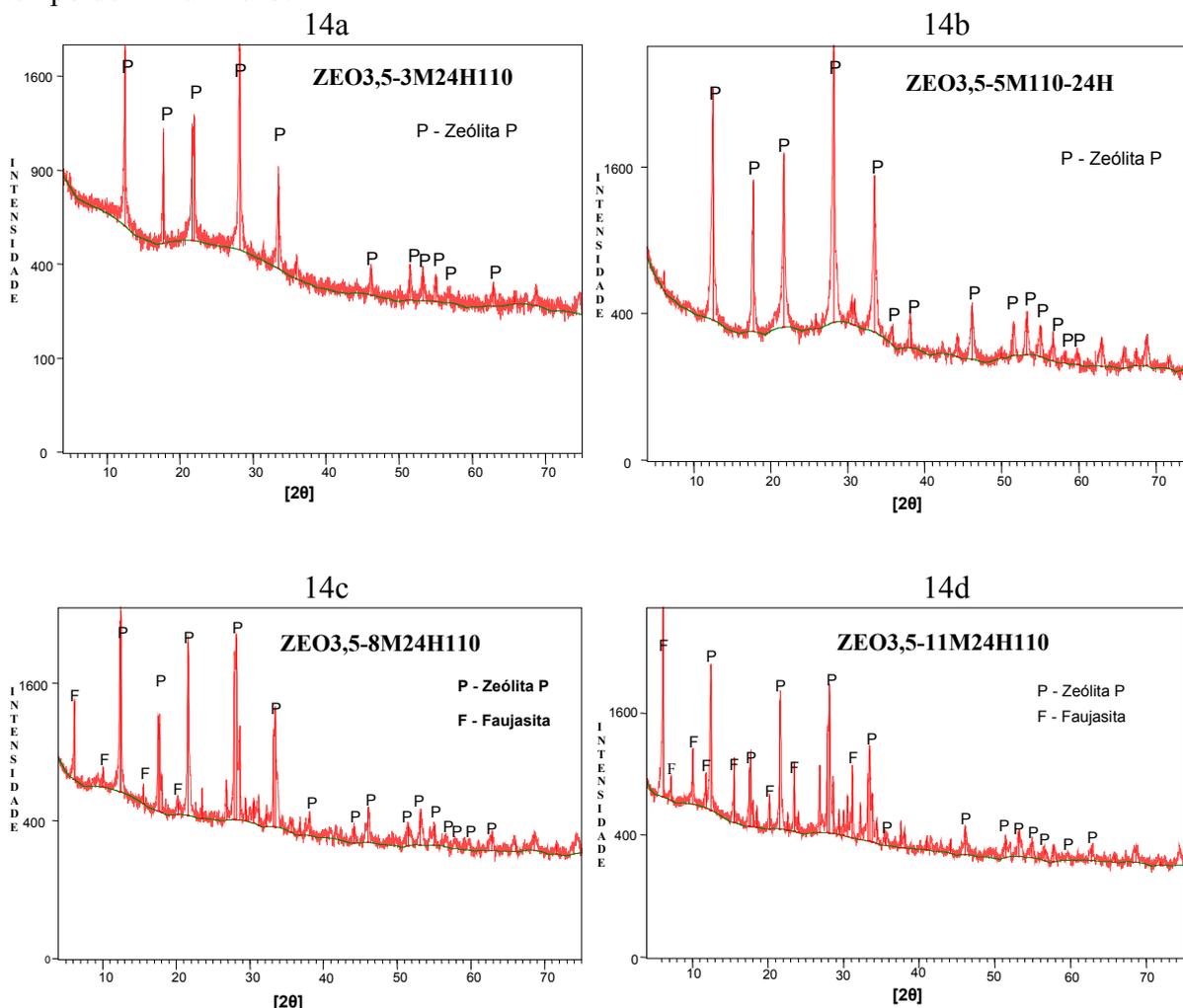


Fonte: Autora

Assim como foi analisado os resultados de DRX separadamente, no conjunto de resultados do difratograma 13, observou-se que pela área circada em vermelho o total consumo da faujasita em AM-01 e AM-02 para a formação de cristais referentes a zeólita P, com teor de sódio  $3 \text{ molL}^{-1}$  e  $5 \text{ molL}^{-1}$  respectivamente.

Na sequencia aos experimentos do Grupo III, a razão molar Si/Al, foi fixada em 3,5:1, em diferentes concentrações de sódio.

Difratograma 14 - Amostras com variação da concentração de sódio na razão Si/Al 3,5:1, com tempo de 24h à 110°C.



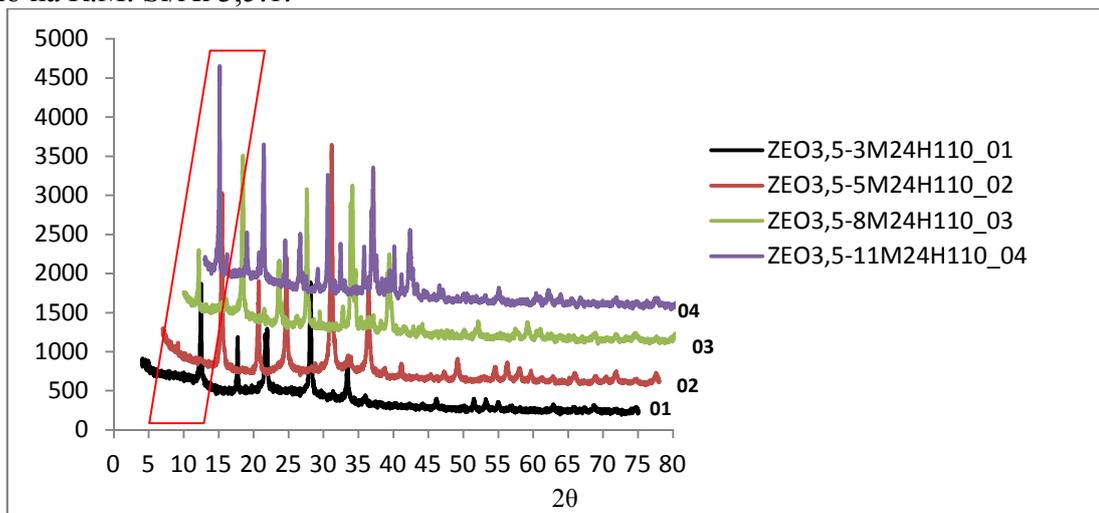
Fonte: Autora

As discussões dos resultados do grupo III, para a razão molar Si/Al 3,5:1, a variação do teor de sódio também revelou significativa diferença. Observamos então, que nos difratogramas 14a e 14b a presença da zeólita P pura foi identificada.

Na comparação dos difratogramas 14c e 14d, onde a concentração de sódio são de 8 molL<sup>-1</sup> e 11 molL<sup>-1</sup>, respectivamente, os resultados da análise apresentaram resultados significativos, confirmando a formação de zeólita P através de seus picos. Foram feitas observações dos resultados da difração e vimos que os picos da faujasita, em ambos difratogramas, encontram-se em intensidades diferentes, mostrando que a medida que os picos desta fase diminuem, a conversão se torna evidente para a fase P.

O difratograma 15 mostra o conjunto dos resultados da difração de raios-x do Grupo III, com variação da concentração de sódio.

Difratograma 15 – Conjunto de resultados das amostras, com influência da concentração de sódio na R.M. Si/Al 3,5:1.



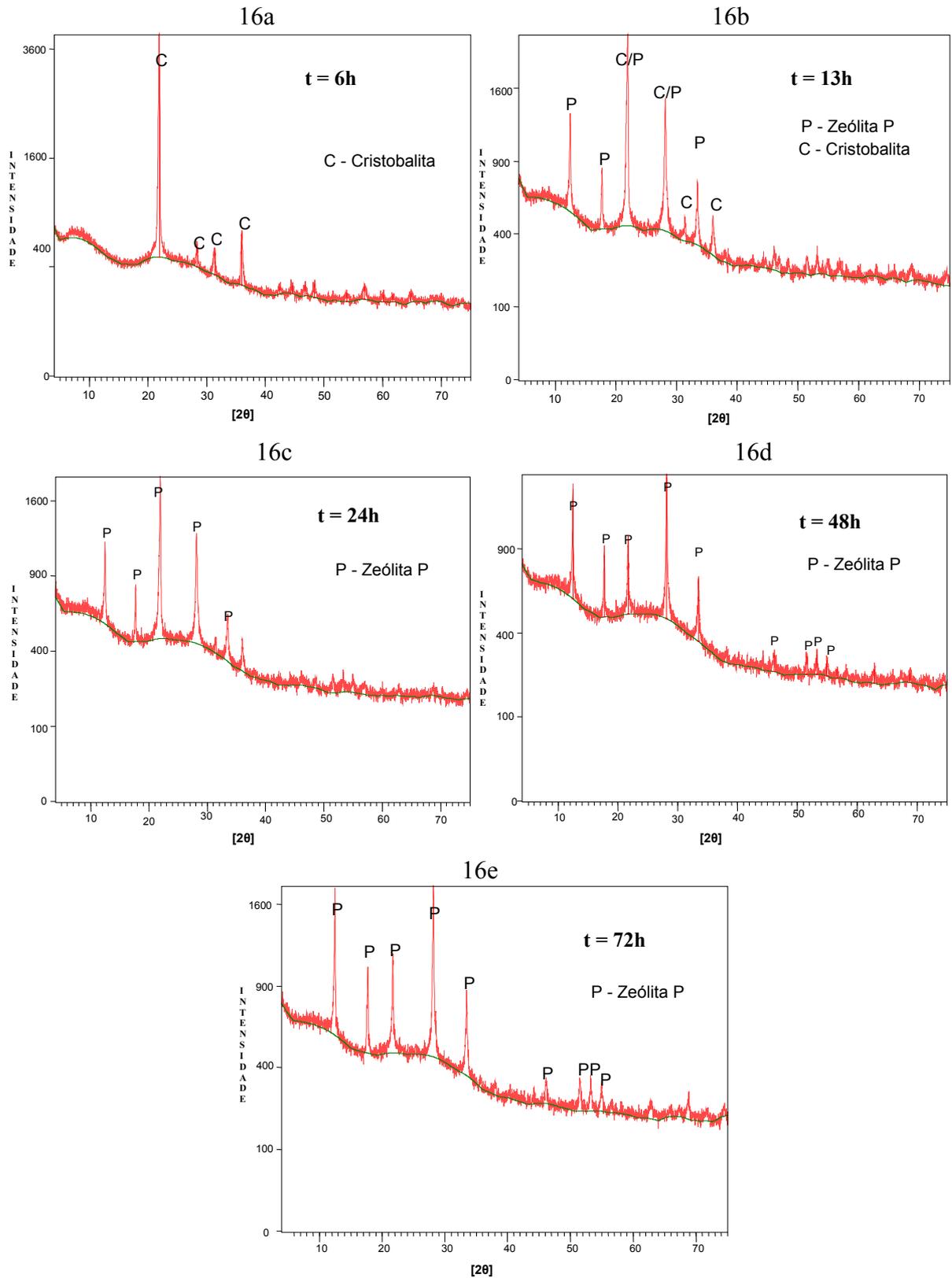
Fonte: Autora

No conjunto de resultados do difratograma 15, podemos visualizar, também, na área marcada, que os primeiros picos de maior intensidade são convertidos totalmente em zeólita P no tempo de 24h, na medida em que se aumenta a concentração de sódio.

#### 4.6.4 Grupo IV – Influência do tempo de reação.

Neste grupo de ensaios retratado nas tabelas 10 e 11, retiramos as condições de melhores resultados em relação aos grupos anteriores e tentamos observar a influência do tempo de reação no produto de síntese. Assim, primeiramente selecionamos a melhor condição de relação molar Si/Al que foi 3,0:1 e 3,5:1, em segundo, da variação de temperatura, escolhemos trabalhar a síntese em 110°C, por terceiro, chegamos a conclusão de que a concentração de sódio de 3 molL<sup>-1</sup> e 5 molL<sup>-1</sup> nos apresentaram resultados positivos, logo consideramos essas duas condições para variar o tempo de reação para discutir os resultados. Os difratogramas 16(a, b, c, d, e) serão mostradas a seguir.

Difratograma 16 - Amostras com influência do tempo de reação, à 110°C, na razão molar Si/Al 3:1 e teor de sódio 3 molar.



Fonte: Autora

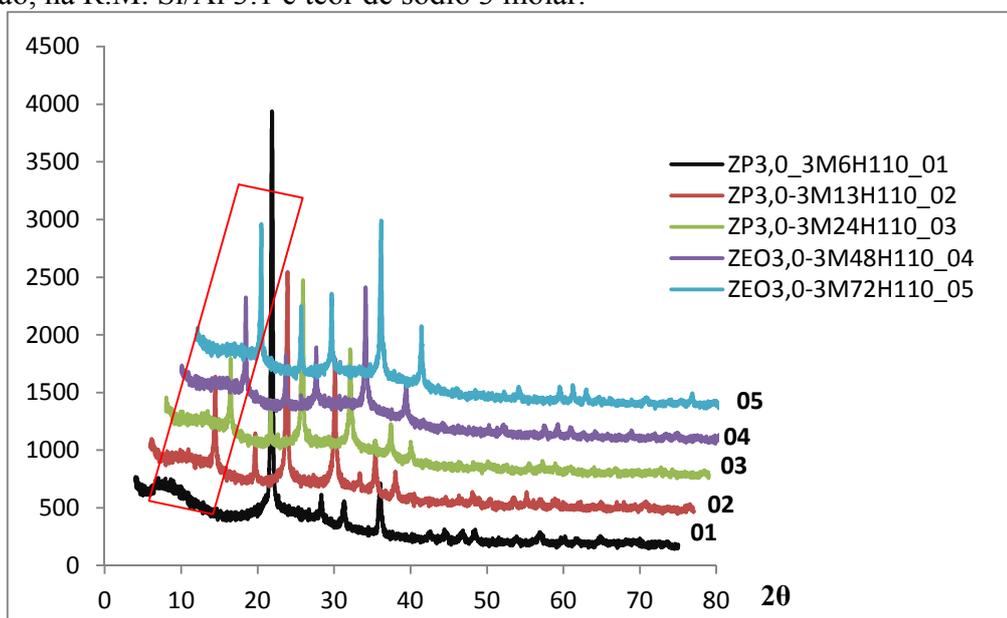
A análise dos resultados desse grupo, o difratograma 16a no tempo de 6 horas, mostrou que apenas a cristobalita se faz presente na amostra, apresentando um pico bastante intenso, tempo este, que não foi suficiente para cristalizar a zeólita P.

No difratograma 16b, no tempo reacional de 13 horas, observamos o aparecimento do primeiro pico de formação da zeólita P e superposições das fases cristobalita e zeólita P, nos levando a compreender que enquanto uma está sendo consumida a outra está sendo formada.

Já nos difratogramas 16c, 16d e 16e, observou-se que após o tempo de 24h, a zeólita P continuou sendo formada sem a presença de outras fases, com variações nas intensidades dos picos conforme o tempo de autoclavagem, como podemos observar especificamente no difratograma 16c, onde obtivemos o pico de maior intensidade, de 100%, em  $4,05\text{\AA}$ , identificados pelo programa X-pert Right Score, para o produto de síntese estudado.

A bateria de ensaios na razão molar Si/Al 3:1 neste grupo de amostragem, é representado no difratograma 17, através do conjunto de resultados de DRX, onde a influência do tempo reacional é o principal objeto de interesse nos resultados dos experimentos.

Difratograma 17 – Conjunto de resultados das amostras, com influência da variação do tempo de reação, na R.M. Si/Al 3:1 e teor de sódio 3 molar.

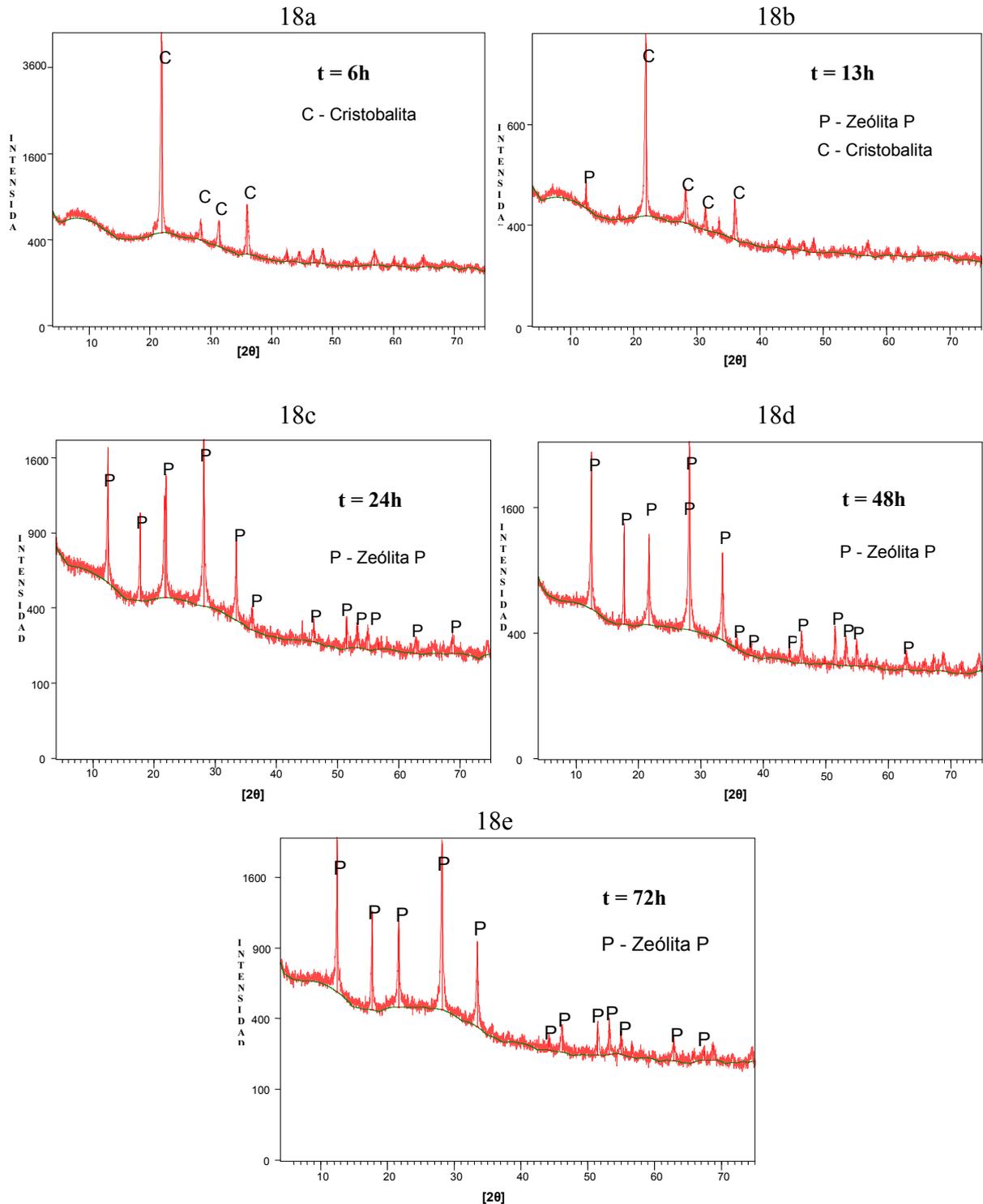


Fonte: Autora

Na área em destaque do difratograma 17, observou-se que a influência no tempo de reação foi relevante para a formação de cristais de zeólita P.

Podemos observar os resultados obtidos de DRX das amostras com influência do tempo de reação e razão molar 3,5:1, nos difratogramas 18(a, b, c, d, e).

Difratograma 18 - Difratograma das amostras com variação do tempo de reação, à 110°C, razão molar Si/Al 3,5:1 e teor de sódio 3 molar.

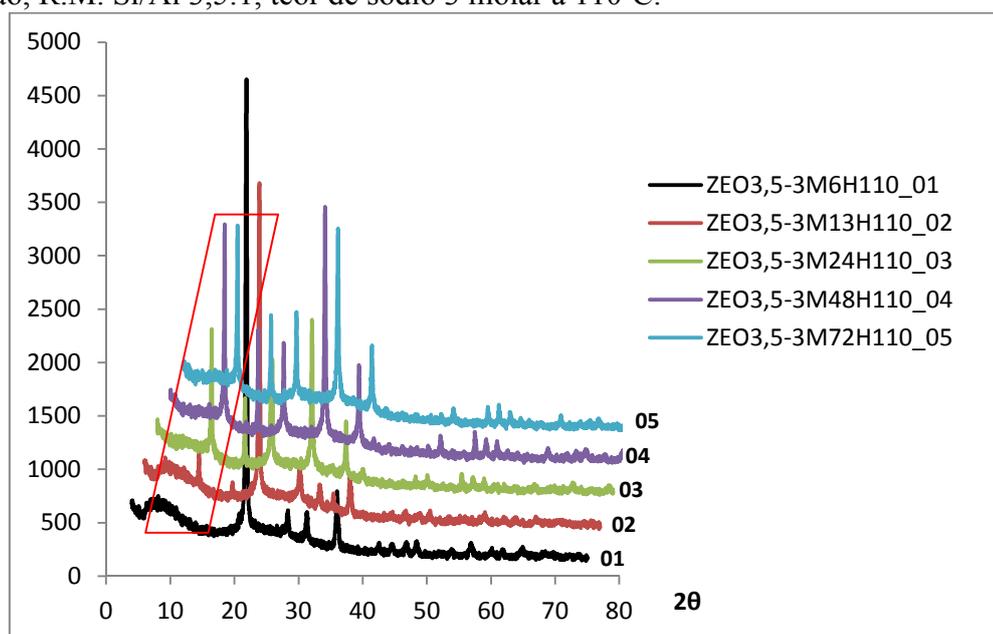


Fonte: Autora

Os resultados do difratograma 18a no tempo de 6H, informa que a zeólita P ainda não se formou, aparecendo um pico intenso da fase cristobalita de  $4,05\text{\AA}$ , confirmados pelo banco de dados do programa de Difração de Raios-X. Com o passar das horas, o resultado da difração mostrou que no difratograma 18b, a formação do primeiro pico de cristalização da zeólita P de  $7,08\text{\AA}$  confirmados pela ficha PDF 44-0103, com intensidade menor, se compararmos a amostra da Figura 44b. No tempo de 24 horas, nos difratogramas 18c, 18d e 18e, a zeólita em questão apresentou-se de forma pura, com seus três picos mais relevantes de  $3,07\text{\AA}$ ,  $7,10\text{\AA}$  e  $4,05\text{\AA}$ , confirmados pela ficha PDF 39-0219, também referente a zeólita do tipo P.

No difratograma 19 é mostrado o conjunto de resultados das amostras obtidos nas reações de síntese da zeólita P, com a influência do tempo de autoclavagem na razão molar Si/Al 3,5:1.

Difratograma 19 – Conjunto de resultados das amostras, com influência da variação do tempo de reação, R.M. Si/Al 3,5:1, teor de sódio 3 molar à  $110^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Autora.

Os experimentos do Grupo IV sintetizados com razão molar Si/Al 3,0:1 e 3,5:1, variando-se o tempo de reação ( 6, 12, 24, 48 e 72h), apresentaram resultados referentes aos difratogramas 20(a, b, c, d, e) e 21 (a, b, c, d, e).