



ESTUDO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SODALITA E CANCRINITA PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Julho de 2017

ESTUDO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SODALITA E CANCRINITA PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Projeto de Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Valéria Castro de Almeida, D.Sc.

Adriana de Aquino Soeiro Felix, D.Sc.

Carla Napoli Barbato, D.Sc.

Orientado por:

Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2017

Passos, Fabiano Augusto Costa Mafra.

Estudo de Síntese e Caracterização de Sodalita e Cancrinita para Aplicação na Adsorção de Metais pesados/ Fabiano Augusto Costa Mafra Passos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

xvii, 120 p.

(Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017.

Orientadores: Carlos Alberto Chagas Jr. e Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva.

1. Sodalita. 2. Cancrinita. 3. Síntese hidrotermal. 4. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação UFRJ/EQ). 5. Carlos Alberto Chagas Jr., D.Sc.; Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

Dedico este trabalho à pessoa mais importante na
minha vida, minha mãe, que sempre esteve
comigo nos momentos bons e ruins e sacrificou
sua vida para poder me dar condições a um futuro
bom e confortável, além dos inúmeros exemplos
bons para formação da ética de convívio junto à
sociedade.

“Aos outros dou o direito de ser como
são, a mim dou o dever de ser cada dia
melhor”

(Chico Xavier)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha orientadora, Fernanda Arruda, por toda paciência e dedicação e companheirismo durante todos os 4 anos de convívio que tivemos. Numa faculdade como a UFRJ, são poucos os orientadores que se dedicam tanto aos alunos como ela o faz. Agradeço muito pela oportunidade de conhecê-la e de ter trabalhado com ela.

Agradeço imensamente também à Karla Arguelles, Bruna Novo, Danielle Costal e Karoline Kaiser por toda a ajuda que recebi durante a realização deste projeto final. Não só a isso como também pelo companheirismo desenvolvido entre nós até hoje, que nada nem ninguém poderá destruir. Cada dia que passa eu admiro mais essas mulheres em suas lutas diárias. E nessa sociedade ainda tem gente que diz que a mulher é o sexo frágil. Tolos e iludidos. Sobre essa amizade desenvolvida, é como diz numa música “A amizade nem mesmo a força do tempo irá destruir”.

Agradeço também ao tio Gilvan, funcionário do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), da usina piloto, pelos ensinamentos e toda ajuda durante a preparação das amostras. Agradeço por estar sempre disposto a ajudar mesmo com tanto trabalho a fazer. O mesmo se aplica ao amigo Fábio Novaes, técnico do CETEM, cuja dedicação em ajudar os companheiros de trabalho é sem igual.

Meus agradecimentos aos funcionários da COAM e aos funcionários do SCT, no CETEM, pelas análises realizadas, que tornaram possível a realização deste trabalho. Agradeço também ao CETEM e ao Instituto de Química da UFRJ pela infraestrutura laboratorial a que tive acesso.

Agradeço ao meu orientador, Carlos Chagas Jr., pelas análises realizadas e toda colaboração e solicitude empregadas para realização de meu trabalho, além de todos os conhecimentos passados que colaboraram em minha formação como profissional no ramo da química.

Por fim, agradeço a todos que puderam me acompanhar nessa longa jornada da Graduação, e também a Deus pela mãe que me deu e por todas as oportunidades que tive em minha vida.

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

ESTUDO DE SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SODALITA E CANCRINITA PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Julho, 2017

Orientadores: Carlos Alberto Chagas, D.Sc.

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva, D.Sc.

A sodalita e a cancrinita são zeólitas cuja característica principal é a elevada capacidade de adsorção. O presente trabalho teve como objetivo o estudo de síntese das fases e do comportamento destas em um processo de adsorção. As sínteses foram realizadas utilizando como matéria-prima o caulim da região Borborema-Seridó (RN/PB), cuja fração passante na peneira de 37 μm foi calcinada a 700 e a 900 °C por 2h. Foi realizado um planejamento experimental utilizando reagentes característicos do processo Bayer, visto que estas fases são formadas durante o processo de digestão da bauxita. Os produtos foram caracterizados por meio de DRX, IV, RMN, MEV, FRX, medidas de carga superficial (potencial Zeta), estudo termodinâmico, análise térmica, método Kjeldahl para CTC e análise de transição entre fases. Foram realizados testes preliminares de adsorção com efluente sintético de Cd. Os resultados obtidos pela caracterização mostraram que ambas as fases são formadas pela proporção 1:1 entre caulim e NaOH e temperaturas elevadas (230 °C), porém a sodalita necessita de relação inversa entre tempo de síntese e concentração de NaOH, enquanto a cancrinita precisa de elevada concentração de NaOH e o caulim precisa ser calcinado a 900 °C. Elas possuem carga negativa em pH básico e os resultados da CTC para as duas foi de 146,10 e 76,03 meq.100 g⁻¹ para a sodalita e a cancrinita, respectivamente. Na análise da transição entre as fases zeolíticas, a cancrinita aparece na imagem de MEV com tempo de 180 min. Os ensaios de adsorção revelaram elevados níveis de remoção do Cd²⁺, entre 97,5 até 99,9%, indicando excelente propriedade de adsorção para estes materiais zeolíticos.

Palavras-chave: Sodalita, Cancrinita, Síntese Hidrotermal, Adsorção.

ABSTRACT

Sodalite and cancrinite are zeolite structures whose main characteristic is the high adsorption capacity. This work was developed as means of studying the zeolite phases formation as well as their behavior in adsorption processes. Kaolin from Borborema-Seridó (RN/PB), in Brazil, the feedstock to the synthesis of these structures, whose the finer fraction below 37 μm was submitted to a heat treatment at temperatures of 700 and 900 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h. The syntheses followed an experimental design using reagents characteristic of the Bayer process, since these phases are formed during the bauxite digestion process. The products were characterized by XRD, IR, NMR, SEM, XRF, superficial charge (Zeta potential), thermodynamic study, thermogravimetric analysis, kjeldahl method to CTC and phase transition analysis between phases. Adsorption preliminary tests were made with Cd synthetic effluent to analyze the adsorption efficiency of zeolite phases produced. Characterization results have showed that both phases formation depends on the kaolin and NaOH 1:1 proportion and higher temperature (230 $^{\circ}\text{C}$). However, sodalite needs inverse relationship between NaOH concentration and synthesis time, while cancrinite needs higher NaOH concentration as well as higher temperature of kaolin calcination (900 $^{\circ}\text{C}$). The phases produced are characterized for negative surface charges at basic solutions and the CTC results are 146,10 and 76,03 $\text{meq}100\text{g}^{-1}$ for sodalite and cancrinite, respectively. The transition between sodalite and cancrinite is given at 180 min of synthesis, with the condition of the cancrinite representative synthesis, proved by MEV images for these experiments. The adsorption tests have revealed high levels of Cd^{2+} removal, at a range between 97,5 and 99,9 %, indicating excellent adsorption properties from the zeolites produced.

Key-words: Sodalite, Cancrinite, Synthesis, Adsorption.

ÍNDICE

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 – OBJETIVOS	2
2.1 – Objetivo Geral	2
2.2 – Objetivo Específico	2
Capítulo 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 – Processo Bayer	3
3.1.1 – Histórico	3
3.1.2 – Refino da Bauxita segundo o Processo Bayer	5
3.2 – Lama Vermelha	10
3.2.1 – Definição, composição e características físicas e químicas	10
3.2.2 – Disposição da Lama Vermelha e questões ambientais	12
3.2.3 – Remediação da Lama Vermelha	15
3.2.4 – Aproveitamento e aplicações da Lama Vermelha	17
3.3 – Zeólitas	20
3.3.1 – Histórico	20
3.3.2 – Conceitos Gerais	23
3.3.3 – Sodalita e Cancrinita: Zeólitas	27
3.3.4 – Aplicação das Zeólitas	35
3.4 – Processos de Adsorção	40

3.5 – Contaminação Ambiental por Cádmio	47
3.5.1 – Remediação do Cádmio por meio de processos de adsorção	48
3.5.2 – Remediação do Cádmio por uso de zeólitas em processos de adsorção	49
Capítulo 4 – METODOLOGIA	50
4.1 – Preparação da Amostra	50
4.2 – Processo de Síntese das Zeólitas	52
4.3 – Caracterização das Amostras	54
4.3.1 – Difração de Raios X (DRX)	55
4.3.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)	55
4.3.3 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	55
4.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
4.3.5 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	55
4.3.6 – Potencial Zeta	56
4.3.7 – Estudo Termodinâmico	56
4.3.8 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	60
4.3.9 – B.E.T	61
4.3.10 – Determinação da Capacidade Máxima de Troca Catiônica	61
4.4 – Análise da Transição entre as fases Sodalita e Cancrinita	63
4.5 – Testes de Precipitação com Cádmio	64
4.6 – Ensaios Preliminares de Adsorção de Metais Pesados	67

4.6.1 –	Planejamento Experimental	68
4.6.2 –	Metodologia dos Testes de Adsorção	69
Capítulo 5 –	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 –	Difração de Raios-X (DRX)	71
5.2 –	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)	76
5.3 –	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	78
5.4 –	Microscopia Eletrônica Vibracional (MEV)	81
5.5 –	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)	83
5.6 –	Estudo Termodinâmico	84
5.7 –	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	86
5.8 –	Potencial Zeta	87
5.9 –	Análise da Transição entre as Fases Sodalita e Cancrinita	88
5.10 –	Determinação da Capacidade Máxima de Troca Catiônica (CTC)	91
5.11 –	Determinação da área superficial por B.E.T.	93
5.12 –	Testes de Precipitação	95
5.13 –	Ensaio Preliminares de Adsorção de Cádmio	97
Capítulo 6 –	CONCLUSÕES	100
Capítulo 7 –	TRABALHOS FUTUROS	102
Referências		103
Anexo 1	Gráficos de Regressão Linear Gerados pelo software <i>Statistic 6.0</i> para Entalpia e Entropia das espécies químicas conhecidas	117

Anexo 2	Cálculo da Entalpia e da Entropia Teóricos das Zeólitas Sodalita e Cancrinita	119
Anexo 3	Dados Obtidos no Cálculo da Variação da Energia Livre de Gibbs <i>versus</i> Temperatura para a Sodalita e a Cancrinita	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1-	Karl Josef Bayer	3
Figura 3.2-	Evolução cronológica e fluxogramas dos processos para obtenção da alumina	5
Figura 3.3-	Esquema do Processo Bayer	7
Figura 3.4-	Autoclaves utilizadas para digestão da bauxita (A) e Tanque Sedimentador na indústria química Hydro Alunorte, na região Norte do Brasil	9
Figura 3.5-	Bacia de Lama Vermelha da empresa Rusal Aughinish, na Irlanda	13
Figura 3.6-	Esquema de disposição do rejeito pelo método úmido, podendo ser jusante, montante ou linha de centro	14
Figura 3.7-	Esquema de disposição pelo método seco, onde (a) representa a deposição sobre resíduo úmido e (b) representa a deposição com drenagem na base	14
Figura 3.8-	Rejeito espessado	15
Figura 3.9-	Baron Alex Fredrich Cronstedt	20
Figura 3.10-	Cristais de Estibilita (esquerda) e Analcima (direita)	21
Figura 3.11-	Esquema de formação da estrutura cristalina da célula unitária das zeólitas sodalita, LTA e faujasita	23
Figura 3.12-	Tipos de anéis formados, onde na imagem mais à direita pode-se visualizar o cátion trocável no meio do anel	24
Figura 3.13-	Tipos de cavidades formadas pela conjugação de anéis, com notação $[n_1^m]$	25
Figura 3.14-	Células unitárias que podem ser construídas tendo como base a cavidade da sodalita	25
Figura 3.15-	Comparação do tamanho dos poros de estruturas zeolíticas diferentes	26
Figura 3.16-	Rochas de sodalita (à esquerda) e cancrinita (à direita)	28
Figura 3.17-	Em (A), cavidades características da sodalita (à direita) e cancrinita (à esquerda); em (B), Células unitárias características da sodalita (à esquerda) e da	29

cancrinita (à direita)

Figura 3.18-	Difratogramas de raios-X da sodalita (A) e da cancrinita (B)	31
Figura 3.19-	Deslocamentos químicos das fases zeolíticas sodalita e cancrinita nos espectros de ^{29}Si , à esquerda, e ^{27}Al , à direita	32
Figura 3.20-	Imagens obtidas por MEV de amostras de sodalita (A), formas arredondadas, e cancrinita (B), formato de bastão	33
Figura 3.21-	Espectro no Infravermelho da hidroxissodalita	34
Figura 3.22-	Espectro no Infravermelho da cancrinita	35
Figura 3.23-	Sítio ácido formado pelo tetraedro de alumínio ligado aos tetraedros de silício adjacentes, com o cátion trocável “ligado”	37
Figura 3.24-	Esquema simplificado da troca iônica entre cátions Na^+ e Ca^{2+} (A) e princípio básico de funcionamento do tratamento de águas duras (B)	39
Figura 3.25-	Esquema simplificado da troca iônica entre os cátions Na^+ e NH_4^+ no tratamento de águas residuais	39
Figura 3.26-	Esquema simplificado da troca iônica entre os cátions trocáveis de uma zeólita e cátions metálicos no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados	40
Figura 3.27-	Tipos de curvas obtidas com a relação entre q_e e C_e num processo de adsorção	42
Figura 3.28-	Isotermas obtidas de acordo com a estrutura do material	43
Figura 4.1-	Peneiras (A) e peneirador vibratório utilizados no peneiramento a úmido (B), na usina piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)	51
Figura 4.2-	Filtro-prensa utilizado na Usina Piloto do CETEM	52
Figura 4.3-	Recipientes de teflon e vasos de pressão de aço inox utilizados no processo de síntese	54
Figura 4.4-	Exemplo de Equipamento de Kjeldahl	62
Figura 4.5-	Diagrama de Pourbaix do Cd em solução aquosa com concentração de 50 ppm	65
Figura 4.6-	Diagrama de Pourbaix do Cd em solução aquosa com concentração de 100 ppm	65

Figura 4.7-	Diagrama de Pourbaix do Cd em solução aquosa com concentração 150 ppm	66
Figura 5.1-	Difratogramas de raios-X, radiação Co α , das sínteses por 30 minutos com o caulim calcinado a 700°C	72
Figura 5.2-	Difratogramas de raios-X, radiação Co α , das sínteses por 270 minutos com o caulim calcinado a 700°C	73
Figura 5.3-	Difratogramas de raios-X, radiação Co α , da síntese do Ponto Central do caulim calcinado a 700°C	74
Figura 5.4-	Difratogramas de raios-X, Co α , das sínteses, em (A) por 270 min e, em, (B) por 30 min, a partir do caulim calcinado a 900°C	75
Figura 5.5-	Difratogramas de raios-X, Co α , da síntese PC a partir do caulim calcinado a 900°C	76
Figura 5.6-	Espectros no infravermelho do caulim calcinado a 700 °C e suas respectivas melhores sínteses	77
Figura 5.7-	Espectros no infravermelho do caulim calcinado a 900 °C e suas respectivas melhores sínteses	78
Figura 5.8-	Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese C com caulim calcinado a 900 °C	79
Figura 5.9-	Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese F com caulim calcinado a 900 °C	79
Figura 5.10-	Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese A com caulim calcinado a 900 °C	80
Figura 5.11-	Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da síntese F com caulim calcinado a 900°C	81
Figura 5.12-	Imagens obtidas por meio da MEV da síntese C com caulim calcinado a 900 °C	82
Figura 5.13-	Imagem obtida por meio de MEV da síntese A com caulim calcinado a 900 °C	82
Figura 5.14-	ΔG_r° na faixa de temperaturas entre 25 e 230 °C para as fases sodalita e cancrinita	85
Figura 5.15-	Curvas termogravimétricas (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) da sodalita (A) e da cancrinita (B), representados pelas sínteses C e A, respectivamente, com caulim calcinado a 900 °C	86
Figura 5.16-	Potencial Zeta das fases zeolíticas com caulim calcinado a 900°C	88

Figura 5.17-	Imagens obtidas por MEV dos produtos nas condições da síntese A, variando-se o tempo de síntese	89
Figura 5.18-	Isotermas de Adsorção e Dessorção do N ₂ pelo método B.E.T. das sínteses C e A	94
Figura 5.19-	Curva de precipitação em função do pH do Cádmi	96
Figura 5.20-	Imagem obtida por MEV da síntese C (sodalita) após adsorção por 60 min de solução com 150 ppm de Cd ²⁺ (A) e sua respectiva varredura para cádmio (B), onde os pontos vermelhos indicam a presença deste elemento na amostra	99
Figura 5.21-	Imagem obtida por MEV da síntese C (sodalita) após adsorção por 30 min de solução com 150 ppm de Cd ²⁺ (A) e sua respectiva varredura para cádmio (B), onde os pontos vermelhos indicam a presença deste elemento na amostra	100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Valores médios da composição da bauxita consumida pela empresa Alunorte (2005)	5
Tabela 3.2 -	Teores dos principais elementos e os respectivos minerais contidos na lama vermelha produzida no Processo Bayer	11
Tabela 3.3 -	Células unitárias de algumas zeólitas conhecidas	22
Tabela 3.4-	Razão Si:Al de algumas zeólitas	26
Tabela 3.5-	Dados de CTCT teórica calculada para algumas zeólitas naturais	46
Tabela 4.1-	Valores limite das variáveis do processo de síntese das zeólitas	53
Tabela 4.2-	Experimentos propostos pelo planejamento	53
Tabela 4.3-	Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies	58
Tabela 4.4-	Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies	60
Tabela 4.5-	Planejamento de experimentos para o teste de precipitação variando-se pH e tempo de descanso	67
Tabela 4.6-	Planejamento experimental dos testes preliminares de adsorção de cádmio (Cd)	69
Tabela 5.1-	Teores dos elementos principais das estruturas zeolíticas nas amostras representativas da sodalita e da cancrinita produzidas	83
Tabela 5.2-	Dados obtidos para cálculo da CTC das amostras de sodalita e cancrinita	91
Tabela 5.3-	Valores de Capacidade Máxima de Troca Catiônica das amostras representativas de sodalita e cancrinita	92
Tabela 5.4-	Valores de Capacidade Máxima de Troca Catiônica das amostras secas representativas da sodalita e da cancrinita	92
Tabela 5.5-	Valores dos parâmetros obtidos pelo método B.E.T. para as sínteses C (sodalita) e A (cancrinita)	93

Tabela 5.6-	Porcentagens de precipitação para a faixa de pH analisado	95
Tabela 5.7-	Concentrações de equilíbrio e percentuais de remoção de cádmio para a amostra representativa da sodalita (síntese C)	97
Tabela 5.8-	Concentrações de equilíbrio e percentuais de remoção de cádmio para a amostra representativa da cancrinita (síntese A)	98

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A poluição industrial tem sido objeto de muitos estudos visando o aproveitamento de rejeitos e resíduos de indústrias, que muitas vezes são estocados de maneira incorreta, possibilitando a percolação de elementos tóxicos no solo, ou causando grandes acidentes devido ao rompimento de barragens, ou sendo despejados inapropriadamente em rios e lagos, causando grande impacto ambiental.

Além disso, o despejo indevido de produtos contendo metais pesados em aterros sanitários, rios e lagos, contribui significativamente com a poluição e já excede a quantidade que entra naturalmente no ambiente aquático pela ação do intemperismo, e mesmo nos oceanos já é considerável o aporte resultante da atividade humana (ARAGÃO *et al.*, 2013).

Tecnologias visando a redução dessa poluição são de vital importância para a sobrevivência não só do ser humano, como também das demais espécies que convivem mutuamente na natureza, tornando possível o equilíbrio da vida no planeta. A adsorção, processo de acumulação seletiva de um ou mais constituintes contidos em um gás ou líquido, tem chamado a atenção pela elevada eficiência, o baixo custo, a facilidade de operação e a aplicabilidade em baixas concentrações (ARAGÃO *et al.*, 2013).

As argilas são excelentes materiais adsorventes, devido à elevada área superficial, a grande capacidade de troca iônica e a estabilidade química e mecânica (ARAGÃO *et al.*, 2013), das quais pode-se citar a palygorskita, a bentonita, a esmectita, a vermiculita, a caulinita, entre outras. A caulinita apresenta uma razão entre silício e alumínio que pode ser útil na formação de materiais para aplicação em processos de adsorção (REYES *et al.*, 2013), como o caso das zeólitas sodalita e cancrinita, objetos de estudo deste trabalho.

Estas zeólitas são produzidas como subproduto no processo Bayer, rota comercial de refino da bauxita onde se obtém a alumina (Al_2O_3), fazendo parte do rejeito chamado de lama vermelha, ou produto de dessilicação (DSP) insolúvel. Neste processo, a bauxita é digerida por meio de reação, em reator fechado, com excesso de NaOH a temperaturas em torno de 170 °C. Estas fases zeolíticas são produzidas durante este processo justamente pela presença de caulinita, quartzo (sílica reativa) e outras

impurezas contidas nesta rocha. O objetivo do processo Bayer é eliminar o excesso de sílica reativa de maneira a gerar a alumina pura (GRADER e BUHL, 2013).

Dado que estas fases se formam utilizando a estrutura da caulinita como base, o caulim é um minério com elevada quantidade deste mineral e, portanto, com grande potencial de aplicação para a síntese dessas zeólitas. Estudos anteriores de SANTOS *et al* (2012) provaram ser possível a síntese da sodalita por meio de amostras de caulim primário, cuja formação da fase zeolítica deu-se por meio do uso da rocha previamente calcinada.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

O propósito desta pesquisa foi a síntese das fases zeolíticas sodalita e cancrinita por meio da reação do mineral caulinita com os reagentes e as condições do processo Bayer. Assim, foram realizadas sínteses destas fases em escala de bancada com as características deste processo, com o propósito de investigar as melhores condições de formação destas duas zeólitas, bem como a transição de fases cristalinas entre elas, e verificar a possibilidade de utilização destas em processos de adsorção de metais pesados.

2.2 – Objetivo Específico

Esta pesquisa foi desenvolvida segundo quatro fases, descritas a seguir.

1^a – Síntese das fases zeolíticas;

2^a – Caracterização das fases zeolíticas sintetizadas quanto à composição mineralógica, química emorfológica, estabilidade, carga superficial, capacidade máxima de troca catiônica e propriedades texturais (área superficial, tamanho e volume de poros);

3ª – Realizar ensaios de precipitação de íons Cd^{2+} com variação de pH da solução e tempo de precipitação;

4ª – Ensaios preliminares de adsorção como forma de investigar a eficiência das melhores sínteses nestes processos.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processo Bayer

3.1.1 Histórico

Karl Josef Bayer (1847-1904), Figura 3.1, nasceu em Bielitz, Cracóvia, atualmente região da Polônia. Estudou química na Universidade de Heidelberg. Após garantir o título de doutor, Bayer foi para a Rússia, onde se juntou à Tentelev Chemical Plant na produção do hidróxido de alumínio puro ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para a indústria têxtil. Na fábrica, o processo utilizado era o de Le Chatelier. O produto era utilizado como fixador de cores no tingimento de têxteis (HABASHI, 1995).



Figura 3.1 – Karl Josef Bayer.

Este processo era utilizado na Tentelev com o intuito de transformar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ contido na bauxita em aluminato de sódio por meio de aquecimento de uma mistura composta pelo minério mencionado e carbonato de sódio (Na_2CO_3) num forno revérbero a $1200\text{ }^\circ\text{C}$, segundo a Equação 3.1 (DONALDSON, 2016).



O aluminato de sódio (NaAlO_2) formado era lixiviado com uma solução diluída de aluminato de sódio, separando-se do óxido férrico (Fe_2O_3) insolúvel, impurezas da bauxita, e levado para a próxima etapa, a purificação do alumínio.

Estudando novas formas de produção e purificação do alumínio, Bayer descobriu que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ poderia ser precipitado a partir de solução de aluminato de sódio adicionando-se pequenas partículas de hidróxido de alumínio que, agitadas vigorosamente em solução a temperaturas baixas, facilitariam o processo de precipitação, sendo o produto puro e facilmente filtrado e lavado.

Pouco tempo depois, Bayer descobriu que a gibbsita ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) contida na bauxita poderia ser dissolvida seletivamente com solução de hidróxido de sódio (NaOH) a elevadas temperaturas (120 a 240 °C) e pressão constante em autoclave, formando o aluminato de sódio. A solução resultante deste processo poderia ser recirculada para favorecer a máxima conversão de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em NaAlO_2 .

O primeiro depósito de bauxita na Áustria teve sua planta para fabricação de alumina (Al_2O_3) desenvolvida por Bayer utilizando, neste caso, o seu processo. Após as construção da planta, Bayer publicou o trabalho intitulado “*Estudos Sobre Obtenção de Óxido de Alumínio Puro*”. Ele morreu com 57 anos de idade (HABASHI, 1995).

A invenção de Bayer supriu as necessidades da indústria de alumínio eletrolítico de Hall e Héroult. A ação conjuntada lixiviação e da precipitação pressurizadas descrita pelo Processo Bayer reduziu drasticamente o custo de produção da alumina pura. É utilizado hoje em dia praticamente da mesma forma que há mais de 100 anos atrás, sofrendo algumas modificações devido às melhorias provocadas pelo desenvolvimento da engenharia, Figura 3.2.

A economia de energia, fundamental para qualquer indústria, caracterizou-se por dois fatores: o aumento da recuperação do calor empregado no processo e o uso de grandes autoclaves. Com o surgimento de novas tecnologias, os trocadores de calor e os tanques flash passaram a ser largamente utilizados para recuperação de calor, bem como o uso de autoclaves, Figura 3.4(A), e precipitadores maiores, que proporcionaram menor perda de calor no processo. Além disso, a utilização em série destes últimos

equipamentos diminuiu a necessidade por mão-de-obra. Estes fatores proporcionaram maiores eficiências térmicas.

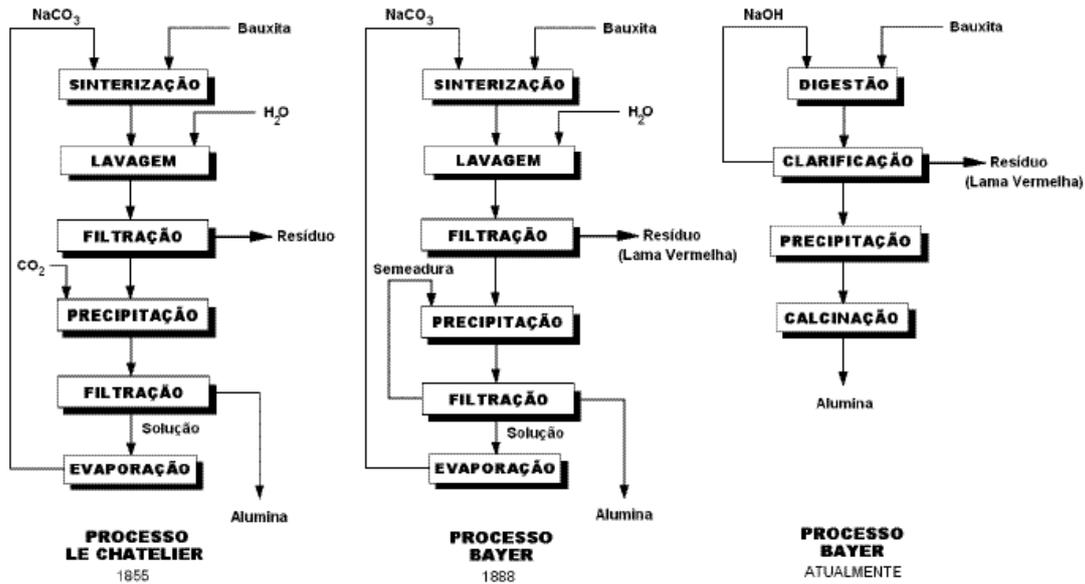


Figura 3.2 - Evolução cronológica e fluxogramas dos processos para obtenção da alumina. Adaptado de DA MOTTA (2007).

3.1.2 Refino da Bauxita segundo o Processo Bayer

A bauxita é essencialmente composta por uma mistura de minerais de alumínio, dentre os quais se destacam a gibbsita ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), o diásporo ($\alpha\text{-AlO(OH)}$) e a boehmita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) (LUZ, 2008), além de impurezas como sílica (quartzo), argilas (principalmente a caulinita), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, goethita, magnetita, maghemita e limonita), óxidos de titânio (anatase, rutilo, ilmenita e leucóxênio), além de traços de elementos como cálcio, sódio, magnésio, fósforo, manganês, vanádio e gálio. As gangas minerais mais abundantes na bauxita são a sílica livre (quartzo e derivados) e os aluminossilicatos (argilas) (CABLIK, 2007).

Tabela 3.1 – Valores médios da composição da bauxita consumida pela empresa Alunorte (2005). Adaptado de BRAGA (2010).

Constituintes	Porcentagem (% p/p)
---------------	---------------------

Al₂O₃	49,54
SiO₂	4,97
Fe₂O₃	11,51
TiO₂	1,47
Perda ao fogo	28,14

As reservas de bauxita no mundo estão distribuídas pela África (32%), Oceania (23%) América do Sul e Caribe (21%), Ásia (18%) e outras regiões (6%) (ICHIHARA, 2015). Para ser considerada vantajosa a extração deste minério, o teor mínimo de alumina deve estar em torno de 30%, sendo que a maior parte das bauxitas aproveitáveis contém entre 50 e 55% de alumina (LUZ, 2005).

No Brasil, as minas de bauxita estão distribuídas por 9 Estados, com um total de 3,6 bilhões de toneladas, dos quais 3,3 bilhões (90%) são de bauxita para fins metalúrgicos. De toda reserva nacional, 75% está localizada no Pará (2,7 bilhões de toneladas), seguido por Minas Gerais, com 16% (560 milhões de toneladas), e, em ordem de importância, Maranhão, Amapá, Santa Catarina, São Paulo, Rio de Janeiro, Amazonas e Goiás. Em termos de qualidade, a reserva de bauxita brasileira pode ser considerada excelente para o padrão internacional, visto que apresenta características químicas que se enquadram no padrão que é exigido pelo mercado mundial desse minério. Em relação à bauxita de grau metalúrgico, os maiores produtores são, por ordem de importância, Pará, Minas Gerais, Maranhão, Rio de Janeiro e São Paulo, enquanto que para as de grau não metalúrgico estes são Pará, Amapá, Minas Gerais e Santa Catarina. No Pará, as principais empresas são a Hydro Paragominas (Norsk Hydro), Mineração Rio Norte (Vale) e Alcoa Juruti (Alcoa). Em Minas, dominam as empresas Novelis (do grupo Hindalco), CBA (Votorantim), CGM (Alcoa) e a Mineração Curimbaba Ltda. (BRASIL, 2009).

A literatura enumera diversas variações do Processo Bayer, Figura 3.3, porém pode-se dizer de maneira sucinta que a bauxita extraída da mina é moída em moinho e digerida em autoclave com solução de hidróxido de sódio, carbonato de sódio e cal. As

condições da etapa de digestão, como temperatura, pressão e concentração estão diretamente relacionados com as propriedades da bauxita utilizada no processo, porém em geral são aplicadas pressões em torno de 30 atm e temperaturas entre 200 e 240 °C (MOURA, 2008). Nesta etapa, a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), a boehmita e o diásporo ($\text{AlO}(\text{OH})$) são dissolvidos gerando o aluminato de sódio, de acordo com as Equações 3.2(a), 3.2(b) e 3.2(c).

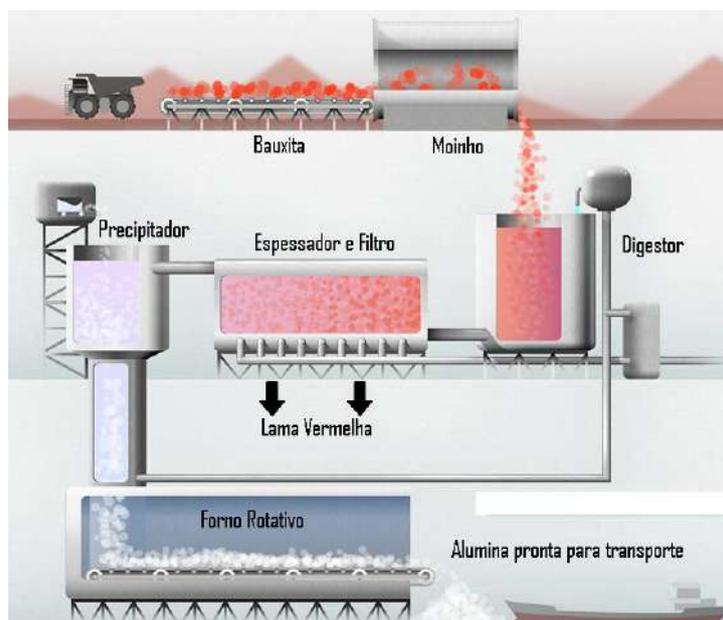
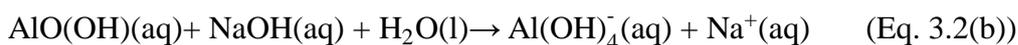
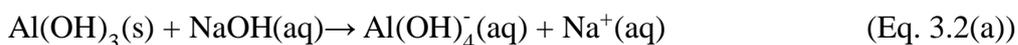
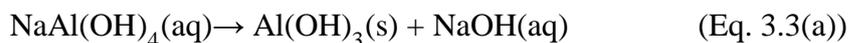


Figura 3.3 – Esquema do Processo Bayer. Adaptado do site da WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION (2017).

A cal adicionada no processo, geralmente calcítica, pode ser adicionada tanto juntamente à bauxita na autoclave ou na etapa de lavagem da lama vermelha. É utilizada com o intuito de promover caustificação, remover incrustações e estabilizar o licor de precipitação da alumina tri-hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). O fosfato em grandes quantidades, após a digestão da bauxita, precipita na forma de cristais de $\text{NaF}_2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$,

causando problemas de redução de fluxo devido à incrustações. A caustificação do licor de aluminato pós-digestão precipita o carbonato na forma de CaCO_3 , reduzindo a formação de Na_2CO_3 que seria formado pela exposição do cáustico livre (NaOH) aos minerais carbonatados e compostos orgânicos introduzidos no processo devido à bauxita, o que resultaria na perda deste NaOH . A estabilização do licor de precipitação da alumina tri-hidratada se deve à presença dos íons Ca^{2+} , que prejudicam a nucleação de partículas que induziriam a precipitação de alumina tri-hidratada. Além disso, a cal reage com o aluminato de sódio, formando aluminato tri-cálcico hexa-hidratado ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que auxilia na filtração durante a etapa de clarificação do licor rico ou como agente dessilicante durante a pré-dessilicação no processo de digestão (este último para bauxitas com baixo teor de sílica reativa) (SANTOS, 2015).

Após a digestão e o resfriamento, a suspensão de aluminato de sódio e o rejeito (lama vermelha) são separados por sedimentação (espessamento), Figura 3.4(B), e filtração, sendo a primeira introduzida em precipitadores, onde partículas de gibsita previamente inseridas funcionam como catalisador para a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, de acordo com a Equação 3.3(a). O precipitado resultante é separado, lavado e levado ao forno rotativo para a reação de calcinação, de acordo com a Equação 3.3(b). É de suma importância lembrar que as condições de precipitação, tais como tempo, temperatura e condições de nucleação, são importantes no controle da distribuição de tamanho da partícula, textura e pureza do hidróxido produzido. No processo Bayer, uma tonelada de alumina, aproximadamente, é produzida para cada 2 a 2,5 toneladas de bauxita após a calcinação (FERREIRA *et al.*, 2017; MOURA, 2008).





(A)



(B)

Figura 3.4 – Autoclaves utilizadas para digestão da bauxita (A) e Tanque Sedimentador na indústria química Hydro Alunorte, na região Norte do Brasil. Adaptado do site da WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION (2017).

A etapa de sedimentação é importante, pois quanto mais puro o licor da solução de aluminato de sódio, melhor e mais pura é a alumina como produto final. Esta etapa depende das forças gravitacional, hidrodinâmica e de movimento browniano. Quanto mais rápida a sedimentação, menos impacto na produtividade do processo (AVELAR, 2011).

Na precipitação, o propósito é o inverso da digestão da bauxita, ou seja, deseja-se recuperar o alumínio da estrutura do aluminato de sódio dissolvido em solução de soda cáustica sob a forma de hidróxido de alumínio. Isto é possível devido ao caráter reversível da reação de digestão da gibbsita, bem como à adição de pequenas partículas de hidróxido de alumínio na solução, favorecendo o processo de nucleação e formação dos grãos deste. O sentido da reação depende essencialmente da temperatura e da concentração dos reagentes, já que para cada temperatura existe uma concentração máxima de aluminato que pode ser dissolvido na solução de soda cáustica. Desta forma, a solução de aluminato passa por trocadores de calor antes de entrar nos precipitadores, onde será resfriada. Simultaneamente, a solução que sai dos precipitadores já separada do $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado é aquecida e levada para os reatores de digestão onde será misturado com a bauxita e os outros reagentes (FALCÃO, 2005).

A energia necessária no refino da bauxita, na forma de calor e vapor, de acordo com o processo Bayer, depende intimamente da qualidade do material. Isto significa que bauxitas com elevados teores de boehmita ou diásporo demandam maiores temperaturas de digestão, que conseqüentemente provoca maior gasto de combustíveis no processo. Os principais combustíveis são o gás natural, o carvão e o óleo (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2017).

A tecnologia deste processo teve um grande desenvolvimento com o passar dos anos, dado que, nos primeiros tempos do processo Bayer, uma tonelada de bauxita requeria 2,33 toneladas de carvão para o processamento, enquanto que hoje em dia ele requer 0,15 toneladas. Além disso, a bauxita antes tinha que ser transportada para regiões com disponibilidade de carvão, enquanto que atualmente fábricas de alumina ficam situadas perto das minas de bauxita (DONALDSON, 2016).

Atualmente, há mais de 100 plantas industriais de produção de alumina por meio do Processo Bayer, sendo que 49 destas estão presentes na China, cujo crescimento se mostrou bastante acentuado na última década, visto que em 2001 somente existiam 7 plantas deste tipo neste país (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

As grandes questões do processo Bayer atualmente são a perda significativa de alumínio no processo de digestão da bauxita e a disposição do rejeito chamado lama vermelha, cujas peculiaridades serão tratadas no item 3.2.

3.2 Lama Vermelha

3.2.1 Definição, composição e características físicas e químicas

A lama vermelha, principal resíduo do Processo Bayer, é uma suspensão de elevada alcalinidade ($\text{pH}=11,3 \pm 1,0$) cuja proporção sólido/líquido varia entre 1:5 e 4:5, dependendo do método de disposição deste rejeito. Possui elevado teor de sais, principalmente os formados com o íon Na^+ , que confere ao resíduo considerável condutividade elétrica. Devido ao grande volume produzido de lama vermelha, os traços de elementos metálicos contidos nesta podem ultrapassar os valores-limite

regulamentados, portanto a disposição deste resíduo deve ser cuidadosa de forma a não agredir o meio ambiente nem a vida humana (CSIRO MINERALS, 2009).

A maior parte do resíduo é composto pelos óxidos de ferro (principalmente hematita, que dá a cor avermelhada à lama), seguidos pelos aluminossilicatos (como as zeólitas sodalita e cancrinita), óxidos de alumínio, sílicas e óxidos de titânio, segundo a Tabela 3.2. Além destes, alguns elementos estão presentes como traços, incluindo os radioativos como Urânio e Tório.

Tabela 3.2 – Teores dos principais elementos e os respectivos minerais contidos na lama vermelha produzida no Processo Bayer. Adaptado de CSIRO MINERALS (2009).

Elementos	Teores Médios (%)	Minerais
Fe₂O₃	40,9 ± 15,6	Hematita (α -Fe ₂ O ₃), Goethita (α -FeOOH) e Magnetita (Fe ₃ O ₄)
Al₂O₃	16,3 ± 6,4	Gibbsita (γ -Al(OH) ₃), Boehmita (γ -AlOOH), Goethita (α -AlOOH), Sodalita [Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·(OH) ₂ (CO ₃) ₂], Cancrinita [Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O]
SiO₂	9,6 ± 6,7	
TiO₂	8,8 ± 4,4	Quartzo (SiO ₂), Muscovita [KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂], Illita [(KAl ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]
CaO	8,6 ± 9,4	Rutilo (TiO ₂), Anatase (TiO ₂), Ilmenita (TiFeO ₃), Perovskita (CaTiO ₃)
Na₂O	4,5 ± 3,3	Calcita (CaCO ₃), Peroskvita (CaTiO ₃), Whewellita (CaC ₂ O ₄) Aluminato Tricálcico (TCA) [Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂], Hidrocalumita [Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ ·6H ₂ O]
		Sodalita [Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·(OH) ₂ (CO ₃) ₂] Cancrinita [Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ ·(CO ₃) ₂ ·2H ₂ O] Dawsonita [NaAl(OH) ₂ ·CO ₃]

A lama é produzida durante a etapa de digestão da bauxita e separada da solução de aluminato de sódio na etapa de clarificação do Processo Bayer. Nesta, o material grosseiro da solução proveniente da digestão passa por grandes ciclones chamados “Armadilhas de Areia”, e o material fino (corrente ascendente dos ciclones) é disposto em espessadores de raspagem, com adição de floculantes sintéticos, sendo o sólido depositado na superfície da solução removido por filtros de pano. Os materiais grossos e finos são lavados, misturados e então descartados (PONTIKES, 2005).

O material grosso, chamado de resíduo de areia, tem mais de 100 µm de granulometria, e é formado predominantemente pelo quartzo, enquanto a mais fina, a verdadeira lama vermelha, tem menos de 10 µm de granulometria (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015), e conseqüentemente pertence ao grupo dos “*tailings*”, que são rejeitos de granulometria fina (DA MOTTA, 2007).

A densidade média deste resíduo está na faixa de $2,5 \pm 0,7 \text{ g.cm}^{-3}$, e a área superficial específica é estimada em torno de 15 e 58 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, média de $32,7 \pm 12,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A condutividade elétrica em água deionizada está entre 1,4 e 28,4 mS.cm^{-1} (S=Siemens), com média de $7,4 \pm 6 \text{ mS.cm}^{-1}$ (CSIRO MINERALS, 2009).

3.2.2 Disposição da Lama Vermelha e questões ambientais

A quantidade de resíduo produzido no Processo Bayer depende principalmente das fontes de bauxita e secundariamente das condições de extração utilizadas. Tipicamente, a produção do resíduo pode variar de 0,7 até 2 toneladas para 1 tonelada de alumina produzida, podendo chegar até 2,5 (FERREIRA *et al.*, 2017). A geração anual de bauxita para os próximos anos é estimada em cerca de 120 milhões de toneladas por ano. Desde 1893, nos primeiros anos de utilização do processo Bayer, as 30 plantas industriais fechadas deixaram um legado na disposição da lama, estimado na ordem de 3 bilhões de toneladas (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

A lama vermelha é considerada um grande passivo ambiental para a indústria do alumínio, não só pelo risco de contaminação ambiental como também pelos custos de manejo e disposição do rejeito (DA MOTTA, 2007). Por esse motivo, esta indústria tem

buscado com frequência modos de minimizar o impacto causado pela disposição deste resíduo, Figura 3.5, como a preparação devida do local de deposição utilizando técnicas que minimizem o fator volume de rejeito e o custo de construção dos locais sem comprometer o meio ambiente, bem como o aproveitamento do rejeito para algum tipo de aplicação no mercado (BRAGA, 2010).



Figura 3.5 – Bacia de Lama Vermelha da empresa Rusal Aughinish, na Irlanda.
Adaptado do site da WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION (2017).

Uma das grandes questões da disposição é a elevada quantidade de soda cáustica contida no rejeito, que, além de ser prejudicial à saúde humana, representa perda de um dos principais reagentes do processo. Atualmente as indústrias têm se esforçado para recuperar o máximo de soda cáustica possível, objetivo esse que está sendo alcançado, com mais de 96% de recuperação deste reagente devido à utilização de super espessantes, lavadores cônicos mais profundos, filtros de disco à vácuo, de tambor à vácuo, de placas e quadros. Conseqüentemente, estas tecnologias permitiram que a proporção de sólidos aumentasse consideravelmente no rejeito (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

No que concerne aos métodos de disposição da lama vermelha, pode-se destacar três principais métodos: úmidos, secos ou semi-secos, e *tailing* espessado. Os métodos úmidos, Figura 3.6, consistem em grandes diques onde o resíduo alcalino é disposto com baixo teor de sólidos. É um método simples e barato, porém o risco ambiental é maior, a área de deposição necessária é maior e, conseqüentemente, os custos de manuseio e disposição são altos.

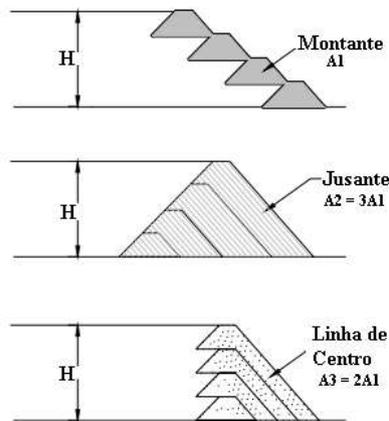


Figura 3.6 – Esquema de disposição do rejeito pelo método úmido, podendo ser jusante, montante ou linha de centro. Adaptado de LOZANO (2006).

O método seco, Figura 3.7, sendo *dry-stacking* o mais utilizado, consiste na disposição progressiva do rejeito, onde a área é dividida em leitos de secagem que são preenchidos em sequência até que o último leito seja preenchido, repetindo-se então o ciclo. Em relação ao primeiro método, ele confere melhor manuseio, maior segurança, menor volume de lama, menor área ocupada e reabilitação mais fácil da área de disposição.

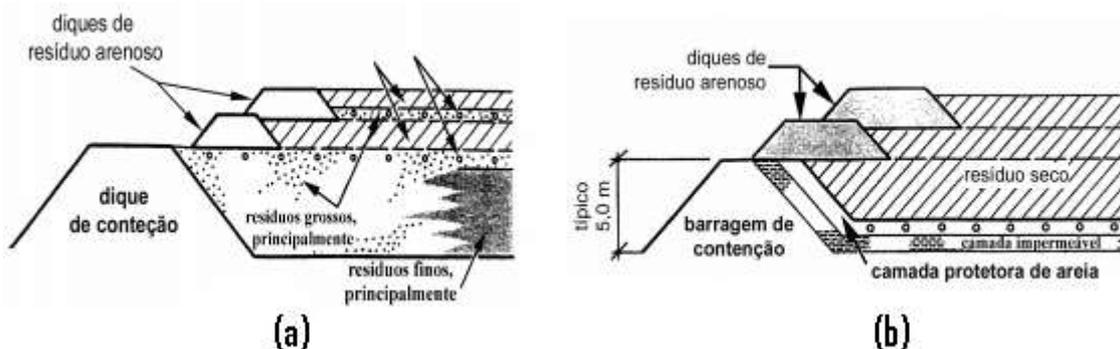


Figura 3.7 – Esquema de disposição pelo método seco, onde (a) representa a deposição sobre resíduo úmido e (b) representa a deposição com drenagem na base. Adaptado de QUISPE (2011).

O método de *tailing* espessado, Figura 3.8, é aplicado de forma que o resíduo seja depositado no ponto central da área de disposição, formando uma pilha cônica. Este formato dispensa a necessidade de barragens ou diques, aumenta a estabilidade do depósito, o que facilita a reabilitação da área (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).



Figura 3.8 – Rejeito espessado. Adaptado de QUISPE (2011).

3.2.3 Remediação da Lama Vermelha

Devido ao potencial risco ambiental que constitui a lama, foram desenvolvidos diversos métodos de remediação desta com vistas à redução deste risco, dentre os quais se podem destacar a remediação por água do mar, ácidos inorgânicos, dióxido de carbono (CO_2) e dióxido de enxofre (SO_2).

A água do mar remove os íons hidróxido (OH^-), carbonato (CO_3^{2-}) e aluminato (AlO_2^-) do rejeito por meio da reação destes com Ca^{2+} e Mg^{2+} , formando sólidos alcalinos, destacando-se a hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) e calcita (CaCO_3), o que reduz o pH do resíduo, aumenta a capacidade máxima de adsorção de fosfato e a capacidade de captura de metais traço. Isto pode ser útil no processo de recuperação e

revegetação da área de lavra da bauxita, bem como na criação de vários produtos de reuso (POWER *et al.*, 2011).

No caso dos ácidos inorgânicos, apesar de haver total neutralização do resíduo, essa remediação torna o rejeito incapaz de ser usado como matéria-prima para diversas aplicações, o que impossibilita o seu reuso (POWER *et al.*, 2011). Como este rejeito é produzido em elevadas proporções, é mais favorável aproveitá-lo para certa aplicação mesmo ainda sendo alcalino do que neutralizá-lo totalmente e somente estocá-lo sem dar uso ao mesmo, ou seja, a relação custo-benefício não é viável tanto para o meio ambiente quanto para a empresa produtora de alumina.

O método de remediação por CO₂ consiste na mistura do rejeito alcalino com o gás carbônico gasoso sob pressão em equipamentos de mistura. O gás reage com o excesso de hidroxila no meio, formando bicarbonato e reduzindo o pH, segundo a Equação 3.4.



A redução do pH provoca a formação de hidróxidos sólidos em certo ponto, que, por sua vez, contribuem para uma maior redução no pH. Com o final do processo sob pressão, o pH volta a aumentar devido à dissolução das fases sólidas alcalinas, como o aluminato tricálcico (TCA), que libera íons hidroxila para o meio novamente e reage com bicarbonato e sódio contidos na solução, segundo as Equações 3.5 e 3.6, e o pH estabiliza em torno de 10,5.



Este tipo de remediação diminui o tempo de secagem do rejeito, otimizando o processo de disposição, e aumenta a sua resistência mecânica. Estes dois fatores garantem estabilidade a longo prazo do resíduo. Além disso, a carbonatação deste induz a uma série de benefícios, dos quais pode-se citar: diminuição do risco de contaminação

da manta de proteção feita de argila ou de material sintético que impede o contato direto do rejeito com o solo, o que, por conseguinte, diminui o risco de contaminação deste solo; funciona como um “sequestrador” de gases do efeito estufa; redução do risco de classificação como rejeito perigoso; facilita o aproveitamento do resíduo para tecnologias alternativas futuras (POWER *et al.*, 2011).

O Gesso (CaSO_4) pode ser usado para neutralizar a lama reagindo com o excesso de íons OH^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e CO_3^{2-} , provocando a precipitação dos mesmos na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TCA e CaCO_3 , respectivamente. O único produto solúvel produzido é o Na_2SO_4 , que pode ser removido por água de baixa salinidade e com as condições adequadas de drenagem. A dificuldade do processo é a solubilidade do gesso, dado que fatores como o efeito do íon comum, a formação de CaCO_3 em torno das partículas de gesso, o tamanho de partícula e a área superficial específica deste afetam esta propriedade. Ácido sulfúrico, geralmente, é adicionado junto ao gesso para melhorar a cinética da reação e promover a redução apropriada do pH (CSIRO MINERALS, 2009).

A lama vermelha pode ser ainda tratada por uma corrente gasosa de dióxido de enxofre (SO_2). A reação deste com os aluminossilicatos de sódio provoca a formação de sulfitos que podem ser removidos por oxidação com ar. Apesar de ser uma forma reconhecidamente benéfica não só para a questão da lama vermelha como também dos gases de enxofre, não possui um elevado potencial de uso para grandes quantidades do rejeito, dado que a percentagem do que foi neutralizado com o tratamento é consideravelmente menor do que a do total produzido (POWER *et al.*, 2011).

3.2.4 Aproveitamento e aplicações da Lama Vermelha

O reuso da lama vermelha tem se destacado, por muito tempo, no pensamento dos operadores de plantas do processo Bayer. Porém, mesmo depois de mais de um século de esforços e ensaios para tal, somente de 2 a 3% dos 140 milhões de toneladas do resíduo produzidos anualmente é aproveitado. Mesmo após milhares de ensaios completados com sucesso e dezenas de usos descobertos, a questão ainda é encontrar um uso economicamente viável para todo montante produzido de lama vermelha anualmente (EVANS *et al.*, 2015).

Em muitos casos, o reuso envolve substituição de matérias-primas de baixo custo e, portanto, embora realizável, não compensa os custos e riscos envolvidos no aproveitamento desse rejeito. Muitos custos devem ser considerados, como os custos correntes de manutenção do local de disposição do rejeito, segurança e das potenciais implicações de elementos altamente siderófilos (elementos com elevada afinidade geoquímica em fases metálicas com o ferro), reabilitação e monitoramento dos locais de disposição fechados do rejeito aproveitado, além dos riscos de problemas durante armazenamento (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

A questão do reuso da lama vermelha passa por uma avaliação não só econômica como também do impacto ambiental associado ao rejeito. Ele precisa estar, geralmente, dentro de certas especificações no que tange às características do produto, como um teor mínimo de soda cáustica e de areia, bem como o manuseio e o transporte seguros (BOTT *et al.*, 2005).

O aproveitamento do rejeito do processo Bayer pode ser dividido em diversas categorias, tais como: recuperação de componentes específicos do rejeito; uso como componente primário na fabricação de outros produtos; uso como componente de material de construção; aperfeiçoamento ou cobertura de solos; conversão do rejeito em um composto utilizável (EVANS *et al.*, 2015). Portanto, os campos de aplicação do rejeito de beneficiamento da bauxita são em geral: metalurgia, tratamento de efluentes, sorção de contaminantes, construção civil, cerâmica, e, mais recentemente, catálise (PEDRO, 2014).

Na indústria metalúrgica, recupera-se ferro, titânio e alumínio pela calcinação do rejeito com carbonato de sódio (Na_2CO_3), seguida da dissolução do aluminato de sódio com água e, após conversão do ferro a um estado ferromagnético por processo de redução, este é separado por separação magnética. Outros processos foram desenvolvidos mais especificamente para o ferro, como a redução por hidrogênio e monóxido de carbono a determinada faixa de temperatura. Estes processos esbarram no que tange à pureza dos materiais obtidos, e, portanto, nenhum ainda foi considerado economicamente viável, sendo que a recuperação do ferro da lama foi mais utilizada em tempos antigos quando as matérias-primas de melhor qualidade estavam indisponíveis, como por exemplo, em tempos de guerra. Além disso, a lama pode ser usada como material refratário para proteção de fornos refratários da erosão, bem como na

recuperação de metais de terras raras (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

Na indústria de mineração, o rejeito, neutralizado com água do mar ou salmoura, pode ser utilizado para combater o efeito de drenagem ácida das rochas nas minas, bem como de adsorver metais pesados. No campo da agricultura, a lama demonstra eficiência na retenção de fosfato, servindo como fertilizante de solos e ajuda na fixação *in situ* de metais pesados, removendo estes dos solos, bem como serve como doador de ferro para solos pobres neste metal. Por estas habilidades, pode ser utilizada na recuperação de terras (BOTT *et al.*, 2005). A característica impermeabilizante da lama possibilita o uso também no nivelamento de aterros (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015).

No ramo da construção civil e cerâmico, a lama é utilizada como substituinte parcial de areia na fabricação de cimento e total na fabricação de tijolos, revestimentos cerâmicos, como material de construção de estradas, diques e represas e como aditivo para produtos betuminosos (SLOOT CONSULTANCY, 2010). Porém, devido à elevada alcalinidade, este rejeito necessita de um pré-tratamento, o que eleva o custo de aplicação, e, portanto, seu uso é escasso neste ramo.

No ramo dos catalisadores, o rejeito pode ser utilizado como catalisador ativado por enxofre na hidrolise de óleos, na fabricação de catalisadores à base de ferro para combustão catalítica de metano (BOTT *et al.*, 2005), como catalisador que suprime a formação elevada de coque na indústria petrolífera (WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION, 2015). Como catalisador na remoção de enxofre do querosene, hidrogenação de antraceno, degradação de policloreto de vinila (PVC) em óleos combustíveis, de compostos orgânicos voláteis (COV), e de organoclorados (DA MOTTA, 2007).

No tratamento de efluentes, serve como adsorvedor de metais pesados, hidrocarbonetos, enxofre, arsênio, pigmentos têxteis, e como reagente de Fenton nos processos oxidativos avançados (POA's) nas estações de tratamento (DA MOTTA, 2007).

Pode ainda servir como material de suporte para pigmentos aplicados em revestimentos e fabricação de materiais. Um exemplo é a incorporação da lama convertida na forma de pigmento em corpos de porcelana. A adição do pigmento de

lama vermelha para esse fim reduz os custos gastos com pigmentos e não prejudica as propriedades físicas do produto final (BOTT *et al.*, 2005).

3.3 Zeólitas

3.3.1 Histórico

A palavra “zeólita” foi criada, em 1756, por um mineralogista sueco chamado Axel Fredrich Cronstedt (1722-1765), Figura 3.9. Originou-se dos termos gregos “zein” (ferver) e “lithos” (rocha), ou seja, “rocha que ferve”, pois, como foi observado por Cronstedt, ao sofrer um processo de aquecimento, a rocha expelia vapor d’água (LACERDA, 2015).



Figura 3.9 – Baron Alex Fredrich Cronstedt.

A rocha zeolítica descoberta foi posteriormente denominada stilbita por Haüy, Figura 3.10, que nomeou outros minerais zeolíticos juntamente com o primeiro, como a analcima, harmotomo e leucita até 1801 (COOMBS *et al.*, 1997).

Entre 1850 e 1860, foi esclarecida a capacidade de troca iônica em solos ricos em materiais zeolíticos e a reversibilidade da troca iônica em minerais zeolíticos. Em 1862, foi observada a primeira síntese hidrotermal de uma zeólita, a levinita. Entre 1890 e 1910, foi desenvolvida a idéia de que zeólitas desidratadas funcionavam como estruturas esponjosas, devido à absorção de líquidos tais como o álcool, benzeno e

clorofórmio e de gases como amônia, ar, hidrogênio, nitrogênio, entre outros. Em 1925, foram observados os primeiros efeitos de um comportamento das zeólitas, que veio a ser chamado posteriormente de peneira molecular, devido à absorção de água, etanol, metanol e ácido fórmico, e a não absorção de acetona, éter e benzeno (BEKKUN, 2001).

Em 1930, a analcima, Figura 3.10, foi a primeira zeólita a ter sua estrutura cristalina determinada, e após estudo aprofundado na mesma época, concluiu-se que, em geral, as zeólitas possuíam rede cristalina formada por silicatos de alumínio com sítios ligados quimicamente a cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos, ou até ambos. A água ocupava as cavidades formadas pela rede cristalina. Até 1985 já tinham sido descobertos cerca de 50 zeólitas naturais (COOMBS *et al.*, 1997).



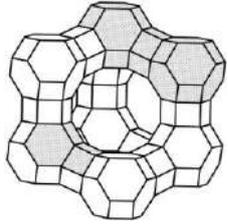
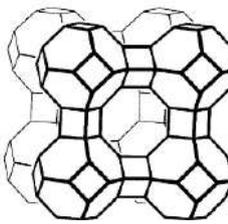
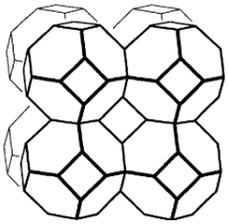
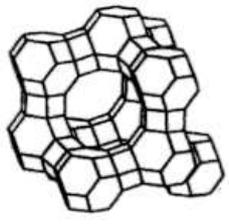
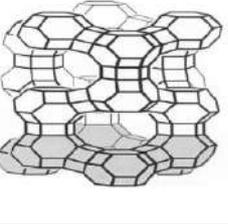
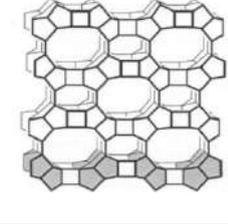
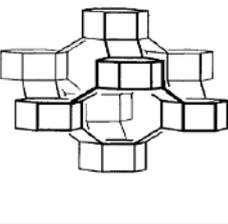
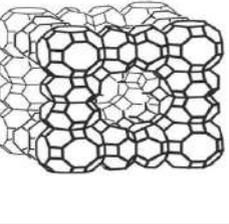
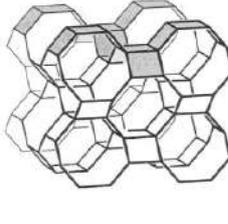
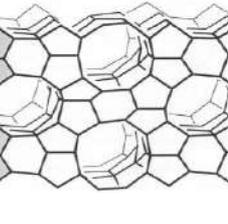
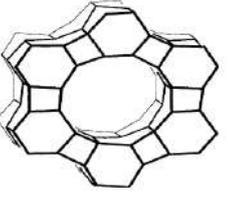
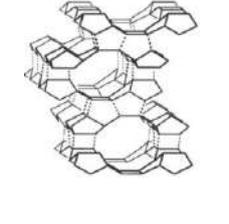
Figura 3.10 – Cristais de Estilbita (esquerda) e Analcima (direita) (Fonte: site *Web Mineral*).

Devido à sua beleza, por quase 200 anos, as gemas e cristais de zeólitas foram somente mantidos em museus ou usados para ornamentação, visto que durante este período sua estrutura cristalina ainda não era conhecida e a química na indústria ainda estava em período de desenvolvimento. A partir de 1930, a descoberta e detalhamento da estrutura cristalina das zeólitas, a introdução do conceito de peneira molecular e o desenvolvimento da indústria química possibilitaram o desenvolvimento de novas zeólitas sintéticas e conseqüentemente de seus potenciais usos, tendo as décadas de 80 e 90 como o auge da produção industrial (FRANCO, 2015).

Durante o período de desenvolvimento da indústria química, surgiram diversas zeólitas sintéticas de elevado potencial comercial, como as zeólitas A (ou LTA), X, Y,

Omega e L. Mais tarde foram sintetizadas as zeólitas do tipo ZSM, das quais se destaca a ZSM-5, cujo papel na indústria petrolífera é fundamental, devido ao seu uso nos processos catalíticos para produção de frações mais leves do petróleo (processos com catalisador FCC). Mais recentemente, outros tipos de materiais baseados na estrutura microporosa das zeólitas foram sintetizados, como é o caso dos aluminofosfatos, cujas famílias se dividem em $AlPO_4^{-n}$ (variações dos aluminofosfatos comuns), SAPO (silicoaluminofosfatos), MeAPO (metal aluminofosfatos), MeAPSO (metal aluminosilicofosfatos), ElAPO (El = metal ou não metal) e ElAPSO, além do caso dos metalosilicatos (BEKKUN, 2001). Algumas destas estruturas podem ser observadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Células unitárias de algumas zeólitas conhecidas (Fontes: Introduction to Zeolite Science and Practice, 2001; Handbook of Zeolite Science and Technology, 2003).

			
(a) X e Y	(b) A (ou LTA)	(c) Sodalita	(d) Faujasita
			
(e) EMT	(f) Mordenita	(g) Chabasita	(h) Cloverita
			
(i) Gismondina	(j) ZSM-5	(j) $AlPO_4-5$	(l) Beta

3.3.2 Conceitos Gerais

Anteriormente classificadas como aluminossilicatos do grupo dos tectossilicatos, as zeólitas tiveram sua definição expandida para incluir os materiais baseados nas estruturas zeolíticas desenvolvidos recentemente, que são não-aluminossilicatos. Portanto, a definição mais recente para o termo “zeólita” é um grupo de minerais aluminossilicatos e não-aluminossilicatos cuja estrutura da rede cristalina forma poros com dimensões moleculares de tamanho uniforme (LACERDA, 2015).

As zeólitas são caracterizadas por redes cristalinas compostas por estruturas tetraédricas ligadas entre si por átomos de oxigênio. Em cada tetraedro, os vértices são representados pelos átomos de oxigênio que estão ligados quimicamente a um cátion no interior desta estrutura, que no caso de aluminossilicatos são o alumínio e o silício, Figura 3.11. Os espaçamentos entre as lamelas de tetraedros são denominados cavidades, presentes na forma de canais e de aberturas, onde geralmente estão presentes os cátions trocáveis e as moléculas de água, porém permitem a entrada e saída de qualquer molécula cujo tamanho seja menor ou igual ao padrão de cavidade da zeólita (COOMBS *et al.*, 1997).

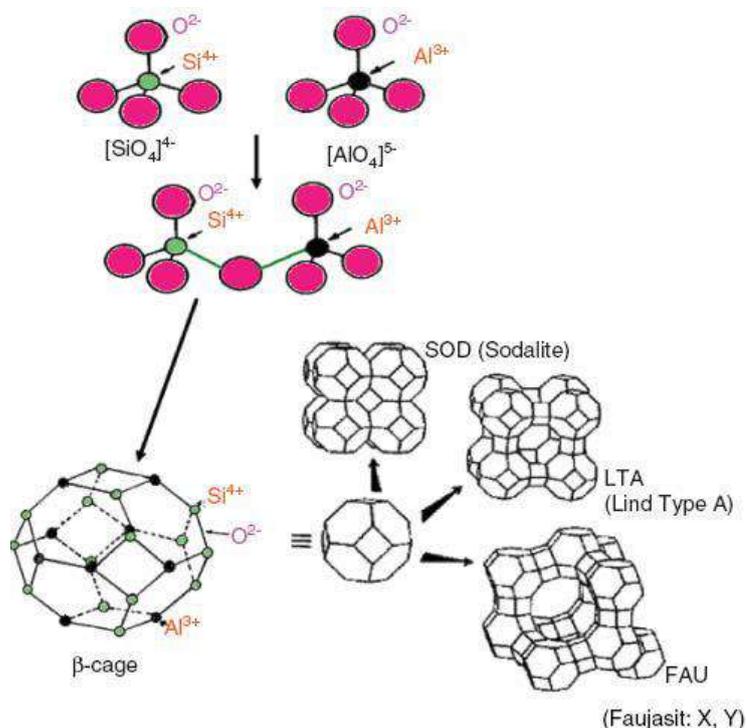


Figura 3.11 – Esquema de formação da estrutura cristalina da célula unitária das zeólitas sodalita, LTA e faujasita. Adaptado de AHMED *et al.*(2014).

Para a formação da estrutura zeolítica, primeiramente os tetraedros, unidades primárias de construção de uma zeólita, precisam se unir de maneira ordenada gerando uma estrutura estável. Esta união ordenada gera as unidades secundárias de construção, que constituem os grupamentos de anéis, os quais podem conter 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio em cada anel, como expõe a Figura 3.12.

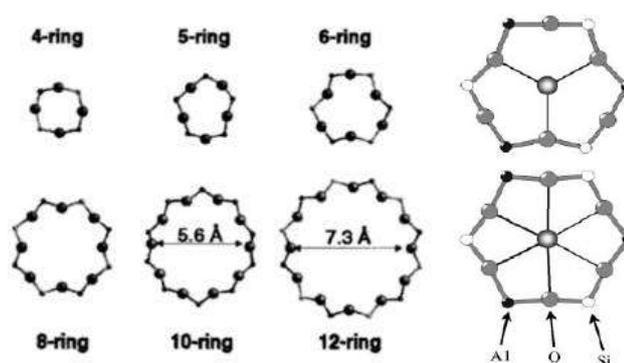


Figura 3.12 – Tipos de anéis formados, onde na imagem mais à direita pode-se visualizar o cátion trocável no meio do anel (Fonte: AUERBACH, 2003; CAMPBELL *et al.*, 2000).

Um grupamento de anéis unidos entre si formam as cavidades. Para cada conjugação de anéis, existirá um tipo desta. Cada um recebe, então, uma notação $[n_i^m]$, onde “ n_i ” é o número de átomos de oxigênio que caracteriza o anel “ i ”, e “ m ” é o número de anéis do tipo “ n_i ” que formam a cavidade, como demonstra a Figuras 3.13.

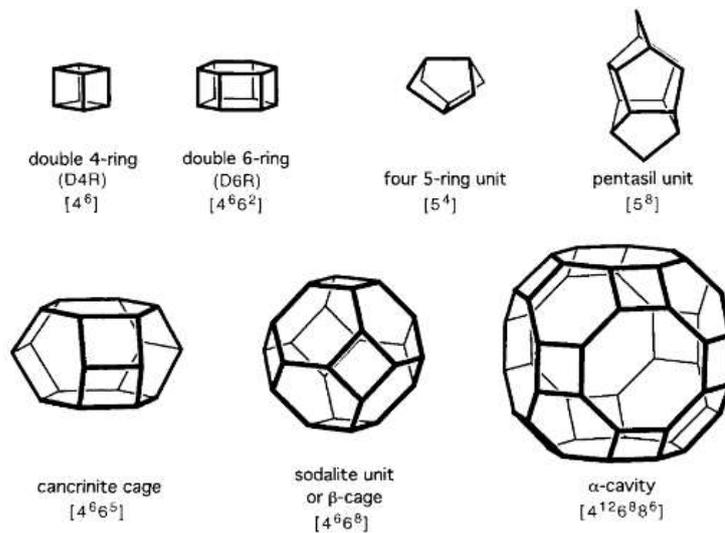


Figura 3.13 – Tipos de cavidades formadas pela conjugação de anéis, com notação $[n_i^m]$ (Fonte: BEKKUN, 2001).

Por meio da junção entre cavidades formam-se as células unitárias, unidades terciárias de construção de uma zeólita, sendo possível mais de um tipo de cavidade em uma mesma célula unitária, bem como uma delas servir de base para a formação de uma série de células unitárias, como é o caso da cavidade β, cavidade sodalita, que forma a célula da própria sodalita e as das zeólitas LTA, X, Faujasita e EMT, Figura 3.14.

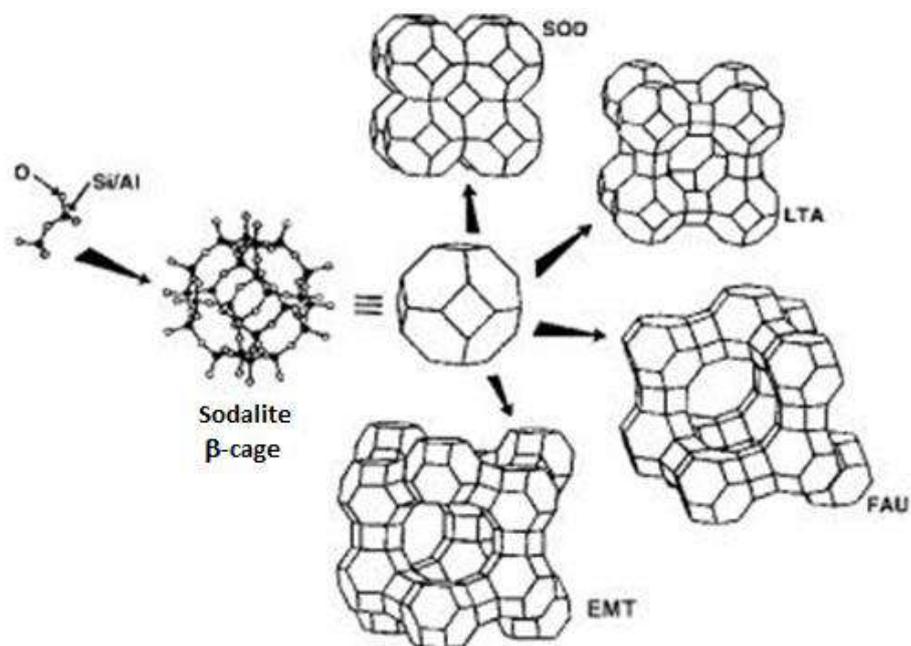


Figura 3.14 – Células unitárias que podem ser construídas tendo como base a cavidade da sodalita (Fonte: AUERBACH, 2003).

A junção de diferentes tipos de anéis implica numa série de cavidades que geram zeólitas de diferentes tamanhos de poros, fato útil no que tange à caracterização de um material zeolítico, Figura 3.15.

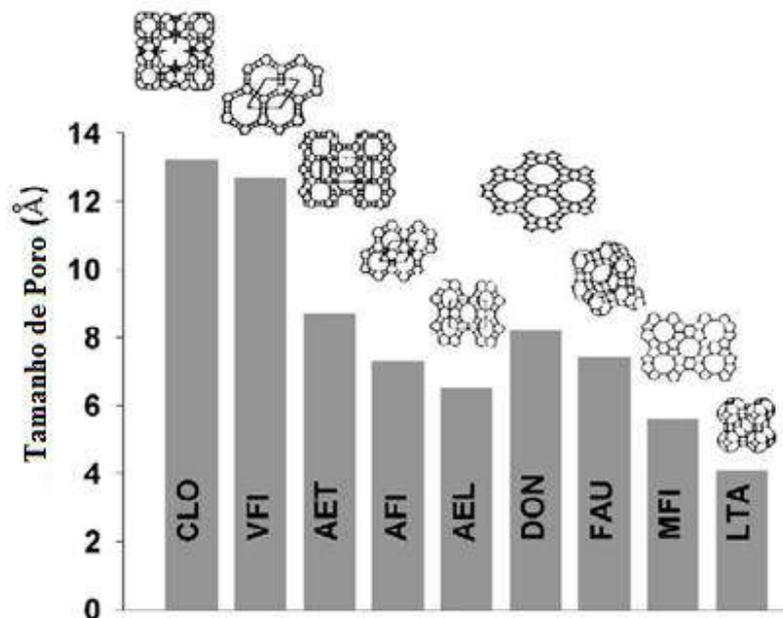


Figura 3.15 – Comparação do tamanho dos poros de estruturas zeolíticas diferentes. Adaptado de AUERBACH (2003).

No que se refere aos materiais zeolíticos aluminossilicatados, a proporção Si:Al pode ser utilizada como forma de diferenciação entre as estruturas. As zeólitas de baixa razão Si:Al contém proporção de 1 até 1,5, enquanto as de razão intermediária estão entre 2 e 5 e as de razão elevada entre 10 e 100, Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Razão Si:Al de algumas zeólitas. Adaptado de AUERBACH (2003).

Razão Si:Al	Zeólitas
-------------	----------

1-1,5	LTA e X
2-5	Naturais: erionita, chabasita, clinoptilolita e mordenita Sintéticas: Y, L, mordenita de poros largos e omega
10-100	Modificadas termoquimicamente: variantes da Y, mordenita e crionita Síntese Direta: ZSM-5

As principais características destes materiais são: elevada área superficial (entre 300 e 700 m².g⁻¹); seletividade de forma, reagentes, produtos e estado de transição, geradas por suas cavidades e canais; a capacidade de adsorção, tanto em espécies hidrofóbicas como hidrofílicas; estruturas com sítios ativos nos canais e cavidades, onde a força e a concentração iônicas são passíveis de controle conforme o objetivo de sua utilização; e tamanho de poros compatíveis com grande parte das moléculas utilizadas em indústrias como matéria-prima (FRANCO, 2015).

3.3.3 Sodalita e Cancrinita: Zeólitas

O mineral sodalita teve sua estrutura cristalina descrita por Barth e Taylor, mas já era conhecida pelos seus efeitos de fotocromismo, registrados por Robert Allan, em 1834. Já o mineral cancrinita foi descrito e nomeado por Rosé em 1839, como homenagem a George Cancrin, ministro de finanças da Rússia na época (DEER, 2004). O primeiro possui fórmula química Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂, possui cor azulada ou violeta-azulada, enquanto o segundo possui fórmula química Na₆Ca₂(Al₆Si₆O₂₄)(CO₃)₂.nH₂O (n entre 0 e 2) e ambos pertencem ao grupo dos minerais feldspatóides (PAZ *et al.*, 2010), Figura 3.16.



Figura 3.16 – Rochas de sodalita (à esquerda) e cancrinita (à direita) (Fonte: sites *The Mineral and Gemstone Kingdom* e *Hyperphysics*, respectivamente).

A partir do momento em que começaram a ser sintetizados, novas formas desses minerais foram surgindo. Uma delas é a zeolítica. A sodalita sintética é descrita pela fórmula geral $M_m[TO_4]_tX_x \cdot qH_2O$, onde $M = Na, Ca, K$; $T = Al$ e Si ; $X = CO_3^{2-}$ e OH^- ; $0 < q < 2$ (PAZ *et al.*, 2010), sendo que a sodalita zeolítica, ou sodalita básica, ou hidroxissodalita é descrita pela fórmula química $Na_8Al_6Si_6O_{24}(CO_3,OH)_2 \cdot qH_2O$, com q entre 0 e 2, a simetria é cúbica e é formada pelas cavidades β mencionadas anteriormente, cuja notação é com anéis tetraédricos que controlam a entrada e a saída de moléculas, com diâmetro cinético de 2,65 Å, razão Si/Al igual a 1 (PAZ, 2016) e volume de célula unitária igual a 702 Å³.

A cancrinita zeolítica formada por meio de transformação da estrutura cristalina da sodalita básica tem a mesma fórmula química da sodalita, sua simetria é hexagonal e é formada por cavidades ϵ interligadas, descrita pela notação $[4^6 6^5]$, características da cancrinita, cujo volume de célula unitária é 710,23 Å³ e diâmetro cinético está entre 2,53 e 5,96 Å e razão Si:Al igual a 1 (MAUES, 2015), As Figuras 3.17 (A) e (B) apresentam as cavidades características das duas zeólitas e suas células unitárias, respectivamente.

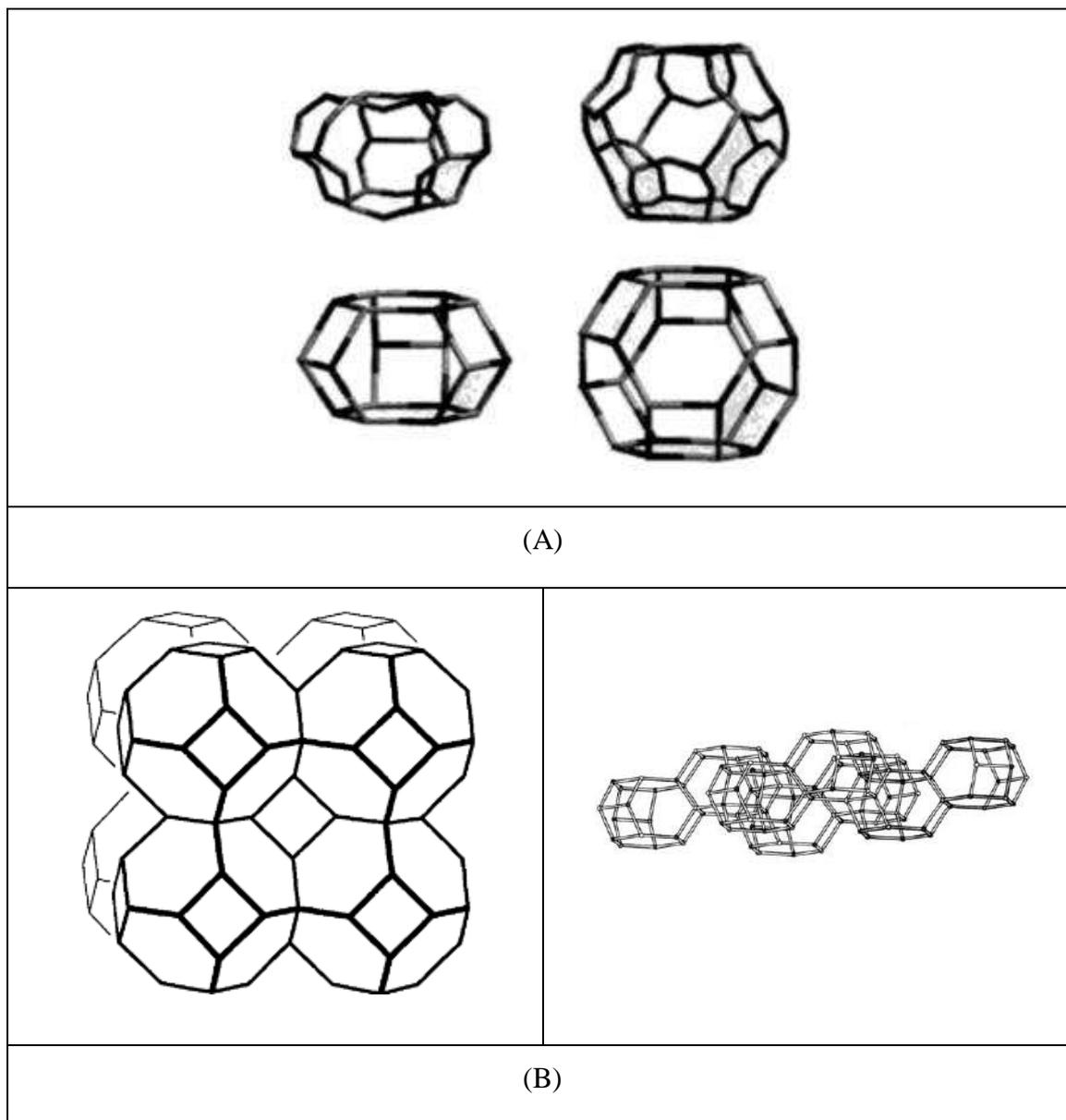


Figura 3.17 – Em (A), cavidades características da sodalita (à direita) e cancrinita (à esquerda); em (B), Células unitárias características da sodalita (à esquerda) e da cancrinita (à direita) (Fontes: AUERBACH, 2003; BEKKUN, H, 2003; DEER, 2006).

A sodalita e a cancrinita zeolíticas são produzidas durante a etapa de digestão no processo Bayer, e são intituladas de produtos de dessilicação (DSP), tidas como as principais constituintes da lama vermelha, já que muitas das aplicações desta derivam das propriedades destes materiais zeolíticos (AVELAR, 2011). A primeira é conhecida como sodalita Bayer. Neste processo, elas são formadas pela reação dos silicatos e aluminatos de sódio com Na_2X ($\text{X} = \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}$) em solução aquosa com excesso de NaOH na etapa de digestão.

No intuito de identificar e diferenciar estas duas estruturas zeolíticas, uma série de técnicas de caracterização pode ser utilizada, como a difração de raios-X (DRX), a ressonância magnética nuclear (RMN), a espectroscopia vibracional no infravermelho (IV) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica de DRX identifica estruturas cristalinas ou semi-cristalinas por meio da medida da distância interplanar entre os planos de difração, seja ele inorgânico ou orgânico, além de determinar sua pureza (AUERBACH, 2003). Planos de difração, distâncias interplanares e densidade dos átomos ao longo dos planos cristalinos são características únicas de cada material e que influenciam na diferenciação entre eles na análise de um difratograma. A medida da distância interplanar é regida pela Lei de Bragg, explicitada pela Equação 3.7.

$$n\lambda = 2d \sin 2\theta \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, n um múltiplo inteiro do comprimento de onda, d a distância interplanar entre planos de difração e θ o ângulo de difração

O difratograma fornece dados da intensidade da difração em função do ângulo de difração. Isso significa que os ângulos onde houver a maior intensidade de pico serão os ângulos característicos das estruturas cristalinas contidas na amostra. Segundo o banco de dados virtual da *RRUFF*, para a radiação $\text{Co K}\alpha$, a sodalita possui seus picos mais intensos (considerando 5 picos), em média, nos ângulos (2θ) $14,15^\circ$, $24,60^\circ$, $35,03^\circ$, $37,93^\circ$ e $43,24^\circ$. Já no caso da cancrinita, estes são $14,05^\circ$, $19,14^\circ$, $24,45^\circ$, $27,75^\circ$ e $32,78^\circ$, Figuras 3.18 (A) e (B), respectivamente.

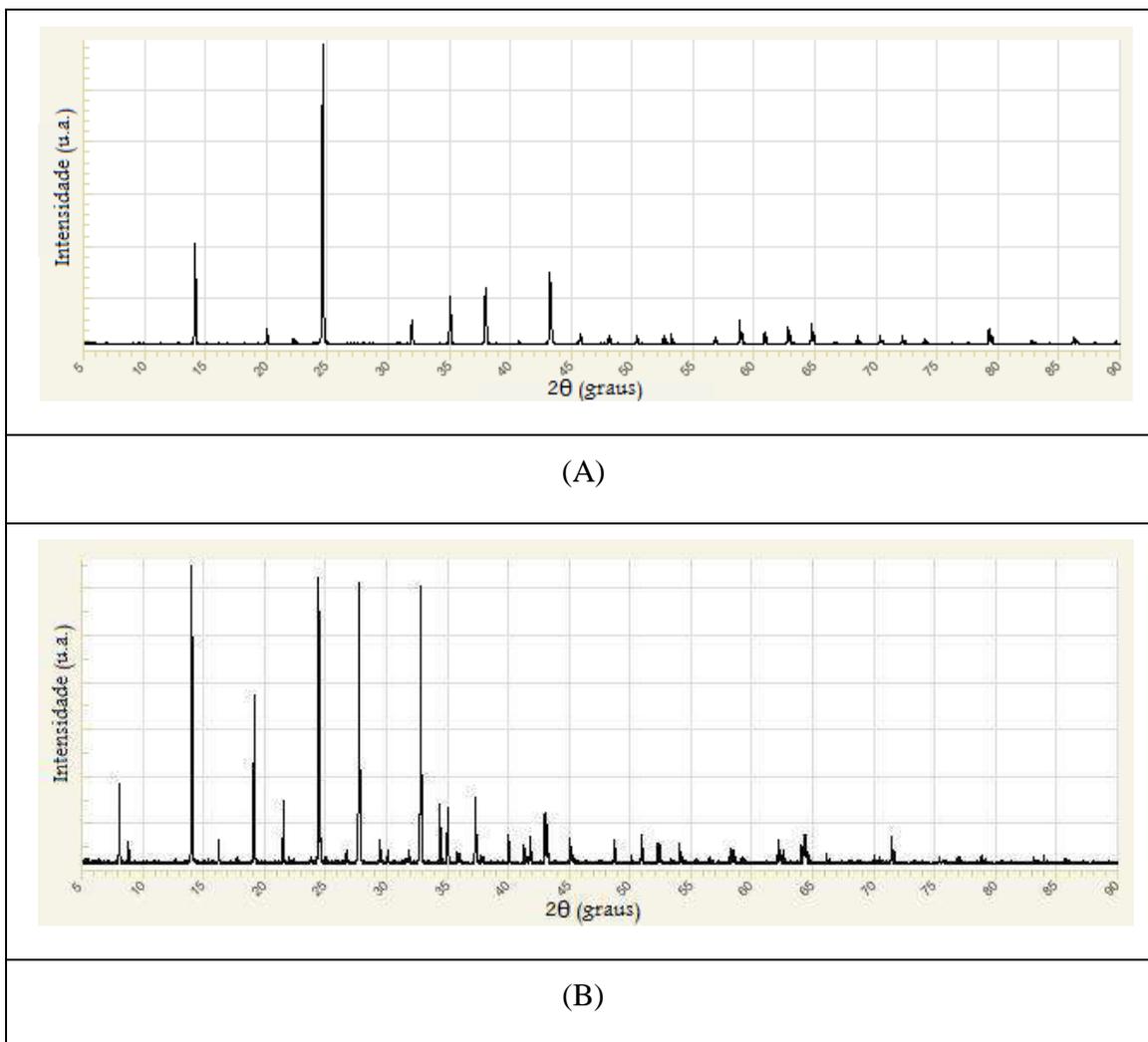


Figura 3.18 – Difratogramas de raios-X da sodalita (A) e da cancrinita (B). Adaptado da base de dados do site *RRUFF*.

Nota-se com estes dados, aliados aos fatos já mencionados sobre a formação das fases, que pode ocorrer sobreposição de alguns picos numa amostra contendo as duas zeólitas, dificultando a identificação das estruturas da amostra. Para solucionar isso, outras técnicas são usadas para complementar a identificação e obter um resultado satisfatório na caracterização da amostra.

Por meio da RMN é possível obter informações sobre o meio de coordenação entre o Al e o Si, além da razão Si:Al (AUERBACH, 2003). Esta técnica se baseia na interação da radiação eletromagnética, na faixa da radiofrequência, com a matéria. No caso das zeólitas, matéria sólida. Os núcleos atômicos possuem momentos magnéticos e angulares entre si. Portanto, a separação entre os níveis de energia será um resultado da

interação de cada momento magnético com o campo magnético imposto ao sistema (BATHISTA, 2005).

A aplicação deste campo gera excitação suficiente para que o núcleo saia de seu estado de equilíbrio. Cessando-se a aplicação do campo, estes núcleos tendem a voltar ao seu estado fundamental pela relaxação spin-rede e spin-spin. A análise de uma amostra sólida requer boa resolução espectral, já que devido à complexidade desses materiais, os deslocamentos químicos da RMN são muito sensíveis à estrutura e conformação do material, interações intermoleculares, além de os tempos de relaxação depender da dinâmica molecular (BATHISTA, 2005). Tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), ou TMS, é o composto usado como referência para os deslocamentos químicos no espectro de ^{29}Si , enquanto para o de ^{27}Al , este é o AlCl_3 .

Para a fase sodalita zeolítica, os picos de deslocamento químico característicos nos espectros de ^{29}Si e de ^{27}Al da RMN se encontram em -83,6 ppm e 59,5 ppm, respectivamente. No caso da fase cancrinita, estes se encontram em -83,6 ppm para o espectro de ^{29}Si RMN e 59,5 ppm para o de ^{27}Al RMN (REYES *et al.*, 2013), Figura 3.19.

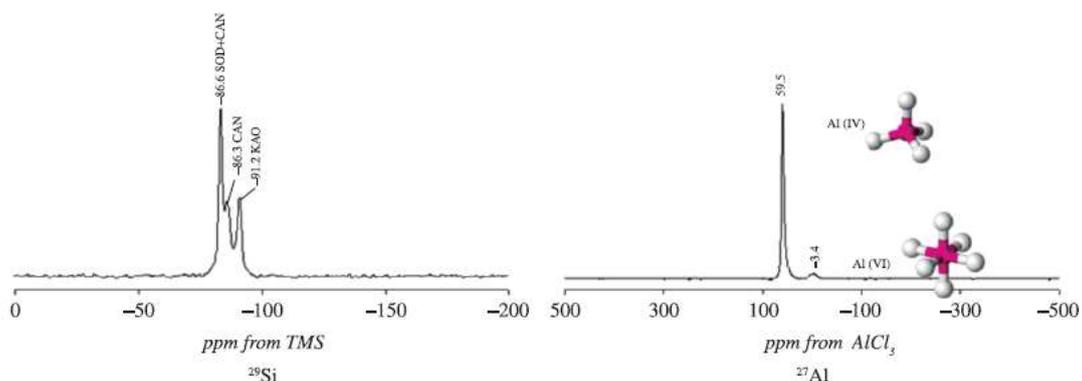
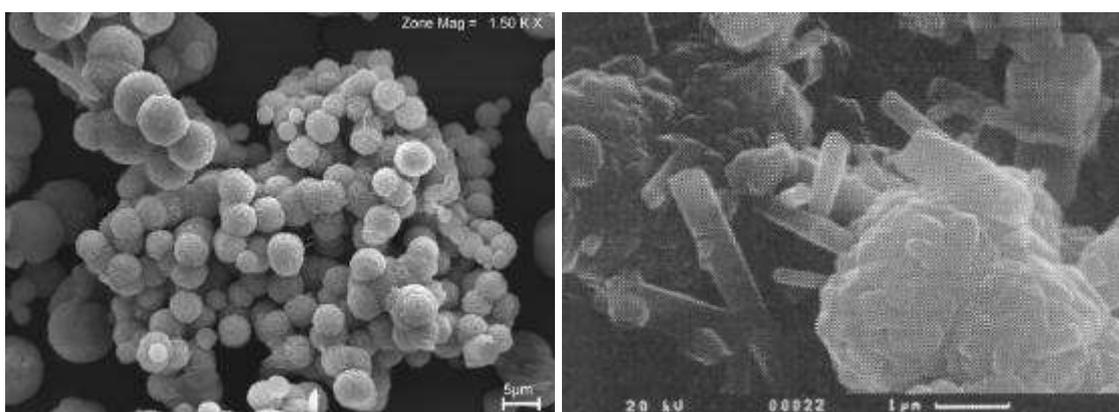


Figura 3.19 – Deslocamentos químicos das fases zeolíticas sodalita e cancrinita nos espectros de ^{29}Si , à esquerda, e ^{27}Al , à direita. Adaptado de REYS *et al.* (2013).

A MEV é um método que, para as zeólitas, determina o tamanho e a morfologia de suas estruturas cristalinas (AUERBACH, 2003). A técnica se baseia na incidência de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro sobre a amostra no intuito de efetuar a varredura da superfície desta, ponto a ponto, por linhas sucessivas, cujo sinal obtido,

resultado desta interação, é transmitido pelo detector a uma tela catódica com varredura perfeitamente sincronizada com o feixe de elétrons incidente (DEDAVID, 2007).

A célula unitária da sodalita zeolítica é caracterizada pela junção de 4 β -cavidades ou cavidades do tipo sodalita que se agrupam de maneira a formar uma estrutura cúbica. Devido a este fato, a morfologia é identificada por um aglomerado de formas esféricas, assemelhando-se a “novelos de lã”. A cancrinita é caracterizada pela união de 8 cavidades do tipo cancrinita, cujo agrupamento forma uma estrutura hexagonal, com morfologia semelhante a de bastões. A Figura 3.20 expõe as morfologias mencionadas obtidas por microscopia eletrônica de varredura.



(A)

(B)

Figura 3.20 – Imagens obtidas por MEV de amostras de sodalita (A), formas arredondadas, e cancrinita (B), formato de bastão (Fontes: PAZ *et al.*, 2010 e BARNES *et al.* 1999).

O IV, por meio das frequências das bandas de estruturas sensíveis ao espectro, fornece informações sobre as propriedades da rede cristalina da zeólita, razão Si:Al e acidez (AUERBACH, 2003). É baseada nas vibrações de átomos e moléculas ao serem expostos à radiação na faixa de frequência do infravermelho. Interações diferentes entre átomos absorvem diferentes quantidades de energia. No detector são identificadas as energias que não foram absorvidas pela amostra dentro do espectro do infravermelho. O computador pode gerar os dados, que podem ser interpretados em termos de

absorbância ou transmitância em função dos comprimentos de onda pertencentes ao espectro de luz no infravermelho (STUART, 2004).

No espectro da sodalita, Figura 3.21, deverão estar presentes bandas referentes às moléculas no interior de suas cavidades e bandas de estiramento das ligações entre Al, Si e O. A banda de hidroxila, referente a grupos hidroxila associados quimicamente aos sítios ativos da zeólita, a chamada “água estrutural da zeólita”, ou ao Na^+ , pode ser observada em 3.640 cm^{-1} , enquanto a água presa nas cavidades da zeólita, chamada de “água zeolítica”, entre 3.600 e 3.000 cm^{-1} e também em 1.650 cm^{-1} . O carbonato é identificado pela banda entre 1.410 e 1.450 cm^{-1} , referente à vibração assimétrica desta molécula. Bandas entre 1.250 e 950 cm^{-1} e 770 e 660 cm^{-1} caracterizam-se pelo estiramento assimétrico e simétrico da ligação Al-O, respectivamente, enquanto em 980 cm^{-1} há uma única banda característica do estiramento assimétrico da ligação Al-O-Si da rede cristalina da sodalita. A região entre 500 e 420 cm^{-1} está relacionada às vibrações internas dos tetraedros de Si-O e Al-O na sodalita. A região entre 800 e 400 cm^{-1} é considerada a “digital” das zeólitas LTA, sodalita e cancrinita (PAZ *et al.*, 2010; REYS *et al.*, 2013; VAIČIUKYNIENE *et al.*, 2009).

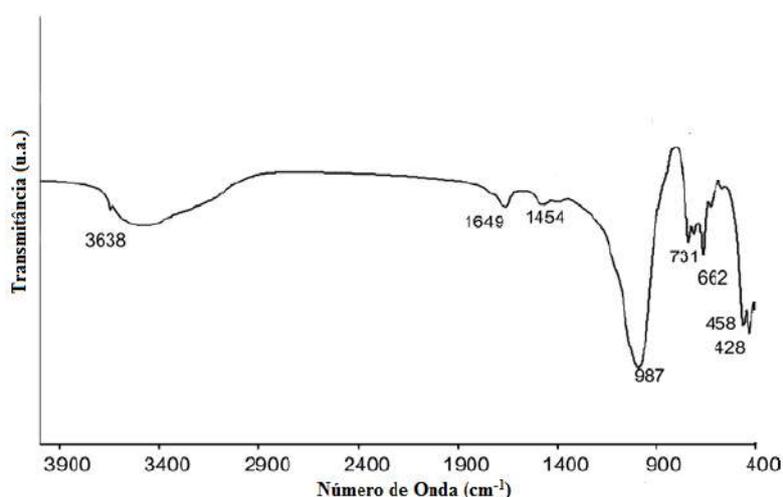


Figura 3.21 – Espectro no Infravermelho da hidroxissodalita. Adaptado de VAIČIUKYNIENE *et al.* (2009).

O espectro da cancrinita, Figura 3.22, também exhibe a banda referente à hidroxila (3.600 a 3.000 cm^{-1}), à água zeolítica ($\approx 1.650\text{ cm}^{-1}$) e ao carbonato, sendo que

para este último existem duas bandas, uma referente ao estiramento assimétrico e outra ao desdobramento de ligações do íon CO_3^{2-} , em 1.450 e 850 cm^{-1} , respectivamente. As bandas entre 1.110 e 960 cm^{-1} e 850 e 760 cm^{-1} são características da cancrinita. Além disso, podem ser observadas novamente as bandas entre 500 e 420 cm^{-1} a vibração interna dos tetraedros de Al e Si (REYS *et al.*, 2013; ARMSTRONG, 1999).

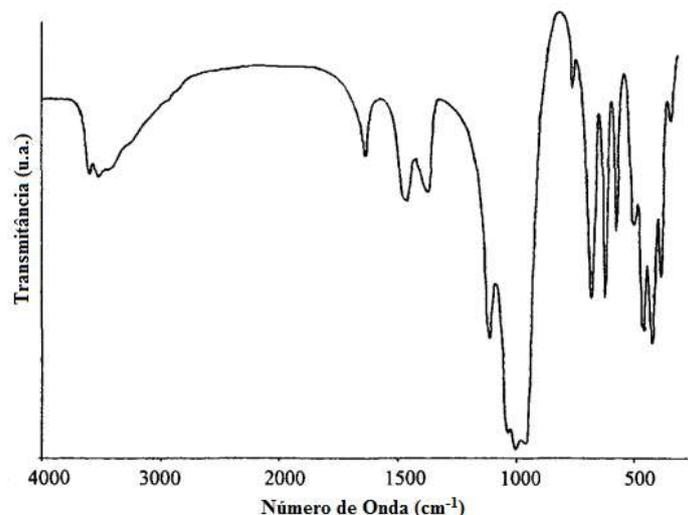


Figura 3.22 – Espectro no Infravermelho da cancrinita. Adaptado de ARMSTRONG (1999).

3.3.4 Aplicação das Zeólitas

As zeólitas foram alvo de uma gama de estudos, após a descoberta, visando sua aplicação em processos industriais, devido às suas principais características.

Na antiguidade, mais especificamente na época dos romanos, já se fazia uso destes materiais, mesmo ainda desconhecidos, devido à sua presença em cinzas vulcânicas desvitrificadas e rochas de baixa densidade alteradas (LUZ, 1995). Após a descoberta, as zeólitas naturais foram ganhando espaço no meio industrial, até que, após o desenvolvimento deste no século XX, foi possível a produção de zeólitas sintéticas que, além de conterem percentual de impurezas muito inferior, poderiam ser modeladas para uso específico em determinada aplicação.

Atualmente a tendência maior destes estudos é o melhoramento do desempenho de determinada zeólita por meio da modificação de determinadas características, no intuito de otimizar cada vez mais o processo e gerar mais lucro. Além disso, a

substituição de determinada matéria-prima por um material zeolítico em determinada aplicação industrial é alvo de grande interesse.

A razão Si:Al é um fator extremamente importante, que afeta a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e a força dos sítios ácidos de Brønsted-Lowry, bem como a estabilidade térmica, a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da cela unitária (MORGON, 2007), já que a concentração catiônica e de sítios, assim como a seletividade da troca iônica variam significativamente com a proporção de alumínio no material zeolítico (AUERBACH, 2003).

Como materiais adsorventes, as zeólitas podem ser utilizadas como purificadores na(o): remoção de CO₂ do gás natural, de gases de combustão e para produção de O₂ puro; remoção de compostos sulfurados; remoção de iodetos orgânicos e inorgânicos de ácido acético comercial; remoção de Hg, NO_x e SO_x de correntes para evitar poluição atmosférica; secagem de correntes de gás natural e de gases provenientes do craqueamento na indústria petroquímica; isolamento de vidro de janelas. Além disso, podem funcionar como peneiras moleculares na separação de parafinas normais e isoparafinas, xileno, olefinas, solventes orgânicos, O₂ do ar, CO₂, SO₂, NH₃, açúcar e aminoácidos (AUERBACH, 2003).

No ramo da catálise, as zeólitas são largamente utilizadas, principalmente as sintéticas, devido a sua maior pureza, uniformidade de composição e reprodutibilidade de porosidade e tamanho de cavidades e canais (FRANCO, 2015). Sua atividade em processos de catálise depende não só da topologia e forma dos poros, como também da densidade e força dos sítios ácidos (MORGON, 2007).

O coeficiente de atividade dos prótons e a acidez aumentam com a diminuição da proporção de alumínio no material, embora a concentração dos sítios ácidos diminua com o aumento da razão Si:Al (AUERBACH, 2003). Abaixo de um valor de razão limite, o excesso de alumínio prejudica a força ácida dos sítios de Brønsted-Lowry, devido ao efeito de competição entre sítios ácidos (MORGON, 2007).

Os tetraedros de alumínio são os responsáveis pelas cargas negativas que geram os sítios ácidos das zeólitas, Figura 3.23. Dentro das cavidades, como já foi dito anteriormente, estão presentes a água zeolítica e os cátions trocáveis. Como consequência desta coexistência neste espaço, os íons H⁺ e os cátions metálicos

competem pelos sítios ácidos da zeólita. Isto significa que, com menos sítios ácidos, haverá uma maior concentração de íons H^+ livres nas cavidades, aumentando o coeficiente de atividade deste próton e, conseqüentemente, a acidez destas cavidades.

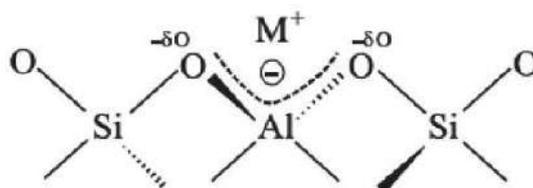


Figura 3.23 – Sítio ácido formado pelo tetraedro de alumínio ligado aos tetraedros de silício adjacentes, com o cátion trocável “ligado”. Adaptado de FRANCO (2015).

A química de superfície é largamente utilizada na indústria química e as zeólitas desempenham papel fundamental neste meio, dada pela capacidade catalítica (MORGON, 2007). As aplicações neste ramo abrangem diversos campos desta indústria, dentre os quais podemos citar: reações de oxidação, redução, hidrogenação, aromatização, condensação, alquilação, rearranjo de Beckman, descloração, cloração, decomposição, desidrogenação, síntese, craqueamento, hidrocraqueamento, isomerização, desidratação, epoxidação, reações de Friedel-Craft, reações de Fischer-Tropsh, conversão de metanol à gasolina, metanação, oxihalogenação, reações de Heck, hidrodesalquilação e reforma seletiva (AUERBACH, 2003).

Uma das zeólitas sintéticas mais utilizadas em processos catalíticos é a Y, nos chamados processos FCC (“*Fluid Catalytic Cracking*”, em português, Craqueamento Catalítico Fluido), onde frações pesadas do petróleo são convertidas em frações mais leves. No começo da utilização do processo, as zeólitas mais utilizadas eram a X e a Y, porém a segunda, por ser mais estável nas condições reacionais, é mais empregada atualmente. Outra zeólita, usada como aditivo do catalisador FCC, é a ZSM-5, cuja estrutura foi modificada para a forma protonada, a HZSM-5, de maneira que seu desempenho foi significativamente melhorado. A função principal desta última é aumentar a octanagem (resistência à detonação) da gasolina por meio de isomerização de olefinas lineares em ramificadas, bem como de aumentar o rendimento de olefinas leves (NÓBREGA, 2014). Estas zeólitas substituíram o ácido sulfúrico no processo catalítico mencionado (FRANCO, 2015).

Ainda no ramo da catálise, mais especificamente da fotocatalise, as zeólitas podem ser usadas como suporte de catalisador em processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de águas e do ar. Elas são capazes de aumentar a atividade fotocatalítica destes catalisadores após certo tempo de exposição à radiação da luz solar (LACERDA, 2015).

Em substituição aos sabões em pó para lavagem de roupas, foram desenvolvidas as chamadas “bolas ecológicas”, que consistem em um recipiente cujo conteúdo interno é preenchido com pequenas esferas de material zeolítico (FRANCO, 2015).

No ramo da saúde, estes materiais são aplicados geralmente em desintoxicação de micotoxinas por meio de ligação seletiva, controle de insetos, reações com a bile humana e adsorção de proteínas. Na biomedicina, são usados como desintoxicantes, descontaminantes, materiais auxiliares para vacina e antitumorais, agentes antibacterianos e antidiarréicos, imitadores de enzimas, transportadores de remédios, além de auxiliarem em hemodiálises e formação de ossos e funcionarem como contraste em ressonâncias magnéticas e biosensores (AUERBACH, 2003).

Na construção civil, por possuírem propriedades pozolânicas, as zeólitas podem fazer parte da matéria-prima na produção de cimento. As propriedades deste material são importantes na produção do cimento hidráulico, onde o concreto exposto ao ambiente corrosivo precisa permanecer estável. Além disso, podem formar agregados de baixa densidade e elevada porosidade quando calcinados a altas temperaturas (LUZ, 1995).

Na indústria do papel, por possuírem índice de alvura elevado (80-90 ISSO), granulometria fina e boa resistência à abrasão após o beneficiamento, algumas zeólitas podem substituir o caulim, matéria-prima tradicionalmente utilizada para fabricação de papel (LUZ, 1995).

A presença de alumínio na estrutura zeolítica, como foi dito anteriormente, cria densidade negativa sobre os respectivos oxigênios ligados a este. Esta densidade, por sua vez, atrai cátions que, sob determinadas condições, são facilmente trocáveis (MORGON, 2007). Portanto, as zeólitas podem ser empregadas em uma gama de processos de troca iônica. Quanto menor a razão Si:Al da zeólita, melhor será seu desempenho nos processos de troca iônica (LOIOLA, 2006).

Seu maior emprego nesse meio se dá na indústria de detergentes, no abrandamento de águas duras (ricas em Ca^{2+} , Mg^{2+} e outros cátions metálicos), onde são utilizados materiais zeolíticos com razão 1:1, como as zeólitas A, P e X, que substituíram o trifosfato de sódio nesta aplicação, visto que este causava eutrofização de rios e lagos (LOIOLA, 2006; FRANCO, 2015), Figura 3.24.

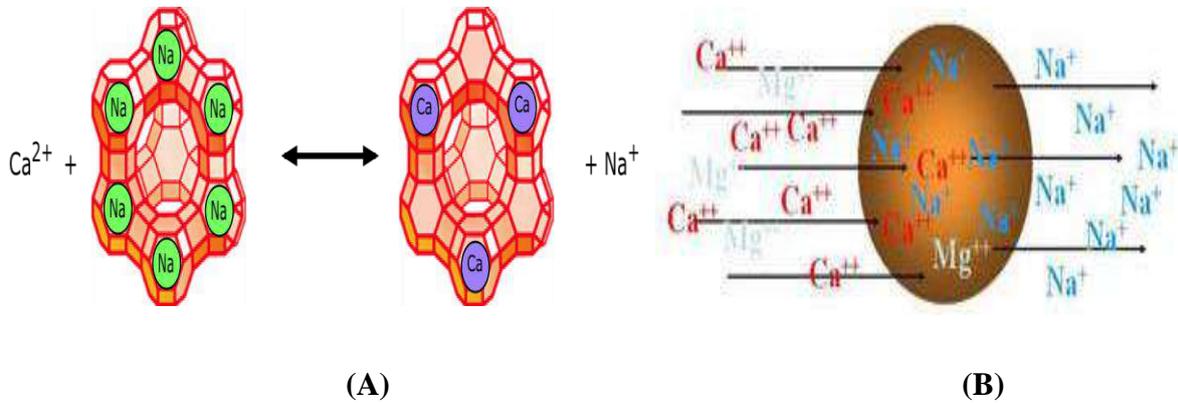


Figura 3.24 – Esquema simplificado da troca iônica entre cátions Na^+ e Ca^{2+} (A) e princípio básico de funcionamento do tratamento de águas duras (B) (Fonte: Adaptados dos sites *AquaScams* e *NaturalTec*).

Porém, registra-se o uso destes materiais em áreas como: tratamento de rejeitos radioativos (como de Cs^+ e Sr^+); tratamento de águas residuais (remoção de NH_4^+), Figura 3.25; na aquicultura; regeneração de solução artificial de dialisato renal; alimentação de animais ruminantes com compostos nitrogenados não provenientes de proteínas e como suplemento alimentar para aves; remoção e/ou recuperação de metais pesados ou não de efluentes, Figura 3.26; e como fertilizantes de troca iônica (AUERBACH, 2003).

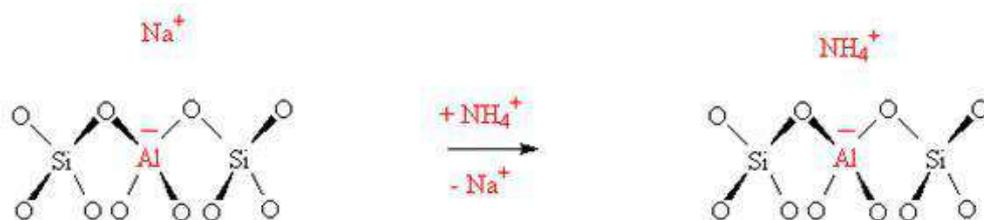


Figura 3.25 – Esquema simplificado da troca iônica entre os cátions Na^+ e NH_4^+ no tratamento de águas residuais. Adaptado do site *labcat.org*.

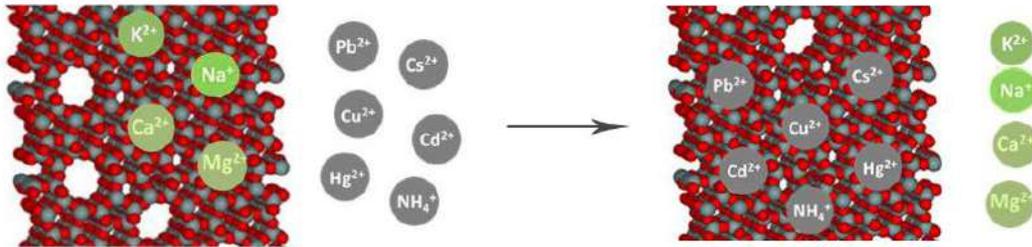


Figura 3.26 – Esquema simplificado da troca iônica entre os cátions trocáveis de uma zeólita e cátions metálicos no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados (Fonte: site *Zeocore*).

3.4 Processos de Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de massa de moléculas em misturas gasosas ou líquidas para a superfície de um sólido. A primeira é o adsorbato e o segundo é chamado de adsorvente. Esta transferência depende da disponibilidade dos sítios ativos da estrutura sólida e da força atrativa entre a molécula gasosa ou líquida com o sólido (SILVA, 2010; REIS, 2013).

Por meio de estudos de adsorção, é possível quantificar e qualificar a capacidade de determinados sólidos de concentrar em sua superfície moléculas provenientes de fases líquidas ou gasosas. Esta operação, então, pode ser aplicada em processos de separação de componentes de misturas fluidas ou em processos de troca iônica (NASCIMENTO, 2014).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, estes processos ocorrem por mecanismos físicos ou químicos. O primeiro, chamado fisissorção ou adsorção física, ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre os componentes do fluido são menores que aquelas entre os componentes deste e as moléculas da superfície do sólido. Já o segundo, a quimissorção ou adsorção química, ocorre quando há o envolvimento de interações químicas entre componentes do fluido e as moléculas da superfície do sólido. O calor de adsorção para a adsorção física é pequeno quando comparado ao da adsorção

química, já que o primeiro é da ordem de calores de condensação e o segundo é de reação (REIS, 2013).

Na adsorção física formam-se camadas monomoleculares sobrepostas devido às forças intermoleculares adsorbato-adsorvente e adsorbato-adsorbato, enquanto que na química há a formação de somente uma camada, chamada de monocamada (SILVA, 2010), devido à transferência de elétrons do adsorvente para o adsorbato ou do adsorbato para o adsorvente (REIS, 2013).

Dentre as variáveis que afetam nos processos de adsorção, é importante destacar a velocidade de agitação (contato), a temperatura, o tamanho de partícula, o pH do meio, a solubilidade do soluto neste meio e a natureza dos envolvidos no processo, ou seja, o adsorvente e o adsorbato, bem como as suas estruturas moleculares e as suas composições químicas (SILVA, 2010; REIS, 2013).

Maiores velocidades de adsorção possibilitam maior dispersão das partículas sólidas, que, por sua vez, diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa. Como num processo de adsorção ocorre o equilíbrio entre adsorbato e adsorvente, este só se dá por meio da liberação de energia, ou seja, é um processo exotérmico e, portanto, quanto maior a temperatura de processo, pior para a adsorção. No que se refere ao tamanho de partículas, quanto menor esta variável, maior a superfície de contato e conseqüentemente, maior é a adsorção. A estrutura molecular, a composição e a natureza do adsorvente e do adsorbato ditam o ordenamento do grau de adsorção, o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção. O diâmetro molecular do adsorbato dita a facilidade ou não de difusão no interior do sólido. O pH influencia na solubilidade do soluto no meio, podendo mascarar o fenômeno de adsorção na análise de um experimento (SILVA, 2010; REIS, 2013).

Na medida em que as moléculas ou íons fluem do adsorvivo (fluido em contato com o adsorvente) para a estrutura do sólido, os sítios ativos são preenchidos, até que todos estes sejam preenchidos. Este momento é denominado equilíbrio de adsorção. Neste momento, é importante notar que a concentração do soluto no fluido permanecerá constante a partir daí, e recebe, portanto, o nome de “concentração de equilíbrio” (C_e). Desta forma, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), ou seja, a massa de adsorbato retido por unidade de massa de adsorvente (NASCIMENTO, 2014), dada pela Equação 3.8.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Onde C_0 é a concentração inicial do soluto no fluido, V o volume do fluido e m a massa de adsorvente.

Com esta equação, pode-se obter o gráfico q_e versus C_e , importante na análise do mecanismo de adsorção do material. O gráfico da Figura 3.27 explicita os tipos de isotermas que podem ser obtidas dependendo do tipo de estrutura do material.

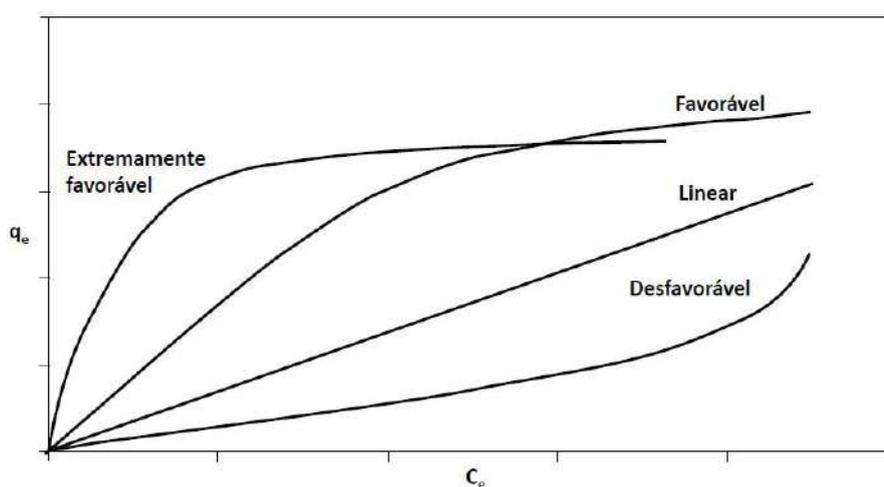


Figura 3.27 – Tipos de curvas obtidas com a relação entre q_e e C_e num processo de adsorção. Adaptado de NASCIMENTO (2014).

Se, em um processo de adsorção, a curva for linear, significa que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à concentração de equilíbrio. Quando a massa retida de adsorbato é muito alta para uma concentração de equilíbrio baixa, significa que esta é uma curva favorável ou extremamente favorável. Quando a massa de adsorbato retida é baixa mesmo para uma elevada concentração de equilíbrio, diz-se que é uma curva desfavorável. Por último, se a massa retida de adsorbato independe da concentração de equilíbrio, a curva é chamada irreversível (SILVA, 2010).

É possível classificar os materiais segundo o tamanho de poro ou força de interação adsorbato-adsorvente. Para tal, realizam-se experimentos de adsorção de gás com diferentes materiais, obtendo-se uma curva que denota a quantidade adsorvida do

gás por grama da amostra em função da pressão de vapor relativa deste, variando-se a pressão e mantendo a temperatura constante, Figura 3.28.

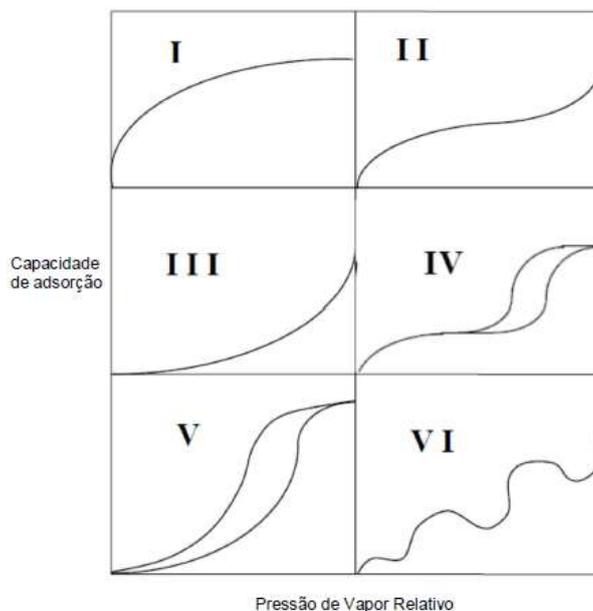


Figura 3.28 – Isothermas obtidas de acordo com a estrutura do material. Adaptado de REIS (2013).

A isoterma I é aquela na qual a adsorção limita-se somente a uma camada de moléculas, característica de materiais microporosos, como o carvão ativado e as zeólitas, com superfície externa pequena e cujo tamanho da cavidade não excede o diâmetro das moléculas do adsorbato. A do tipo II representa a adsorção monocamada-multicamada em materiais heterogêneos, característica de materiais não-porosos ou macroporosos. As do tipo III e V caracterizam isothermas de materiais onde a interação adsorbato-adsorvente é fraca, sendo que a segunda ocorre em materiais porosos. A do tipo IV está relacionada à condensação capilar, característica de estruturas mesoporosas. Por último, a isoterma do tipo VI representa adsorção em adsorção multicamada passo-a-passo, característica de materiais não-porosos uniformes (REIS, 2013). As isothermas com duas curvas denotam o fenômeno da histerese, separando as curvas de adsorção e dessorção, que nos outros gráficos estão sobrepostas.

A partir deste raciocínio, surgiram alguns modelos teóricos e empíricos que descrevem o comportamento de adsorção e dessorção de acordo com determinados

parâmetros. Isto significa que se um determinado material tiver curva de adsorção/dessorção parecida com um dos modelos, diz-se que ele segue este modelo.

O mais utilizado dentre os modelos foi desenvolvido por Langmuir, que descreve interações de natureza química entre adsorbato e adsorvente (SILVA, 2010), ou seja, é restrito à adsorção em monocamada (REIS, 2013). Algumas considerações são feitas para este modelo, dentre as quais se podem citar: número definido de sítios; sítios com energia equivalente e sem interação adsorbato-adsorbato; adsorção em monocamada; e cada sítio comporta somente uma molécula adsorvida (NASCIMENTO, 2014). O modelo é descrito pela Equação 3.9.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Onde K_L é a constante de interação entre adsorbato e adsorvente (L.mg^{-1}) e q_{\max} a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg de adsorbato.g}^{-1}$ de adsorvente).

O modelo de Freundlich equaciona a relação entre quantidade de material adsorvido em solução e sua aplicação abrange sistemas não ideais de superfície heterogênea e adsorção em multicamadas, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os variados tipos de sítios do material (NASCIMENTO, 2014). Este modelo permite a adsorção com a quantidade adsorvida variando até o infinito com o aumento da concentração, mas só é aplicado abaixo da concentração limite, ou de saturação (REIS, 2013). A Equação 3.10 descreve o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

Onde: K_F é a constante de Freundlich ($\text{mg de adsorbato.g}^{-1}$ de adsorvente) e n o parâmetro empírico de Freundlich.

O modelo B.E.T. é um dos mais importantes modelos empíricos da atualidade. Desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, a teoria da adsorção multicamadas propõe o mesmo mecanismo de adsorção de Langmuir, porém introduzindo hipóteses

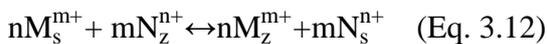
simplificadoras, admitindo que uma camada adsorvida possa produzir sítios de adsorção que atraem uma outra camada, que se deposita sobre esta. Tais hipóteses são: homogeneidade da superfície do sólido; exclusão de forças horizontais entre moléculas vizinhas de uma camada; todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas igualmente; entalpia de adsorção é igual à entalpia de condensação (REIS, 2013). A Equação 3.11 descreve o modelo B.E.T.

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1)P/P_0]} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

Onde V_A é a quantidade de gás adsorvido (mL), V_m a capacidade de adsorção na monocamada (mL), P_0 a pressão de saturação do gás e C_t a constante relacionada com o tamanho do poro.

Outros modelos foram desenvolvidos ao longo das décadas, como os modelos BJH, Temkin, Dubinin–Radushkevich (DB) e Redlich-Peterson (REIS, 2013; NASCIMENTO, 2014), como forma de interpretar todos os tipos de adsorção de acordo com os parâmetros estabelecidos por estes.

O processo de adsorção nas zeólitas se produz pelo fenômeno da troca iônica, muito parecido com a quimiossorção, já que a troca entre o cátion contido na zeólita e o cátion a ser adsorvido é dado por uma reação química (SHINZATO, 2007), segundo a Equação 3.12.



Onde m e n são as valências dos cátions participantes da troca iônica M e N , enquanto os índices s e z representam a nomenclatura para solução e zeólita, respectivamente.

Cada zeólita possui uma dada capacidade de trocar cátions, chamada de capacidade de troca catiônica, que depende essencialmente do número de sítios ácidos da zeólita, dados pelo número de átomos de alumínio por célula unitária, ou seja, depende da razão Si:Al desses materiais (OLIVEIRA, 2011). A capacidade teórica

máxima de troca catiônica por célula unitária, em número de equivalentes por massa de célula unitária, pode ser expressa pela Equação 3.13.

$$CTC_T = \frac{N_{Al}}{N_{av}\rho V_c} \quad (\text{E. 3.13})$$

Onde N_{Al} é o número de átomos de alumínio na célula unitária, N_{av} é o número de avogadro e ρ e V_c são, respectivamente, a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e o volume da célula unitária (cm^3).

De acordo com a Equação 3.13, utilizando-se dos dados expostos no trabalho de MAUES (2015), a CTC_T teórica da sodalita e da cancrinita, estudadas no presente trabalho, são 6,99 e 8,40 $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. De acordo com os dados da Tabela 3.5, estas zeólitas apresentam maior CTC_T quando comparada às zeólitas naturais expostas.

Tabela 3.5 – Dados de CTC_T teórica calculada para algumas zeólitas naturais.

Adaptado de OLIVEIRA (2011).

Zeólitas	CTC_T ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)
Analcima	4,54
Chabazita	3,81
Clinoptilolita	2,54
Mordenita	2,29
Heulandita	2,91
Estibilita	3,09
Faujasita	3,39

As zeólitas, devido à variedade de volumes e diâmetros das cavidades e de razões Si:Al de cada uma, possuem a chamada capacidade de seletividade, ou seletividade iônica. Outro fator que pode ser associado à seletividade iônica é a diferença entre as energias de hidratação dos cátions trocáveis (SHINZATO, 2007). A Equação 3.14 expressa a seletividade de uma zeólita perante dois cátions competidores.

$$\alpha = \frac{m\bar{E}_M E_N}{n\bar{E}_N E_M} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

Onde α é a seletividade da zeólita, m e n são as valências dos cátions trocáveis, \bar{E}_M (ou \bar{E}_N) e E_M (ou E_N) são as frações molares dos cátions entrantes na solução e na zeólita, respectivamente. Se α for maior do que a razão (m/n), diz-se que a zeólita é seletiva para o cátion entrante, o que permitiria a troca entre este e o já existente nas cavidades e canais do material. De acordo com KLEINÜBING (2006), as zeólitas são seletivas para cátions monovalentes, devido à baixa densidade de carga, e o fator determinante na adsorção de cátions divalentes é a energia de hidratação dos mesmos.

Para realizar a dessorção nas zeólitas ou, em outras palavras, a regeneração destas, geralmente utiliza-se soluções concentradas com sais dos cátions monovalentes contidos antes do processo de adsorção. Esta regeneração tem o objetivo de reativar o mineral para ser reutilizado, além de recuperar os metais pesados presos na estrutura cristalina, que podem ser de interesse econômico (SHINZATO, 2007).

3.5 Contaminação Ambiental por Cádmi

O cádmio, metal pesado encontrado na natureza geralmente associado ao zinco na maioria dos minérios e nos solos, em proporções na faixa entre 1:100 e 1:1000, é obtido como subproduto do beneficiamento de diversos minérios contendo associações chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco (ALBERTINI, 2007).

A produção do cádmio (Cd) cresceu significativamente do início do século XX até os dias atuais, crescendo de modestas 20 toneladas para cerca de 20 mil toneladas. É empregado, geralmente, na indústria metalúrgica, na produção de películas protetoras

contra corrosão para pregos, porcas, parafusos, alicates, peças de automóveis, caminhões, máquinas agrícolas e aviões. Porém, também é utilizado como estabilizador de policloreto de vinila (PVC) e pigmentos de plásticos e vidros, como constituinte de ligas metálicas para solda, de pilhas e baterias de Ni-Cd, de vidros e cerâmicas esmaltadas, de fertilizantes fosfatados, como aditivo na indústria têxtil, como amálgama em tratamento dentário, bem como na produção de filmes fotográficos (LIMA, 2008).

Este elemento é considerado um dos mais tóxicos para a saúde humana, animal e de plantas, sendo facilmente transferido pela cadeia alimentar (FIRME *et al.*, 2014). As principais fontes de contaminação deste elemento são alimentos, água, ar, cigarros e indústria. Quando ingerido, pode causar disfunção renal, lesões no fígado, hipertensão, além de prejudicar o sistema respiratório. Ao passo que, quando inalado, além destes problemas já mencionados, fibrose e edemas na faringe (SILVA, 2010).

Em solos, o cádmio, na forma livre, pode prejudicar a dinâmica de degradação da matéria orgânica, alterando o ciclo desta no ecossistema (FIRME *et al.*, 2014), e também pode ser absorvido pelas plantas, afetando a fotossíntese, as atividades das enzimas, a absorção de nutrientes e água, o que interfere em seu crescimento e desenvolvimento (LIMA, 2008).

Dados os fatos, é de grande importância o desenvolvimento de tecnologias de remediação da contaminação de efluentes e solos por esse metal tóxico. Algumas das técnicas tradicionais são: isolamento, escavação, imobilização, separação física e extração (LIMA, 2008). Dentre os processos de separação física e a extração, estão os processos de adsorção.

3.5.1 Remediação do Cádmio por meio de processos de adsorção

Devido à elevada toxicidade, muitos estudos foram desenvolvidos na área da adsorção com o intuito de reduzir o impacto ambiental causado por este metal. Em geral, apontavam materiais com capacidade adsorptiva que poderiam ser aproveitados para “capturar” os íons Cd^{2+} .

ALBERTINI (2007) estudou a utilização de bagaço de cana e serragem, resíduos do processamento da cana-de-açúcar e da indústria da madeira, respectivamente,

alterando o tempo de contato entre estes e uma solução de cloreto de cádmio de concentração conhecida, utilizada para simular o efluente contaminado, verificando que para tempos acima de 4h houve adsorção satisfatória, de forma que estes podem ser utilizados como adsorventes deste metal. Antes, RODRIGUES *et al.* (2006) já havia estudado sobre a adsorção do cádmio em serragem, porém realizando um pré-tratamento deste material com ácido cítrico.

Segundo CANELLAS (1999), é possível o aproveitamento do ácido úmico de resíduos orgânicos provenientes de estações de tratamento de esgoto e de resíduos urbanos, sendo confirmado que os responsáveis pela adsorção do cádmio foram os íons carboxilato (COO^-) e as aminas secundárias (R-NH).

Células de leveduras do gênero *Saccharomyces cerevisiae* e fungos como *Aspergillus sp.* e micorrizas arbusculares, nos trabalhos de DEL RIO (2004), PALLU (2006), e SOARES *et al.* (2007) respectivamente, demonstraram grande capacidade de adsorção, principalmente as células mortas da levedura.

Também encontram aplicação como adsorvedores que amenizam a contaminação de solos por estes metais os fosfatos, calcários, óxidos de Fe ou Mn e, claro, as zeólitas (TREVIZAM *et al.*, 2010).

3.5.2 Remediação do Cádmio por uso de zeólitas em processos de adsorção

Devido a sua grande área superficial, aos tetraedros de alumínio, que criam densidades de carga negativa e aos cátions trocáveis associados a estes sítios, as zeólitas encontram grande campo de ação nos processos de adsorção. Dada a importância da redução do impacto ambiental causado pela contaminação de rios, lagos e solos com metais pesados, inclusive o cádmio, estudos sobre adsorção do metal referido por meio de zeólitas são imprescindíveis.

A aplicação das zeólitas na adsorção deste metal foi bastante estudada ao longo deste início de milênio. As zeólitas clinoptilolita e mordenita foram estudadas por MARELLA (2005), KLEINÜBING (2006) e OLIVEIRA (2011), confirmando a sua elevada seletividade para Pb^{2+} e Cd^{2+} , preferencialmente para o chumbo nos dois

últimos trabalhos. Já o mineral Estilbita, no estudo de OLIVEIRA (2011), apresentou baixa adsorção quando comparado aos resultados obtidos com a clinoptilolita.

A Escolecita, estudada em JIMENEZ *et al.* (2004) e SAQUETO *et al.* (2010), obteve elevada adsorção para Cr^{3+} e Cd^{2+} , comparados ao Pb^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} , o que, aliado à sua abundância e o fato de não provocar impactos ambientais na sua extração, demonstra a grande potencialidade de aplicação desta zeólita como adsorvedora do cádmio.

No trabalho de BARSÍ (2016), a zeólita Beta na sua forma protonada (HBEA) obteve baixos valores de adsorção para Cd^{2+} e outros metais pesados tóxicos quando comparado ao resultado de metais como Co^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , dando a entender que numa adsorção multielementar, como por exemplo, no tratamento de efluentes industriais ou domésticos, a adsorção de metais de elevada toxicidade como o Cd^{2+} não seria eficiente, e mesmo numa adsorção monoelementar do Cd^{2+} o processo não seria economicamente viável devido à baixa adsorção deste metal.

Em IZIDORO (2008) são produzidas duas zeólitas, X e sodalita, a partir de cinzas de carvão, que obtiveram maiores seletividades para Pb^{2+} e Cd^{2+} , quando comparado a Zn^{2+} e Cu^{2+} , além de demonstrarem capacidades de adsorção maiores em relação a zeólitas comerciais.

A lama vermelha, cujos constituintes zeolíticos são a sodalita e a cancrinita, obteve boa seletividade para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} , com predominância do primeiro, como mencionado no trabalho de COSTA (2009).

CAPÍTULO 4– METODOLOGIA

4.1 Preparação da Amostra

Uma alíquota previamente britada, moída e homogeneizada em pilha cônica e prismática de caulim proveniente da região Borborema-Seridó (RN/PB) foi submetida ao peneiramento a úmido, utilizando um peneirador vibratório (684,5 rpm) equipado com peneiras de abertura de 74 a $37\mu\text{m}$, Figuras 4.1(A) e (B), respectivamente, de maneira que a caulinita fosse concentrada na fração passante da menor abertura. Essa

fração foi submetida à filtroprensagem, Figura 4.2, e o sólido retido foi posteriormente seco em estufa a, aproximadamente, 100°C.



(A)



(B)

Figura 4.1 – Peneiras (A) e peneirador vibratório utilizados no peneiramento a úmido (B), na usina piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

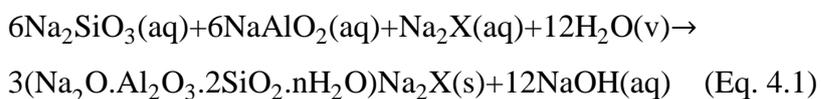
A amostra fina e seca do material foi desagregada e quarteada em alíquotas que, por sua vez, foram calcinadas a 700 e a 900°C por 2h num forno mufla. Após o tratamento, os materiais calcinados foram resfriados em temperatura ambiente e estocados para utilização no processo de síntese.



Figura 4.2 –Filtro-prensa utilizado na Usina Piloto do CETEM.

4.2 Síntese das Zeólitas

Por meio da estequiometria de reação de formação das fases, Equação 4.1, de acordo com o processo Bayer, e de um estudo estatístico de planejamento de experimento 2^3 , isto é, 8 experimentos com três réplicas no ponto central (média aritmética entre valores mínimos e máximos), fazendo o uso do software *Statistic 6.0*, foram calculados os valores mínimos e máximos de reagentes a serem utilizados nas sínteses, Tabela 4.1, bem como as condições de tempo e de temperatura do processo, também de acordo com o processo Bayer.



Onde X representa íons do tipo CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $2(\text{AlO}_2)^-$ ou 2OH^- e n está entre os valores 0 e 2.

Os reagentes utilizados na reação com o caulim calcinado foram o NaOH, o Na_2CO_3 , e a H_2O , todos componentes da etapa de formação da lama vermelha no processo Bayer durante a digestão da bauxita.

Tabela 4.1 – Valores limite das variáveis do processo de síntese das zeólitas.

Valores Limite	Caulim (g)	Na₂CO₃ (g)	NaOH (g)	H₂O (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Mínimo	0,1	0,1	0,1	5,0	150	30
Máximo	5,0	5,0	5,0	15	230	270
Ponto Central	2,55	2,55	2,55	10	190	150

Os 8 experimentos, classificados de A até H, bem como o Ponto Central, chamado PC, variando-se quantidades de reagentes e condições reacionais, estão expostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Experimentos propostos pelo planejamento.

Experimento	Caulim (g)	Na₂CO₃ (g)	NaOH (g)	H₂O (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A	5,0	5,0	5,0	15,0	230	270
B	0,1	5,0	0,1	5,0	230	30
C	5,0	0,1	5,0	5,0	230	30
D	5,0	5,0	0,1	15,0	150	30
E	5,0	0,1	0,1	5,0	150	270
F	0,1	0,1	0,1	15,0	230	270
G	0,1	5,0	5,0	5,0	150	270
H	0,1	0,1	5,0	15,0	150	30
PC	2,55	2,55	2,55	10,0	190	150

Os reagentes foram pesados em balança analítica e a quantidade de água (destilada) foi medida numa proveta graduada de 25 mL. As porções foram adicionadas em um recipiente de teflon e introduzidas em um vaso de pressão de aço inox (pressão

autógena), Figura 4.3, que, fechado, foi submetido ao aquecimento em forno programado com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até que fosse atingida a temperatura especificada no planejamento e permanecendo nesta até findar o tempo especificado no experimento.



Figura 4.3 –Recipientes de teflon e vasos de pressão de aço inox utilizados no processo de síntese.

O vaso de pressão, após o processo, foi retirado do forno e resfriado com água corrente até a temperatura ambiente e os produtos das sínteses filtrados à vácuo utilizando-se papel de filtro quantitativo (80 g, 240 mm), funil de Büchner e um kitassato conectado à tubulação de vácuo. Cada filtração com água destilada foi realizada até que o filtrado recolhido estivesse com pH entre 7 e 8, no intuito de remover o excesso de base contido nos produtos das sínteses, inicialmente com pH em torno de 13.

O produto sólido pós-filtração foi disposto em placa de petri com o papel de filtro e colocado numa estufa por 24 h de forma a remover a umidade restante e foi, então, estocado em frasco de 50 mL e identificado de acordo com o respectivo experimento.

4.3 Caracterização das Amostras

Os produtos das sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopiavibracional no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (TG/DTG), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), medida de carga superficial por meio de potencial Zeta (PZ), análise de propriedades texturais pelo método B.E.T., e determinação da capacidade máxima de troca catiônica (CTC) pelo método Kjeldahl.

4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos pelo método do pó e as análises realizadas no equipamento *Bruker-AXS D5005*, radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de $0,02^\circ$ (2θ) por passo, com tempo de contagem de 1 s por passo e coletados de 5 a 80° (2θ).

4.3.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia vibracional no infravermelho foi realizada no espectrofotômetro com transformada de Fourier, marca *Nicolet Magna*, com registros de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , em pastilhas de KBr.

4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro *Bruker Avance III*, modelo 400W B, de 9,4 Tesla “*widebore*”, operando a 5kHz para RMN ^{29}Si e a 10 kHz para RMN ^{27}Al .

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da MEV foram geradas pelo equipamento *Tabletop Microscope*, modelo TM3030PLUS, da Hitachi, acoplado com um medidor de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive X-ray Detector*), que foi medido pelo software *Quantax 70*.

4.3.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) num equipamento da Rigaku (modelo Primini), equipado com tubo de raios X com alvo de paládio (Pd). As amostras foram prensadas na forma de pastilhas e diluídas com ácido bórico.

4.3.6 Potencial Zeta (PZ)

Medidas de carga superficial por meio do potencial Zeta foram realizadas para determinar as cargas superficiais das amostras de acordo com a variação de pH (1 a 14) para verificar o comportamento das amostras tanto em pH ácido quanto em básico, e, assim, determinar em que pH o rejeito poderá ser tratado. O equipamento utilizado nessas medidas foi o *ZetaSizer Nano ZS* da Malvern, com eletrólito de KCl, e titulação com KOH e HCl.

4.3.7 Estudo Termodinâmico

Um estudo termodinâmico foi realizado para análise da estabilidade das fases formadas na temperatura ambiente, tendo como base a reação de formação destas zeólitas. Uma fase estável terá uma variação de energia livre de Gibbs de formação negativa para determinada faixa de temperatura estudada.

A metodologia deste estudo foi utilizada para espécies minerais em fase aquosa, de maneira que, para as espécies cujas grandezas termodinâmicas não são conhecidas, foram propostas estimativas por meio de equações matemáticas advindas da literatura, bem como, algumas adaptações.

Neste estudo, foi utilizada uma variação da equação desenvolvida por Mattigod e McGrail, 1999, para as estimativas de entalpias de formação, a fim de possibilitar os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é apresentada por meio da Equação 4.2, onde β_1 é o parâmetro calculado por uma regressão não-linear feita a partir de dados de entalpias de espécies conhecidas, Tabela 4.3.

$$\Delta H_f^0 = n_{Na} \Delta H_f^0 [NaOH] + n_{Al} \Delta H_f^0 [Al(OH)_3] + n_{Si} \Delta H_f^0 [H_4SiO_4] - (O_2 - H_2O) \times (\Delta H_f^0 H_2O) - \beta_1 \times n_{Na} \times 102 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

As grandezas n_{Na} , n_{Al} e n_{Si} são os coeficientes estequiométricos dos respectivos íons Na^+ , Al^{3+} , Si^{4+} contidos na fórmula molecular de cada espécie. O_2 é o coeficiente estequiométrico do oxigênio, H_2O é o coeficiente estequiométrico da água incorporada às fases e 102 o raio do íon sódio (102×10^{-12} m).

No caso da estimativa dos valores de entropia padrão molar (S^0), esta foi realizada por meio de uma regressão simples, levando em consideração somente os coeficientes estequiométricos de cada espécie, Equação 4.3.

$$S_f^0 = a_1 + a_2 \times n_{Ca} \times S_f^0 [CaO] + a_3 \times n_{Al} \times S_f^0 [Al_2O_3] + a_4 \times n_{Si} \times S_f^0 [SiO_2] + a_5 \times n_O \times S_f^0 [O_2] + a_6 \times n_{H_2O} \times S_f^0 [H_2O] + a_7 \times n_{OH} \times S_f^0 [OH^-] \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Nas Tabelas 4.3 e 4.4 estão expostas informações referentes aos valores de entalpia de formação e entropia padrão molar, ΔH_f^0 e S^0 respectivamente, das espécies conhecidas, que foram obtidos do banco de dados do programa *HSC CHEMISTRY 11.0*, de BLANC *et al.* (2010), JIAN-GONG SHI *et al.* (2008), SILVA (2011) e da base de dados do site da *Webmineral*.

Tabela 4.3– Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies.

Espécies Nome	Espécies Fórmula	n	n	n	n	n	n	ΔH°_f	S°
		Na	Al	Si	O	OH	H ₂ O	(kJ/mol) 25°C	
Analcima	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	1	1	2	6	0	1	-3282,348	215,001
Albita	NaAlSi ₃ O ₈	1	1	3	8	0	0	-3927,657	187,377
Natrolita	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2H ₂ O	2	2	3	10	0	2	-5718,6	359,73
Nefelina	NaAlSiO ₄	1	1	1	4	0	0	-19825	132,126
Analcima Desidratada	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	1	1	2	6	0	0	-2974,8	171,7
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0	2	2	5	4	0	-4119,599	273,758
Paragonita	NaAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1	3	3	10	2	0	-5944,209	308,261
Cancrinita (não zeolítica)	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (OH) ₂ .3H ₂ O	8	6	6	24	2	3	-14170,7	1205,8

Gmelinita	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	8	8	16	48	0	22	-30947	2120,6
Mordenita	$\text{NaAlSi}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	1	5	12	0	3	-6645,6	449,8
Paranatrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2	2	3	10	0	3	-6037,9	390,3
Gobbinsita	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	5	11	32	0	1	-19364,2	1298,4
Eulandita	$\text{Na}_{1,6}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{36}\text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	1,6	1,5	36	72	0	18	-38653,1	2788,2
Sodalita (não zeolítica)	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	6	6	24	2	3	-13212,7	908,7
Dachiardita	$\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4	4	20	48	0	3	-26723	1947

Tabela 4.4 – Valores de Entalpias e Entropias de Formação de espécies.

Espécie	ΔH_f^0 (kJ/mol) 25°C	ΔS^0 (kJ/mol) 25°C
Na	0	51,455
Al	0	28,275
Si	0	18,82
O ₂	0	205,146
OH	-230,024	-10,711
H ₂ O	-285,83	69,948
NaOH	-469,863	44,769
Al ₂ O ₃	-1675,27	50,936
SiO ₂	-910,857	41,463

Ao obter a entalpia de formação e a entropia padrão das duas zeólitas, utilizou-se a Equação 4.4 para calcular a energia livre de Gibbs na temperatura ambiente.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_{f,298}^0 - TS_{298}^0 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde ΔG_r e $\Delta H_{f,298}$ são as variações da energia livre de Gibbs e da entalpia de formação dos componentes à temperatura de 298 K ($\approx 25^\circ\text{C}$), enquanto a S_{298}^0 é a variação de entropia molar padrão na mesma temperatura relatada anteriormente, e T a temperatura ambiente.

4.3.8 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Em paralelo ao estudo termodinâmico, análise térmica (TG/DTG) foi utilizada como técnica complementar no intuito de confirmar ou não a estabilidade das amostras,

numa ampla faixa de temperatura, visto que o primeiro é um modelo preditivo, ou seja, teórico, portanto sendo necessária a avaliação prática desta estabilidade.

As curvas de TG e DTG foram obtidas em equipamento *Shimadzu TA-50WSI* (análise termogravimétrica), DTA-50 (análise térmica diferencial) numa taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, analisando a faixa de temperatura entre 25 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em ar sintético.

4.3.9 B-E-T

A determinação das propriedades texturais das sínteses representantes da sodalita e da cancrinita foi realizada através da fisissorção de nitrogênio (N_2) a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K). As análises foram efetuadas em equipamento *ASAP* modelo 2000 (Micrometrics®). O pré-tratamento das amostras consistiu de secagem a 200°C sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg durante 24 h para eliminação de água fisissorvida. Em seguida, realizou-se a análise propriamente dita, etapa em que foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção através da variação da pressão parcial de N_2 . De posse das isotermas, as áreas específicas foram calculadas pelo método B-E-T. (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção de N_2 pelo mesmo método B-E-T.

4.3.10 Determinação da Capacidade Máxima de Troca Catiônica

A capacidade máxima de troca catiônica foi determinada pelo método Kjeldahl. Para tal, foi utilizada a metodologia empregada em FOLETTTO (2000). Primeiramente, pesou-se cerca de 5 g de cada amostra (uma na qual o produto foi sodalita e outra na qual este foi a cancrinita) em erlenmeyer de 250mL, em que foram adicionados 200 mL de solução aquosa de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) 3M. Esta solução foi submetida a agitação em agitador magnético (a, aproximadamente, 100 rpm) por 13h e após este período, foi deixada em repouso por 20h para decantação das partículas suspensas. Ao final deste período, o sobrenadante foi removido por pipetas Pasteur descartáveis, centrifugado (rotação de 8000rpm e 10 min para cada centrifugação), de forma a

garantir a total remoção das partículas nesta solução, e finalmente estocados em recipientes plásticos de 50 mL.

Os materiais decantados foram lavados por cinco vezes com etanol absoluto em tubos de ensaio de 15 mL e então centrifugados, recolhendo-se os sobrenadantes e estocando os mesmos. O decantado foi colocado em placas de Petri e enviado à estufa para secagem na faixa de temperatura entre 50 e 55°C por 24 h.

O teste de CTC por método Kjeldhal consiste em um experimento realizado em duplicata juntamente a um teste padrão utilizando argila de capacidade de troca catiônica conhecida. Cerca de 1,5 g da amostra é depositada em um frasco de Kjeldahl, junto a 50 mL de água destilada e três gotas de fenolftaleína. Acoplou-se o frasco no equipamento denominado “destilador de nitrogênio” (ou Kjeldahl), Figura 4.4, da marca TECNAL, modelo TE-036/1. Adicionou-se NaOH a 50% (m/v) até a solução adquirir a coloração rósea, isto é, indicando ligeiro excesso de base.



Figura 4.4 –Exemplo de Equipamento de Kjeldahl (Fonte: site *Nutrição de plantas*).

Injetou-se N_2 vapor no tubo, provocando a liberação da amônia (NH_3), que, por sua vez, passapelo destilador, sendo alimentado a um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4% m/v com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% v/v e verde de bromocresol a 0,75% v/v em álcool etílico) previamente adaptado ao conjunto de destilação.

O tempo de destilação levou em torno de 10 minutos, suficiente para completar 75% do volume do frasco receptor. O ácido bórico com indicador, inicialmente de coloração avermelhada, adquire cor verde à medida que vai recebendo o gás de amônia.

Encerrada a destilação, a solução final é levada à titulação com HCl 0,1N fatorada até a viragem do indicador, ou seja, até que a cor vermelha, original da solução, apareça. O cálculo da CTC é realizado segundo a Equação 4.5. Para correção deste cálculo, é necessário determinar a umidade, ou seja, a água fisissorvida, submetendo-se cerca de 1 g de amostra à secagem em forno mufla a 100 °C por 4h.

$$CTC = N \times f \times V_{HCl} \times \frac{100}{M} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Onde N é a normalidade do HCl, f é o fator de correção deste ácido, V_{HCl} é o volume gasto do ácido na titulação em mL, M é a massa da amostra em g e a CTC é dada em meq.100 g⁻¹ de amostra.

Após o cálculo da CTC por meio desta equação, o que se obtém é o valor para amostra úmida. Portanto, é necessário fazer a correção do cálculo considerando a umidade retida na amostra (valor entre 0 e 1), utilizando a Equação 4.6.

$$CTC \text{ (amostra seca)} = \frac{CTC \text{ (amostra úmida)}}{(1 - \text{umidade})} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

4.4 Análise da Transição entre as fases Sodalita e Cancrinita

Por meio do melhor resultado das sínteses para a transição considerada completa da fase sodalita para a cancrinita, foi realizado um experimento com vistas a determinar em que intervalo de tempo, mantidos os outros parâmetros (quantidades de caulim, Na₂CO₃, NaOH e água, além da temperatura) constantes no valor determinado pela melhor síntese, a estrutura cristalina da cancrinita começa a ser formada.

Para tanto, foram desenvolvidos nove experimentos de síntese, estudando os tempos de 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 min. Os materiais formados

passaram pelo mesmo procedimento pós-síntese, com filtração até pH entre 7 e 8 no líquido filtrado e secagem em estufa por 24 h. Após a secagem, as amostras foram desagregadas com grau e pistilo e enviadas para a análise em MEV no mesmo equipamento utilizado para a caracterização das amostras do planejamento de sínteses do item 4.2.

4.5 Testes de Precipitação com Cádmio

Cádmio (Cd), em solução, dependendo de suas concentrações, pode precipitar em determinado valor de pH. Se um experimento de adsorção de metais pesados prosseguir com pH que favorece a precipitação destes metais, o resultado pode ser “mascarado”, visto que, ao analisar a solução pós-adsorção, os teores dos metais podem estar abaixo do real valor da diferença entre a concentração inicial e o teor adsorvido destes pelo material, ou seja, o material poderia ser erroneamente classificado como material com propriedades de adsorção excelentes.

Baseado nisso, foi realizada a análise do diagrama de Pourbaix para o cádmio em solução aquosa no programa *HSC CHEMISTRY 11.0*, obtendo-se os diagramas expostos nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, para diferentes concentrações, nos quais foi possível observar, teoricamente, que o Cd^{2+} precipita como $\text{Cd}(\text{OH})_2$ em pH 8,46, 8,3 e 8,22 para concentrações de 50, 100 e 150 ppm.

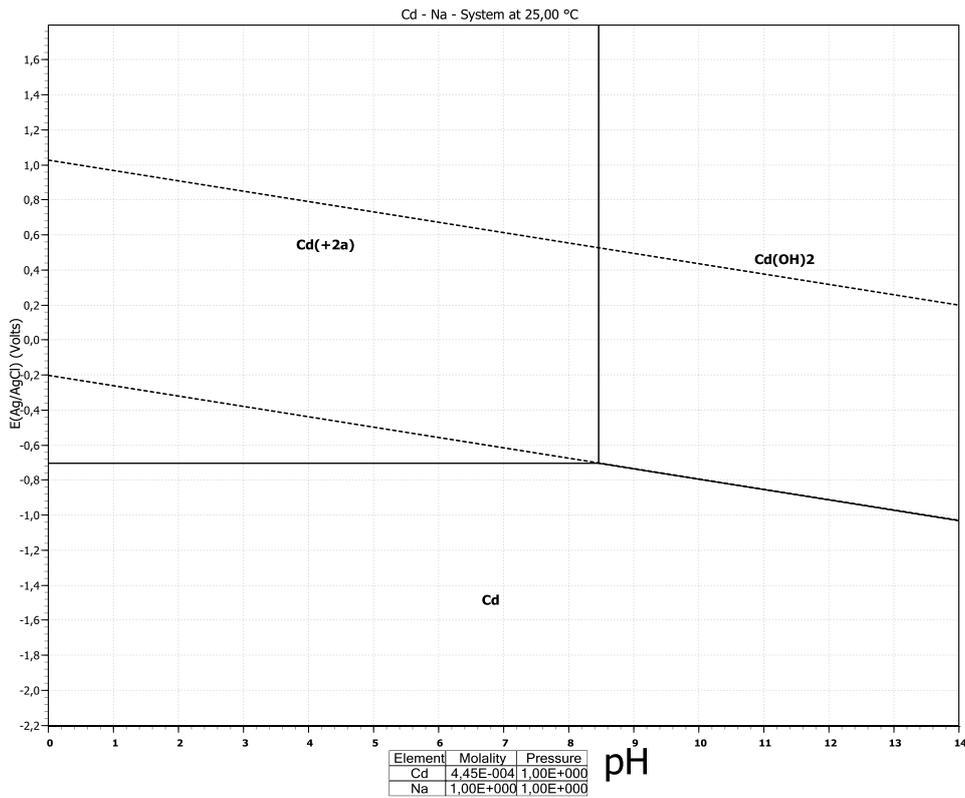


Figura 4.5 – Diagrama de Pourbaix de espécies de Cd em solução aquosa com concentração de 50ppm.

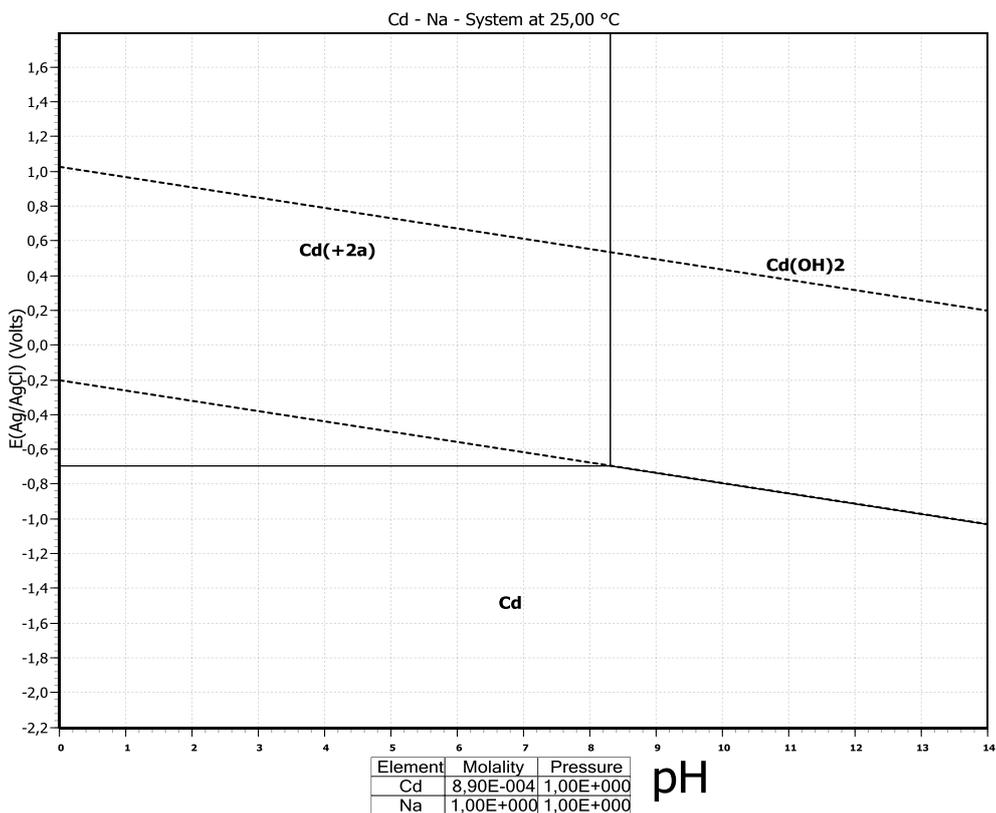


Figura 4.6–Diagrama de Pourbaix de espécies de Cd em solução aquosa com concentração de 100 ppm.

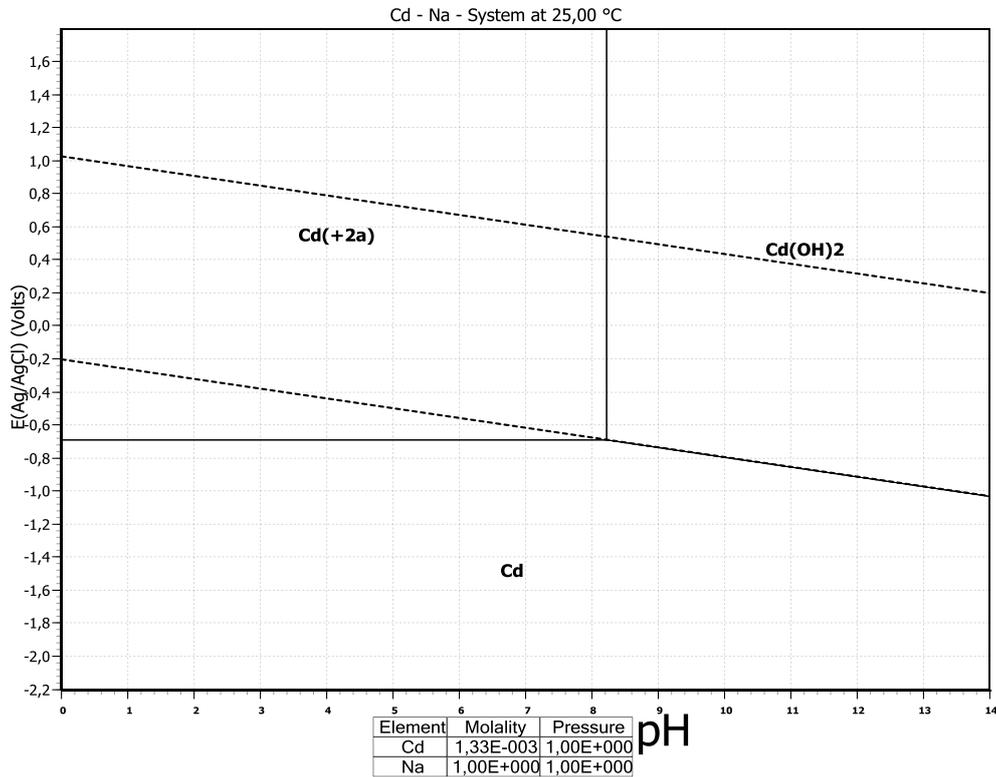


Figura 4.7 – Diagrama de Pourbaix do Cd em solução aquosa com concentração 150 ppm.

Na intenção de obter resultados práticos sobre o quanto de Cd precipita após determinado tempo de repouso, variando-se o pH, um planejamento de teste de precipitação para o elemento foi executado utilizando-se o software *Statistic 6.0*. O tempo de descanso antes da filtração e o pH foram as variáveis estudadas, mantendo-se a concentração do cátion constante em 50 ppm (mg.L^{-1}). Os valores para o tempo de descanso após ajuste do pH foram de 15, 30, 45, 60 e 1.440 min (24 h), enquanto os valores de pH estudados foram de 3, 5, 6, 7 e 9, totalizando 25 experimentos, Tabela 4.5.

A escolha da solução de 50 ppm se deve ao fato de que o pH de precipitação deduzido das soluções são muito próximos, então não haverá diferença significativa na interpretação dos resultados do teste de precipitação. Trabalhar com uma concentração considerada baixa também é positivo, pois caso haja contaminação do ambiente ou de

objetos por parte desta solução durante o experimento, mesmo sendo tomadas todas as providências de segurança de laboratório, a toxicidade é menor.

Tabela 4.5 – Planejamento de experimentos para o teste de precipitação variando-se o pH e o tempo de repouso.

Tempo de Repouso (min)	pH				
15	3	5	6	7	9
30	3	5	6	7	9
45	3	5	6	7	9
60	3	5	6	7	9
1.440	3	5	6	7	9

Para a realização dos testes, foram preparadas soluções de 50ppm de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) em balão volumétrico de 2 L, cujo volume foi dividido em 26 frascos de 50 mL, sendo um dos frascos representante do branco desta solução.

No teste de precipitação, cada frasco foi submetido à agitação em agitador magnético (a aproximadamente 100 rpm), que ocorreu simultaneamente à medida do pH por um eletrodo de pHmetro digital. A partir do pH original da solução, foi realizado o ajuste do pH com auxílio de soluções de NaOH e HCl, ambos 0,1 M.

Ao ser atingido o equilíbrio do pH especificado do experimento durante agitação da solução, esta foi deixada para descansar no tempo especificado do experimento. Ao final do tempo de descanso, a solução foi filtrada com funil e papel de filtro (80 g, 240 mm), sendo o filtrado recolhido no frasco e levado para análise por absorção atômica (AAS), no equipamento *Varian*, modelo 50B, com chama de acetileno, no Laboratório de Absorção Atômica da Coordenação de Análises Minerais (COAM) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC).

4.6 Ensaio Preliminares de Adsorção de Metais Pesados

A adsorção depende de diversos fatores, tais como a quantidade de adsorvente adicionado, o tempo de agitação, o tempo de dispersão das partículas por meio de ultrassom, o pH e a concentração do metal no efluente. Todos estes fatores podem afetar a quantidade de íons metálicos adsorvidos pelo material.

Desta forma, com o objetivo de avaliar quais as melhores condições para realização de um teste de adsorção variando-se somente a concentração do metal no efluente para obtenção da curva de adsorção, foi realizado um teste preliminar. Para tal, foi desenvolvido um planejamento experimental, baseado nos estudos de SIMÕES (2017), no qual foram definidas as variáveis e os limites a serem analisados durante os ensaios.

4.6.1 Planejamento Experimental

Os parâmetros analisados foram o tempo de agitação e a concentração do efluente sintético, mantendo-se constantes a massa de zeólita (0,5 g), o volume das soluções (40 mL), o pH, o tempo de dispersão de partículas no ultrassom (3 min), o tempo de centrifugação após o teste (10 min) e a velocidade de centrifugação (5000 rpm). Avaliou-se a relação entre a concentração do efluente e a quantidade de íons metálicos adsorvidos, variando-se o tempo de agitação, sendo investigados os melhores modelos aos quais os dados experimentais se ajustam.

Para tanto, foi utilizado o planejamento experimental 2^2 com três réplicas no ponto central para o Cd, Tabela 4.6, cujos valores máximos e mínimos das variáveis estudadas foram estabelecidos, a fim de determinar a melhor condição estudada. Os testes foram realizados para as amostras representativas da sodalita e da cancrinita.

Foram estudadas duas concentrações de efluente de cádmio. 50 e 150 ppm, com uma réplica no ponto central, de 100 ppm. Estes efluentes sintéticos foram preparados a partir de nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), em balões volumétricos de 500 mL. Os tempos de agitação (ou de contato entre efluente e a zeólita em regime de agitação) foram de 30 e 60 min, baseado nos resultados de SIMÕES (2017), com três réplicas no ponto central de 45 min.

Tabela 4.6– Planejamento experimental dos testes preliminares de adsorção de cádmio (Cd).

Amostra	Concentração de Cd (ppm)	Tempo de Agitação (min)
1	50	30
2	150	30
3	50	60
4	150	60
5	100	45
6	100	45
7	100	45

4.6.2 Metodologia dos Testes de Adsorção

Para a realização deste teste, em cada experimento foram transferidos 40 mL das respectivas soluções do planejamento para béqueres contendo 0,5 g de material zeolítico, com o objetivo de ajustar o pH das soluções de acordo com o que foi determinado após testes de precipitação, com o auxílio de soluções de NaOH e HCl, ambas 0,1 M.

O pHmetro foi calibrado com padrões de pH 4, 7 e 10. Após o ajuste, as soluções com o material zeolítico foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL e submetidas à ultrassom para obter maior dispersão das partículas do sólido na solução.

Os tubos foram dispostos horizontalmente em mesa agitadora orbital com rotação de 240 rpm. Após o tempo de agitação, os tubos foram levados para centrifugação a 5000 rpm. O sobrenadante foi separado por filtração e levado para análise por absorção atômica (AAS) para quantificação dos íons Cd²⁺ no mesmo equipamento referido no

item 4.5, no laboratório da COAM, no CETEM. O decantado foi enviado para mapeamento de Cd por MEV e EDS, realizados também no CETEM.

Após a quantificação da concentração de cádmionas soluções antes e depois do processo de adsorção, foi possível calcular o percentual de remoção do metal, denotado pela Equação 4.7.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \text{ (Eq. 4.7)}$$

Onde C_0 é a concentração do Cd antes da adsorção e C_e a concentração de equilíbrio após o processo de adsorção. Com os valores de percentual de remoção, é possível afirmar se o material é um bom adsorvente ou não, ou seja, quanto mais próximo de 100%, melhor é a propriedade adsorvedora do material.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese de zeólitas e a sua cristalização dependem do pH do meio reacional, que deve variar entre 8 e 13. Por esse motivo, reagentes alcalinos são os componentes ideais para proporcionar esses valores de pH. A alcalinidade favorece a solubilização dos aluminossilicatos amorfos, o que os torna mais reativos (MIGNONI, 2011).

O NaOH foi escolhido de modo a simular as condições reacionais do processo Bayer, visto que essas fases zeolíticas são formadas durante a etapa de digestão da bauxita neste processo. O Na_2CO_3 , também utilizado no processo Bayer, foi utilizado como matriz para a formação das cavidades presentes nas zeólitas (SANTOS et al., 2012).

O caulim da região Borborema-Seridó, por ser essencialmente caulínítico e de composição química de Si e Al nos valores de 45,9 e 39,2%, respectivamente, (SILVA et al., 2009), se mostrou ideal como estrutura primária de formação das zeólitas, já que se aproxima da composição química teórica da caulinita (46,54 e 39,50%), que no processo Bayer é matéria-prima na formação dessas fases. É importante ressaltar que produzir zeólita por meio deste material seria vantajoso, uma vez que é mais uma

possibilidade de aplicação deste caulim, que por ser primário é utilizado para fins menos nobres como carga para papel, cerâmicas, refratários e cimento (SILVA *et al.* 2009).

Dado que a caulinita tem sua estrutura cristalina rompida com temperaturas entre 500 e 600°C (ARAÚJO, 2012), as temperaturas de calcinação estudadas (700 e 900 °C) tiveram o intuito primário de garantir que todo material exposto a estas condições estivesse na forma amorfa, enquanto que, como intuito secundário o estudo da diferença de disponibilidade dos sítios de alumínio e silício frente à diferença de temperaturas de calcinação, o que possibilita um maior rendimento da reação com os reagentes no processo de síntese, além de ser útil no rompimento de estruturas cristalinas de impurezas, tais quais se pode citar a muscovita e o quartzo.

A transformação hidrotermal da metacaulinita em sodalita e em cancrinita, de acordo com a proposta desse trabalho, revela uma sequência similar de reações proposta por BARNES *et al.* (1999). A síntese, partindo de um material amorfo (fases de aluminossilicatos dissolvidos), procede com a formação da zeólita LTA (ou A) como a primeira e metaestável fase formada, seguida pela formação da sodalita.

De acordo com BARNES *et al.* (1999), a transição da fase sodalita para a cancrinita envolve algumas etapas. Ocorre, primeiramente, a dissolução da sodalita, que tem como resultado a supersaturação da cancrinita no meio. Com o aumento do número de partículas de cancrinita, ocorre a nucleação e, conseqüentemente, o crescimento dos núcleos desta fase (aglomeração). Esta última etapa ocorre simultaneamente à dissolução da sodalita até que toda esta seja transformada em cancrinita.

5.1 Difração de Raios X (DRX)

Os parâmetros considerados mais importantes para a determinação dos melhores resultados do DRX foram a existência de picos relacionados às estruturas cristalinas dos produtos desejados e a ausência ou menor quantidade possível de picos característicos de impurezas do processo.

Os difratogramas das sínteses com caulim calcinado a 700°C, por 30, 270 e 150 min, segundo planejamento experimental (Tabelas 4.1 e 4.2) podem ser observados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente.

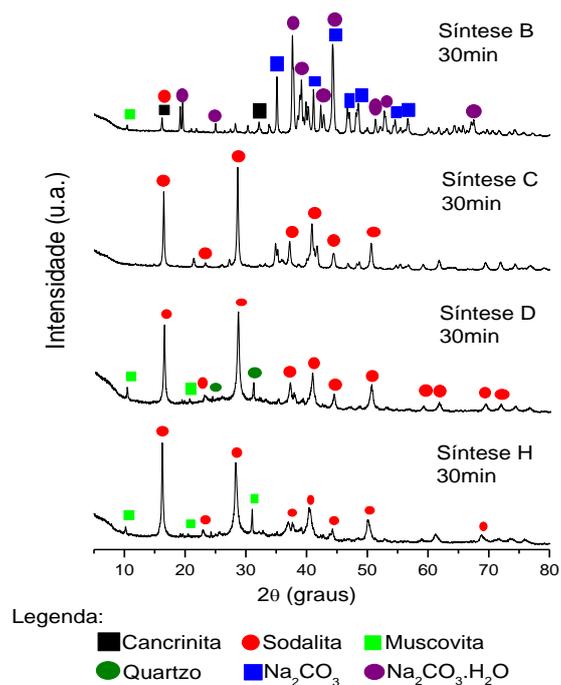


Figura 5.1 – Difratomogramas de raios X, radiação Co α , das sínteses por 30 minutos com o caulim calcinado a 700°C.

De acordo com a análise dos difratogramas da Figura 5.1, o melhor resultado foi encontrado na síntese C, cujos picos denotados são característicos da zeólita sodalita, além de não conter picos representantes de impurezas, caracterizando um produto puro. O mesmo pode ser observado para a síntese F, Figura 5.2, também para a sodalita.

Ao comparar as duas sínteses, é possível perceber que ambas foram realizadas com a proporção 1:1 entre a quantidade de caulim e de NaOH (5,0 g de cada para a C e 0,1 g de cada para a F), relação inversa entre tempo de síntese e a concentração de NaOH (30 min e 5 g de NaOH em 5mL de H₂O para a C e 270 min e 0,1 g de NaOH em 15 mL de H₂O para F), bem como a temperatura no valor máximo do planejamento (230 °C).

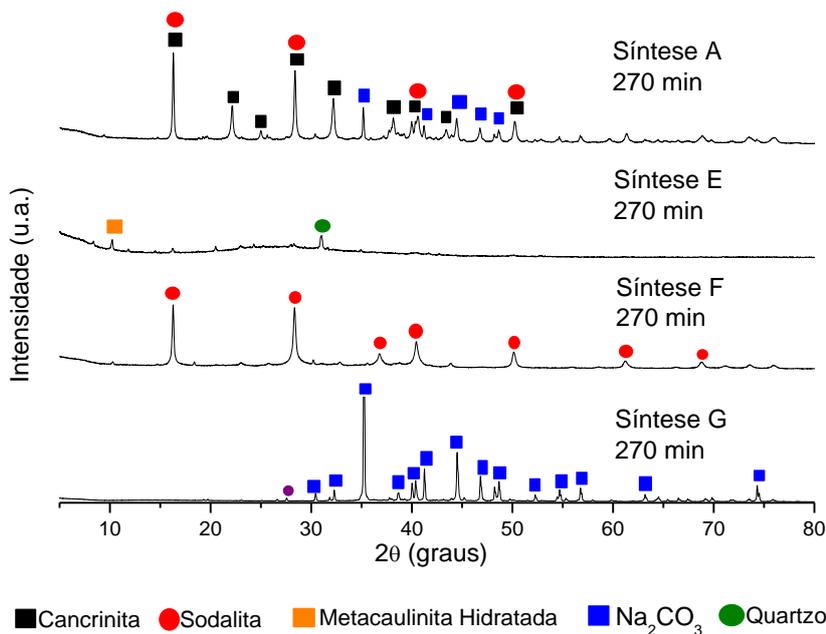


Figura 5.2 – Difratoogramas de raios X, radiação $\text{Co } \alpha$, das sínteses por 270 minutos com o caulim calcinado a 700°C .

Na Figura 5.2, a síntese A denotou bons resultados para formação da fase cancrinita, pelo mesmo motivo da síntese PC, Figura 5.3, com picos característicos das respectivas fases zeolíticas, alguns destes sobrepostos à sodalita pelo fato de uma ser formada após a outra durante a síntese. No entanto, na síntese A é possível observar picos relacionados ao reagente Na_2CO_3 , o que significa que a calcinação não tornou os sítios de Al e Si disponíveis suficientemente para que todo o carbonato reagisse, enquanto que na síntese PC nota-se a ocorrência de um pico característico da muscovita, impureza que não teve sua estrutura cristalina rompida (PASSOS *et al.*, 2017).

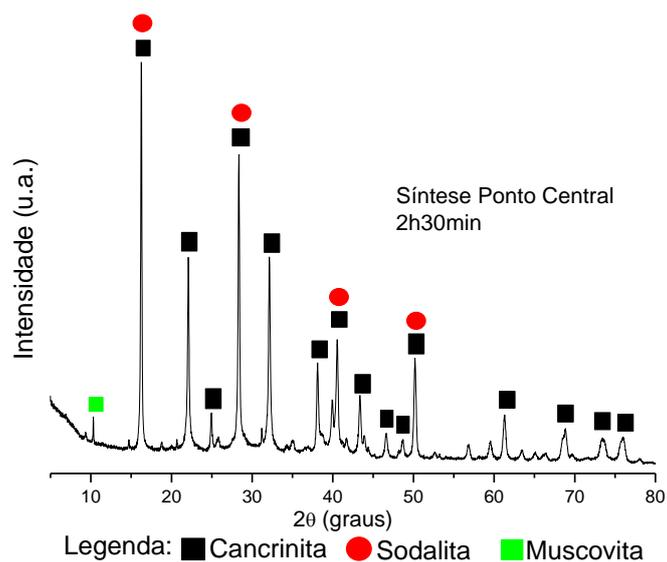


Figura 5.3 – Difratomogramas de raios X, radiação $\text{Co } \alpha$, da síntese do Ponto Central do caulim calcinado a 700°C .

Comparando-se as duas sínteses, a proporção 1:1 entre caulim e NaOH continua sendo de grande importância para a formação da cancrinita (5 g de cada para A e 2,5 g de cada para PC). Além deste fator, maiores concentrações de NaOH (5 g do caulim e de NaOH para 15 mL de água em A e 2,5 g de caulim e NaOH para 10 mL de água em PC) e maiores tempos de síntese (270 min para A e 150 min para PC) favorecem a formação desta fase zeolítica.

Os difratogramas dos experimentos com caulim calcinado a 900°C , Figuras 5.4 (A) e (B) e 5.5, denotaram resultados semelhantes aos apresentados com o caulim calcinado a 700°C . As sínteses C e F mantiveram-se como as ideais para formação da fase sodalita enquanto A e PC para formação da cancrinita, ainda com um indicativo de mistura entre elas.

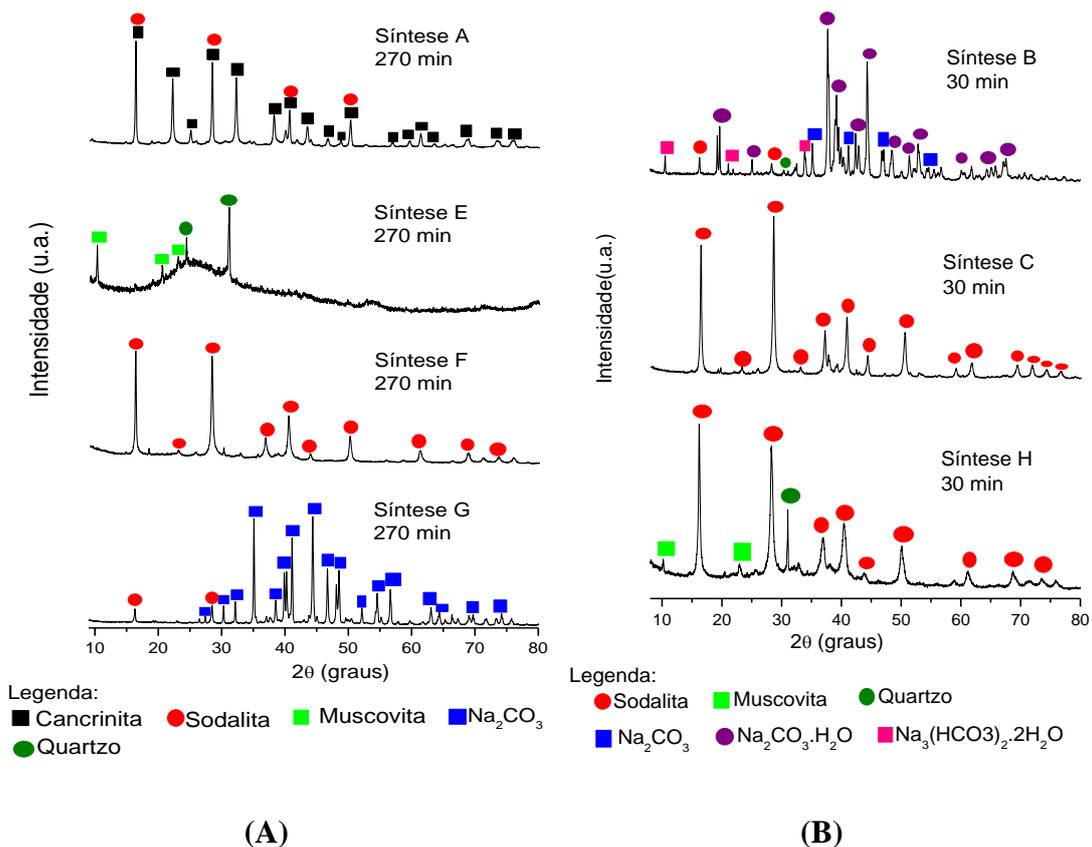


Figura 5.4 – Difratoogramas de raios X, Co $\kappa\alpha$, das sínteses, em (A) por 270 min e, em, (B) por 30 min, a partir do caulim calcinado a 900°C.

No entanto, ao comparar os melhores resultados com o caulim calcinado a 700 e a 900 °C para a cancrinita, percebe-se a ausência de picos relacionados aos reagentes (síntese A, Figura 5.4 (A)) e às impurezas (síntese PC, Figura 5.5) nos de maior temperatura de calcinação, ou seja, a maior temperatura de calcinação favoreceu tanto a maior disponibilidade dos sítios de Al e Si quanto o rompimento da estrutura cristalina das impurezas.

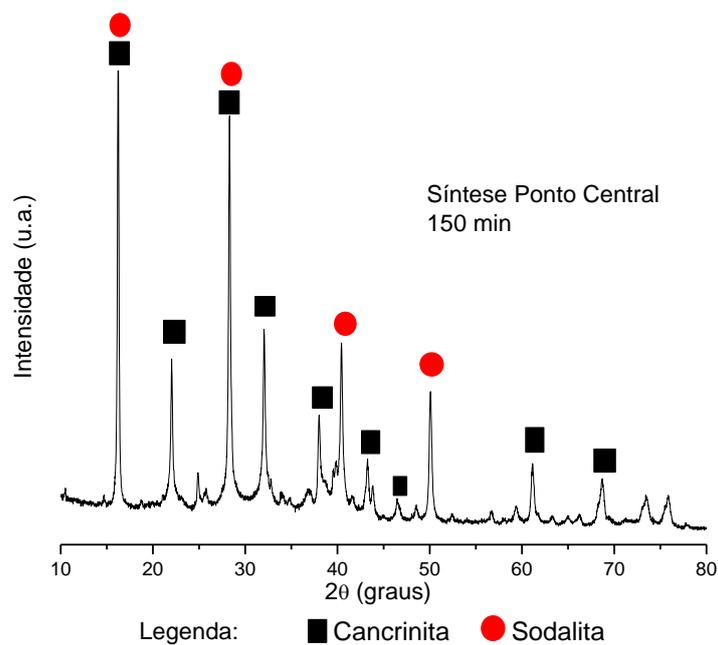


Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X, Co α , da síntese PC a partir do caulim calcinado a 900°C.

5.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (IV)

Os espectros de IV das amostras representativas da sodalita e da cancrinita, Figuras 5.6 e 5.7, corroboram com os resultados do DRX. Ao compararmos os espectros dos caulins calcinados a 700 e a 900°C com as suas respectivas melhores sínteses, de acordo com os DRXs, nota-se o aparecimento de bandas de estiramento Al-O-Si, Al-O e Si-O características da sodalita em 980, 735, 710 e 665 cm^{-1} , nos espectros da síntese C.

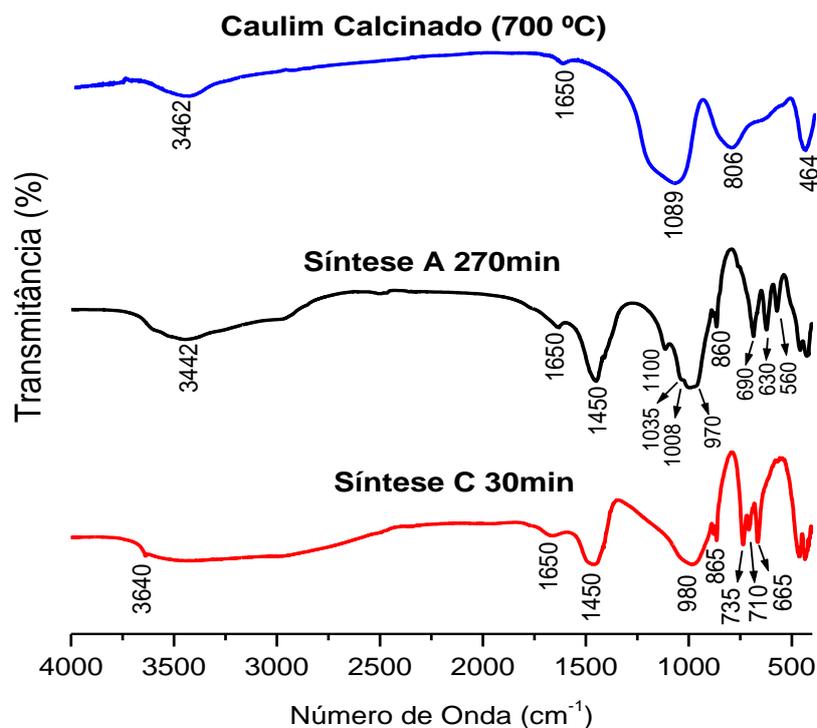


Figura 5.6 – Espectros no infravermelho do caulim calcinado a 700 °C e suas respectivas melhores sínteses.

As bandas da cancrinita estão contidas em 1.100, 1.035, 1.008, 970, 690, 630 e 560 cm^{-1} , relacionados a estiramentos das ligações Al-O-Si, Si-O e Al-O característicos desta zeólita, no espectro da síntese A (MAREL AND BEUTELSPACHER, 1976; SANTOS *et al.*, 2012; REYS *et al.*, 2013; GRADER e BUHL, 2013).

Verifica-se a ocorrência de bandas características dos grupos OH, entre 3.600 e 3.400 cm^{-1} , moléculas de H_2O em 1.650 cm^{-1} e íons CO_3^{2-} (1.450 cm^{-1}) nas zeólitas sintetizadas com o caulim tratado termicamente nas duas temperaturas de estudo (700 e 900 °C).

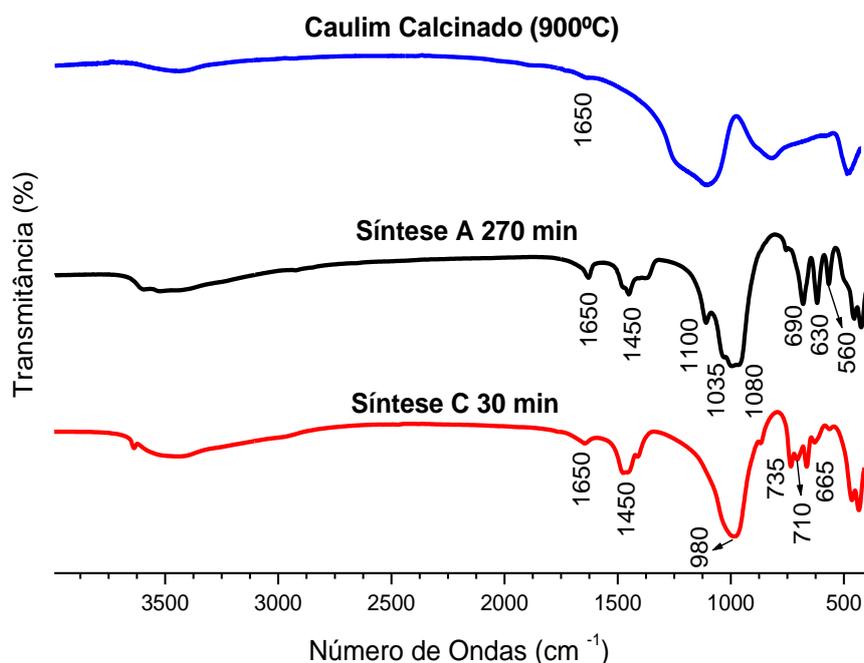


Figura 5.7 – Espectros no infravermelho do caulim calcinado a 900 °C e suas respectivas melhores sínteses.

5.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foram obtidos espectros de ^{29}Si e de ^{27}Al das sínteses C, F, PC e A com o caulim calcinado a 900°C, uma vez que representam os melhores resultados apontados pela técnica de DRX. A RMN foi utilizada como técnica complementar com o intuito de investigar qual dentre as sínteses A e PC é a que indica a transição completa da fase sodalita para a cancrinita, bem como de confirmar por meio dos picos de deslocamento químico obtidos nos espectros a existência destas fases nas amostras.

Os deslocamentos químicos, para a síntese C, observados em -86,43 e 60,97 ppm para os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al , Figuras 5.8 (A) e (B) respectivamente, podem ser atribuídos à fase sodalita (REYS *et al.*, 2013).

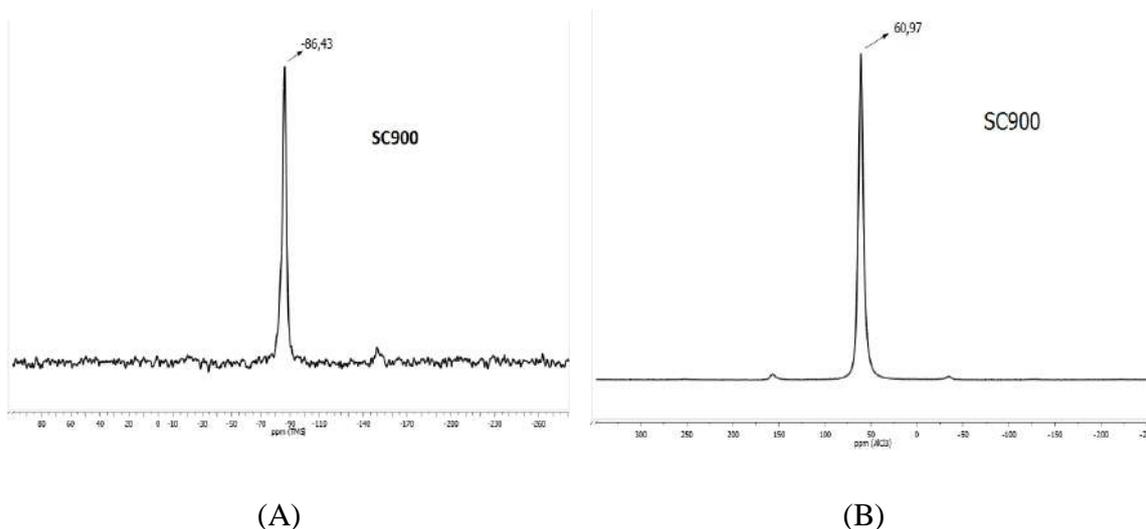


Figura 5.8 – Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese C com caulim calcinado a 900 °C.

Para a síntese F, os picos referentes à sodalita também podem ser observados nos deslocamentos em -86,77 e 61,10 ppm para ^{29}Si e ^{27}Al , Figuras 5.9 (A) e (B), respectivamente (REYES *et al.*, 2013).

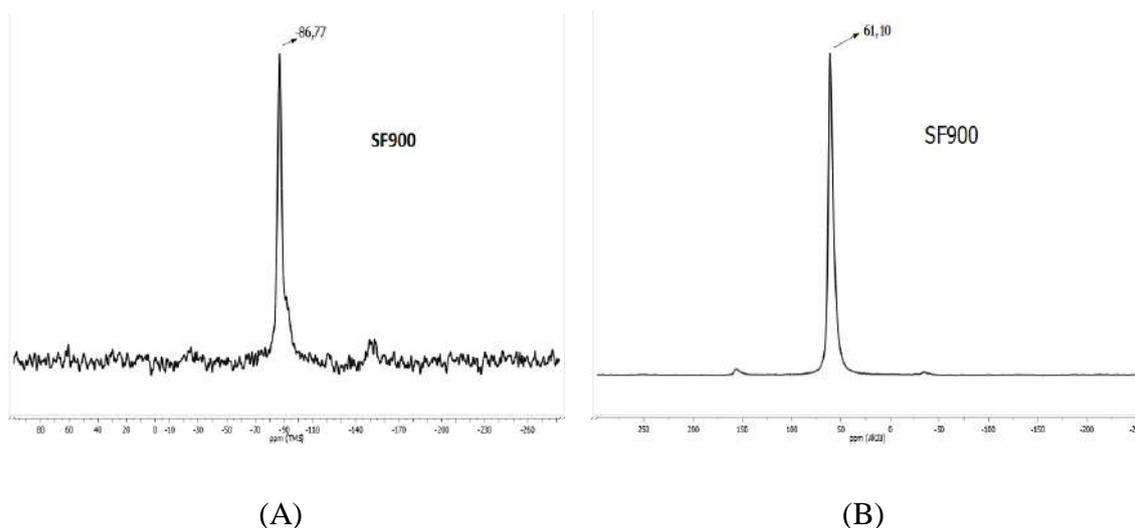


Figura 5.9 – Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese F com caulim calcinado a 900 °C.

No caso da síntese A, Figuras 5.10 (A) e (B), os deslocamentos químicos para os espectros de ^{29}Si e ^{27}Al são -87,30 e 59,23 ppm, respectivamente. Estes deslocamentos

são característicos somente da cancrinita, o que indica que há a possibilidade de uma transição entre as fases sodalita e cancrinita (REYES *et al.*, 2013).

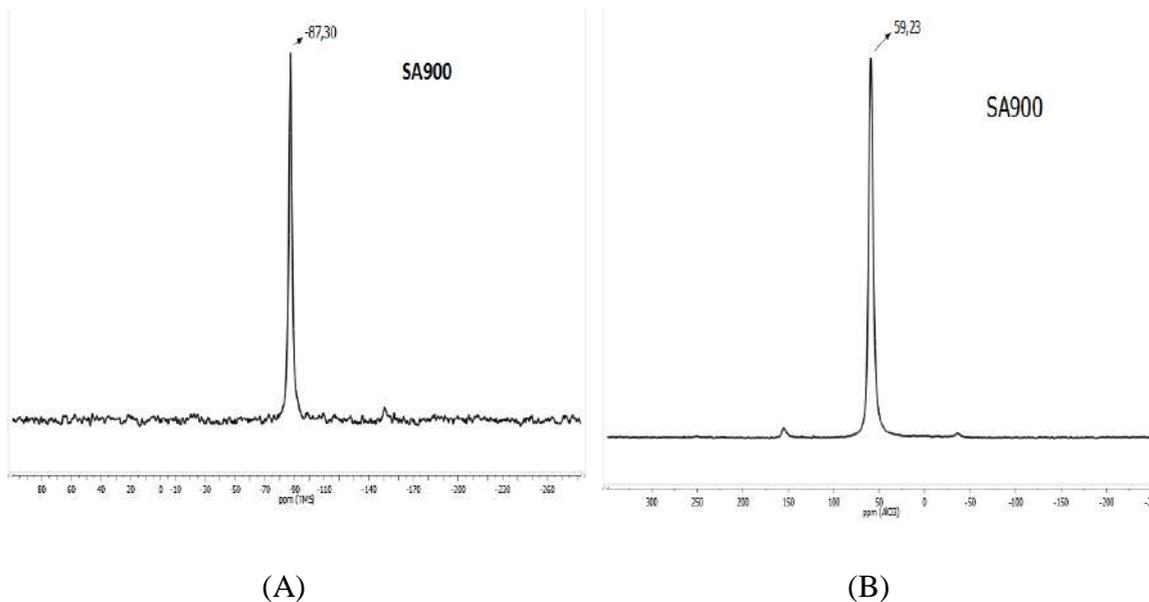


Figura 5.10 – Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da Síntese A com caulim calcinado a 900 °C.

O mesmo não se verifica na síntese do Ponto Central, Figuras 5.11 (A) e (B), que no espectro do ^{29}Si teve dois picos de deslocamento químico quase sobrepostos em -83,61 e -86,77 ppm, além de um pico em 62,79 ppm no espectro do ^{27}Al . Esses deslocamentos químicos podem ser atribuídos a ambientes contendo sodalita e cancrinita e a presença dos dois deslocamentos de Si indica ordenação imperfeita em sítios tetraédricos entre Al e Si (BARNES *et al.* 1999). Estes fatos, unidos ao aumento no deslocamento de Al, indicam mistura entre as fases (REYES *et al.*, 2013).

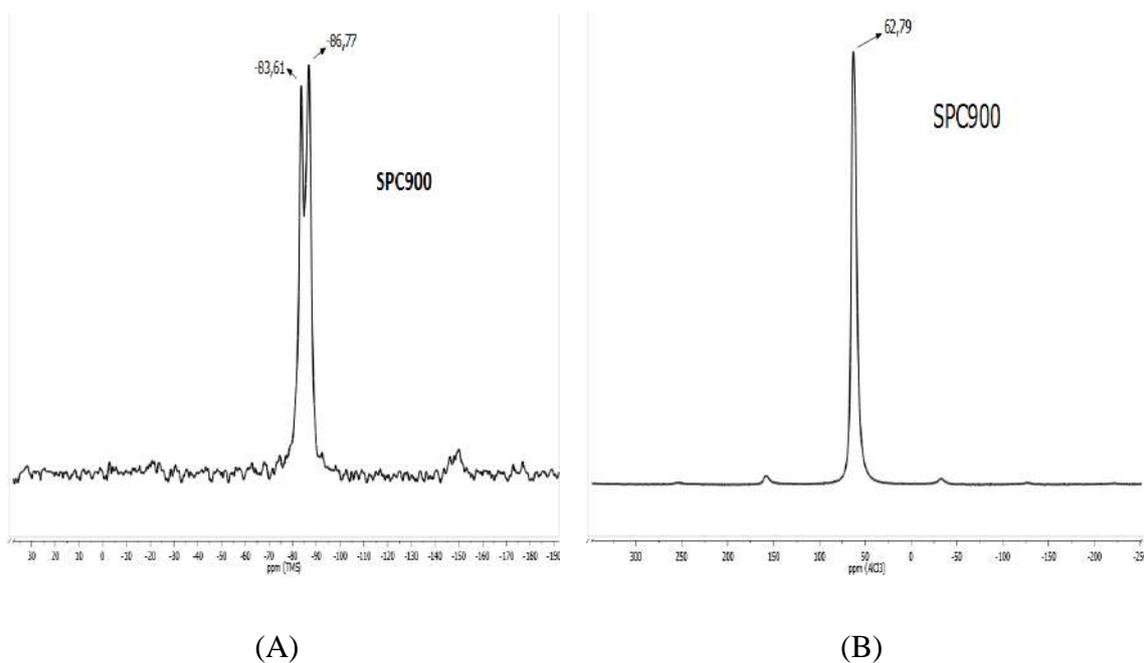


Figura 5.11 – Espectros de ^{29}Si (A) e ^{27}Al (B) da síntese F com caulim calcinado a 900 °C.

5.4 Microscopia Eletrônica Vibracional (MEV)

A MEV foi útil no que se refere à análise visual da estrutura cristalina das amostras. De acordo com essa técnica, a fase sodalita, cuja estrutura é cúbica, se identifica por formas arredondadas características de aglomerados de policristais, que crescem e se aglomeram como "novelos de lã" (SANTOS *et al.*, 2012), representada pela síntese C, Figura 5.12.

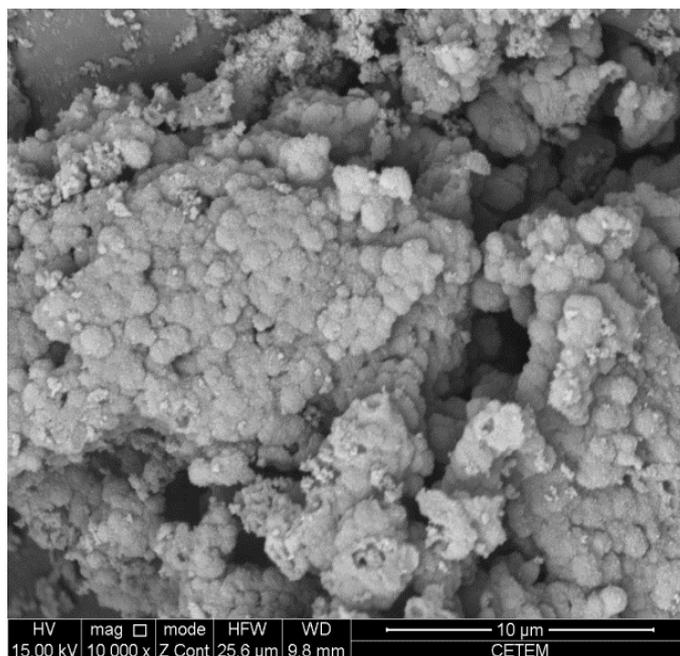


Figura 5.12 – Imagens obtidas por meio da MEV da síntese C com caulim calcinado a 900 °C.

A fase cancrinita, de estrutura hexagonal, é identificada pela forma de um bastão, representada pela síntese A, Figura 5.13.

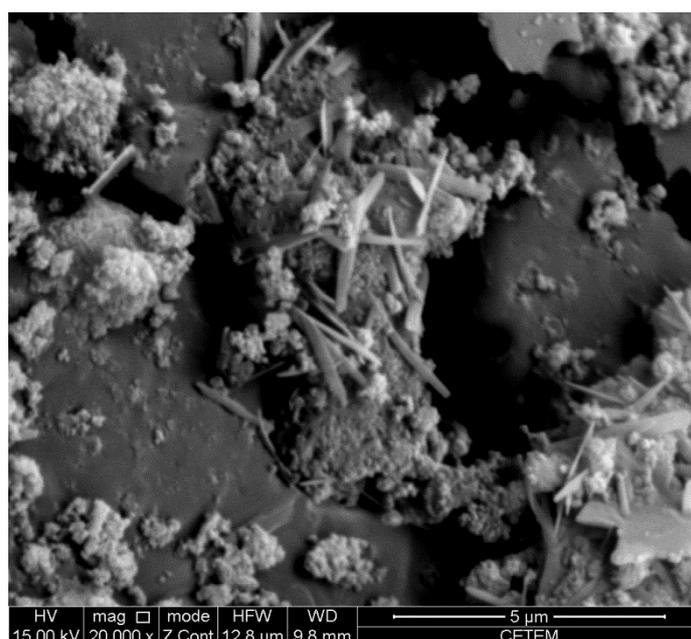


Figura 5.13 – Imagem obtida por meio de MEV da síntese A com caulim calcinado a 900 °C.

5.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A FRX foi empregada com o intuito de caracterizar a composição química dos materiais zeolíticos, confirmando a razão Si:Al das zeólitas produzidas, que deve estar de acordo com a razão encontrada no caulim utilizado (desconsiderando as impurezas), e verificando a entrada do sódio na composição química após a síntese pelos teores dos óxidos formados por estes elementos na análise, isto é, Na_2O , SiO_2 e Al_2O_3 . Os resultados para as amostras de sodalita e cancrinita, representadas pelas sínteses C e A, respectivamente, são expostos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Teores dos elementos principais das estruturas zeolíticas nas amostras representativas da sodalita e da cancrinita produzidas.

Elementos	Teores das Amostras (%)		
	Sodalita	Cancrinita	Caulim (com impurezas)
Na_2O	38,5	42,8	-
SiO_2	27,9	25,1	45,9
Al_2O_3	33,6	32,1	39,2

Por meio da análise da Tabela 5.1, a razão Si:Al da sodalita e da cancrinita foram calculadas próximas a 0,83 e 0,78, o que confirma a razão Si:Al de valor aproximadamente igual a 1, considerado o erro do equipamento e as possíveis impurezas remanescentes que contenham Al e Si. Estes valores corroboram com a análise de DRX para a formação da sodalita e da cancrinita, ambas as estruturas de razão Si:Al iguais a 1, quando perfeitamente puras.

Comparadas ao caulim utilizado, da região Borborema-Seridó (RN/PB), de razão Si:Al de 1,17, a diferença das razões deve-se, principalmente, ao elevado teor de impurezas no caulim, como a muscovita, o quartzo e os feldspatos, características de caulim primário. Como o quartzo é um mineral abundante no solo brasileiro, a

quantidade deste mineral no caulim aumenta a porcentagem de sílica na amostra, aumentando, então, a razão Si:Al.

Além disso, é possível verificar a entrada do sódio, por meio da síntese, formando as fases zeolíticas, cujos teores de sódio foram de 38,5 e 42,8% para a amostra representativa da sodalita e da cancrinita, respectivamente. Também nota-se a semelhança dos teores de Si, de 27,9 e 25,1%, e de Al, 33,6 e 32,1%, respectivamente, o que corrobora com as análises de DRX para identificação destas fases, uma vez que ambas possuem o mesmo número de elementos Na, Al e Si em suas fórmulas moleculares.

5.6 Estudo Termodinâmico

Com o intuito de avaliar a estabilidade dessas fases zeolíticas em função da temperatura, um estudo da termodinâmica da reação de formação das fases foi realizado por meio de uma metodologia desenvolvida por Nascimento (2004), para estudos termodinâmicos de espécies minerais em fase aquosa, de maneira que sejam obtidos os cálculos das energias livres em diversas temperaturas.

A equação proposta para o cálculo das entalpias de formação das espécies (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), Equação 4.2 (item 4.3.7), permitiu o cálculo estimado de β_1 , igual a 0,99915 (Anexo 1), calculado no software *Statistic 6.0*. Por conseguinte, obteve-se o valor estimado pelo modelo para a entalpia de formação das fases, que foi de $-15.043,64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Anexo 2).

A estimativa dos valores de entropia padrão molar (S°) foi calculada, também no software *Statistic 6.0*, por meio de uma regressão linear simples, considerando apenas os coeficientes estequiométricos de cada espécie química (Equação 4.3, item 4.3.7). Os melhores resultados foram alcançados com coeficiente de correlação de 0,99757. O valor de S° estimado pelo modelo foi $0,82505 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Anexo 2) para as fases zeolíticas.

Obtidos os valores de ΔH_f° estimado pelo modelo desenvolvido e de S° calculado pela regressão linear, foi possível calcular os valores de energias padrão de

Gibbs de reação (ΔG_r^0) das espécies, por meio da equação de estado descrita na Equação 4.4 (item 4.3.7) variando-se os valores de temperatura.

Os valores de ΔG_r^0 foram estimados com auxílio do programa *HSC CHEMISTRY 11.0*, com o uso dos valores de ΔH_f^0 e S^0 das espécies requeridas inseridas no banco de dados do programa.

Desse modo, pode-se inferir que, termodinamicamente, é possível formar a sodalita e a cancrinita, visto que a formação das fases é favorecida pelo aumento de temperatura, Figura 5.14 (Dados no Anexo 3), conseqüentemente, estas fases são estáveis tanto em temperatura ambiente quanto a temperaturas mais elevadas, como a 230°C.

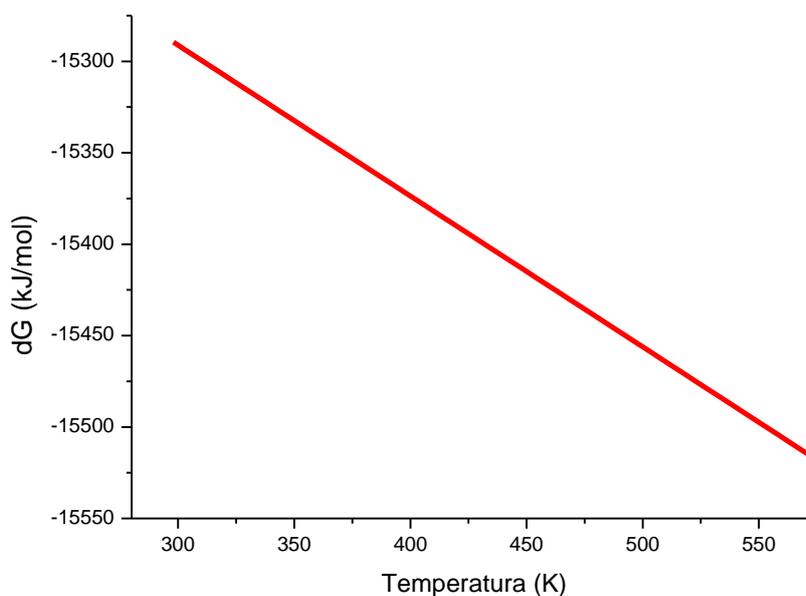
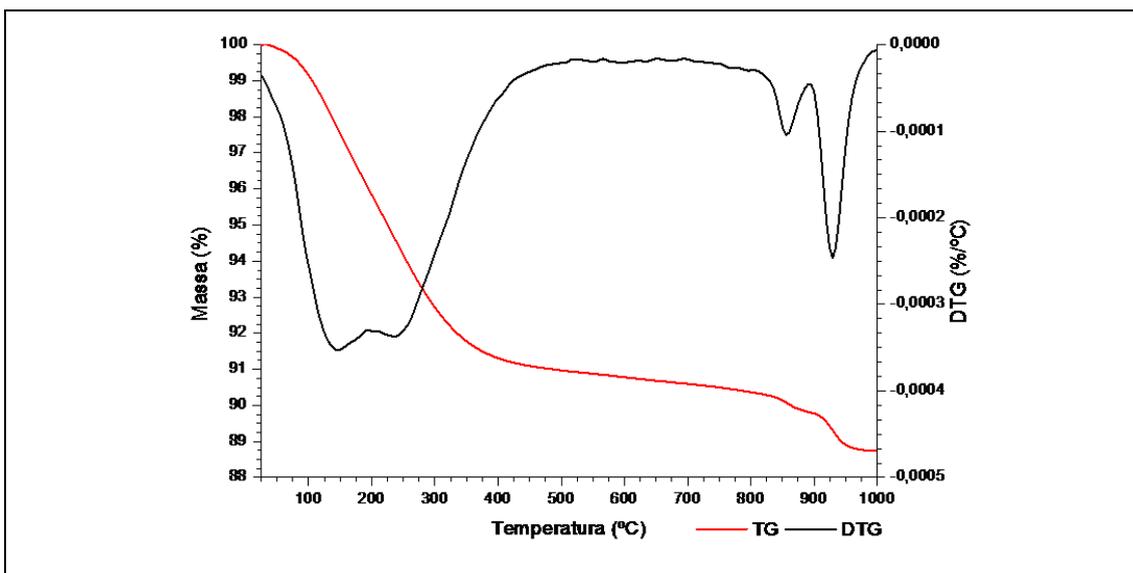


Figura 5.14 – ΔG_r^0 na faixa de temperaturas entre 25 e 230 °C para as fases sodalita e cancrinita.

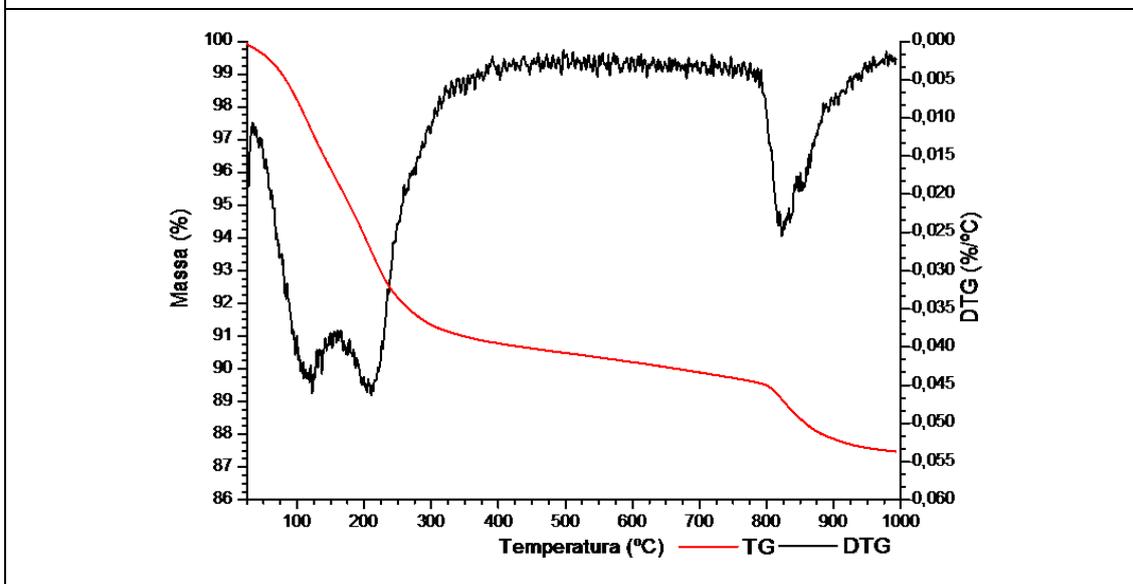
Todas as estimativas obtidas no software *Statistic 6.0* para a entalpia de formação e entropia padrão molar, para as quais foram alcançados os melhores coeficientes de correlação para os modelos propostos, bem como os cálculos para os compostos das Tabelas 4.3 e 4.4 e as energias padrão de reação (ΔG_r^0) de algumas espécies cujos valores são conhecidos podem ser visualizados no Anexo 1.

5.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O comportamento térmico das zeólitas sintetizadas foi investigado de modo a confirmar com exatidão a estabilidade térmica das fases diante da variação da temperatura, visto que o estudo termodinâmico é uma estimativa dessa estabilidade. As Figuras 5.15 (A) e (B) indicam as curvas TG/DTG para as sínteses C e A, representativas da sodalita e da cancrinita, respectivamente.



(A)



(B)

Figura 5.15 – Curvas termogravimétricas (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) da sodalita (A) e da cancrinita (B), representados pelas sínteses C e A, respectivamente, com caulim calcinado a 900 °C.

Ao analisar as curvas de TG/DTG das sínteses, observam-se dois eventos entre 50 e 300°C, relacionados à perda de água superficial e água zeolítica (dentro dos poros), enquanto que os eventos entre 800 e 1.000°C estão relacionados à descarbonatação das estruturas (REYES *et al.*, 2013).

Sendo assim, os resultados da análise térmica corroboram com o estudo termodinâmico, uma vez que as fases formadas não sofreram desestruturação em uma espécie amorfa e, portanto, podem ser classificadas como estáveis na faixa de temperatura abordada na TG/DTG.

A desestruturação do material zeolítico seria representada pela perda da água estrutural, ou seja, pela desidroxilação, o que implicaria num evento exotérmico, visto que os rompimentos das ligações são caracterizados por liberação imediata de energia. Este evento ocorre, por exemplo, na caulinita, que perde a água estrutural na faixa de temperatura entre 450 e 550 °C (ARAÚJO, 2012).

5.8 Medidas de Carga Superficial: potencial Zeta

A carga superficial de um material pode ser obtida por meio do potencial Zeta, que mede a variação do potencial (eV) frente à variação de pH. Tais medidas foram realizadas com a sodalita (amostra da síntese C) e a cancrinita (amostra da síntese A) provenientes das reações com caulim calcinado a 900°C. Este experimento foi realizado para entender o comportamento dessas fases frente à variação do pH, de maneira que os resultados auxiliem no planejamento dos processos de adsorção de metais pesados por essas fases sintetizadas.

De acordo com a Figura 5.16, que demonstra os valores de carga superficial das amostras de sodalita e cancrinita, pode-se observar que ambas são caracterizadas por carga positiva em pH predominantemente ácido (abaixo de 6) e carga negativa em pH

predominantemente básico (acima de 6), ou seja, seus potenciais isoeletrônicos se encontram em pH em torno de 6,0.

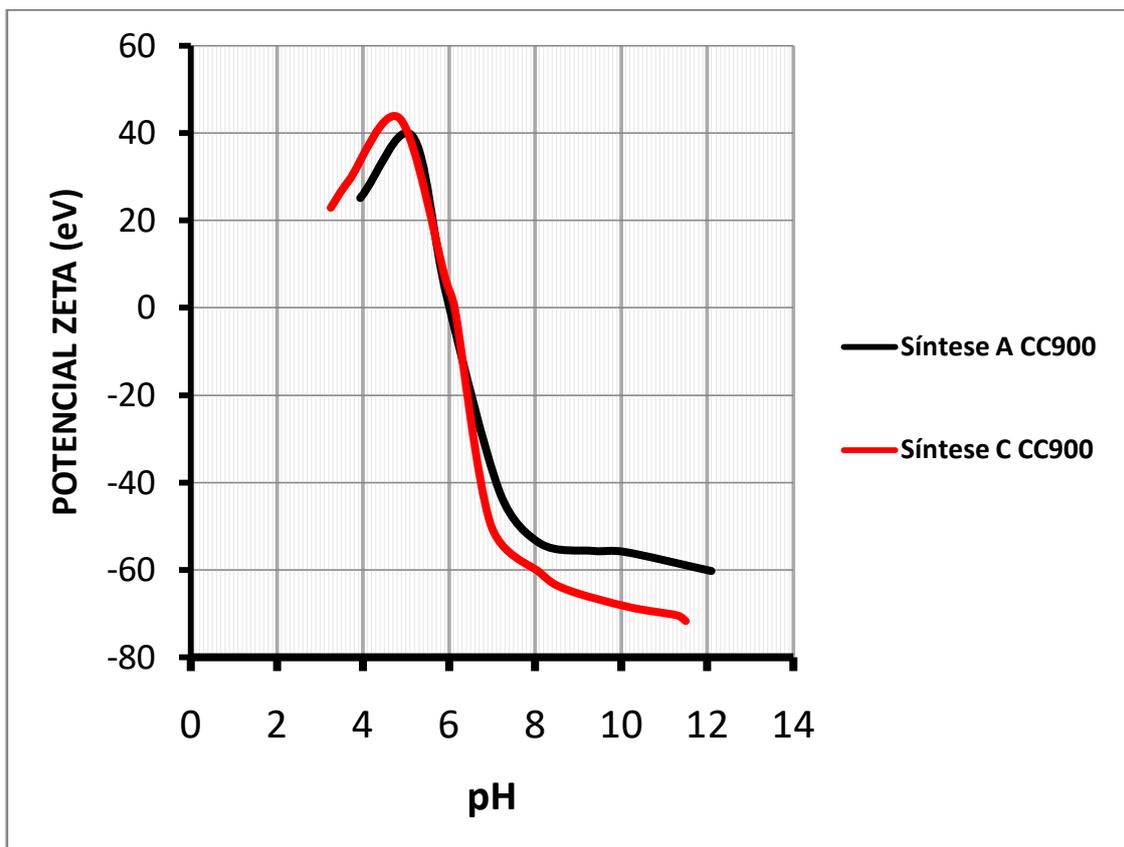
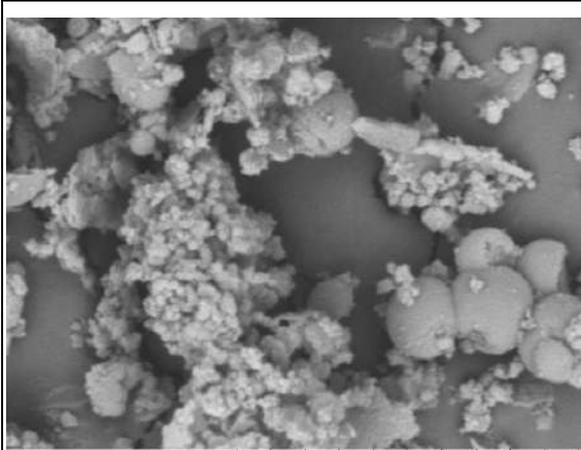


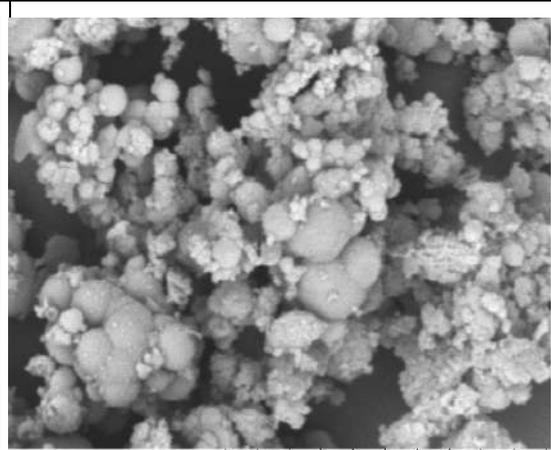
Figura 5.16 – Potencial Zeta das fases zeolíticas com caulim calcinado a 900°C.

5.9 Análise da Transição entre as Fases Sodalita e Cancrinita

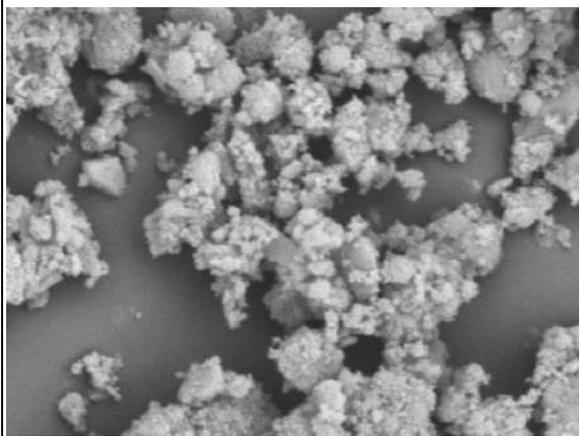
Segundo os resultados de DRX e RMN, a melhor síntese para transição da fase sodalita para a cancrinita foi a síntese A. Com o intuito de confirmar a possibilidade desse fenômeno, as sínteses baseadas nas condições da síntese A com tempos variando de 30 em 30 min até o valor máximo de tempo do planejamento (270 min) foram enviadas para a MEV, após filtragem, lavagem e secagem, cujas imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 5.17 de (A) a (I).



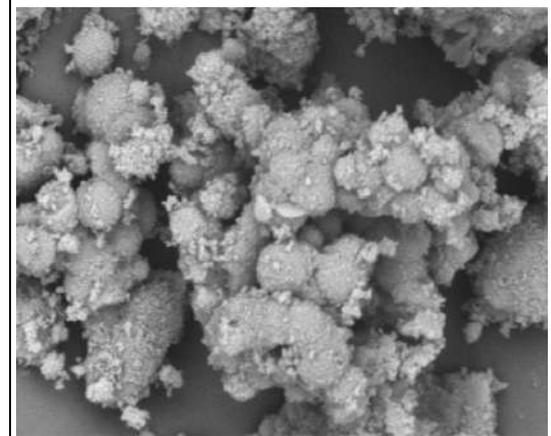
(A) 30 min



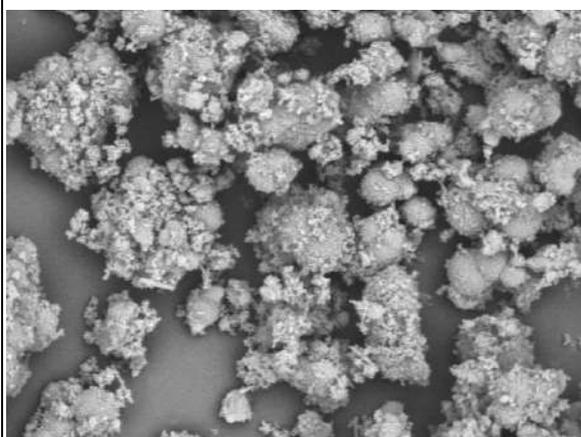
(B) 60 min



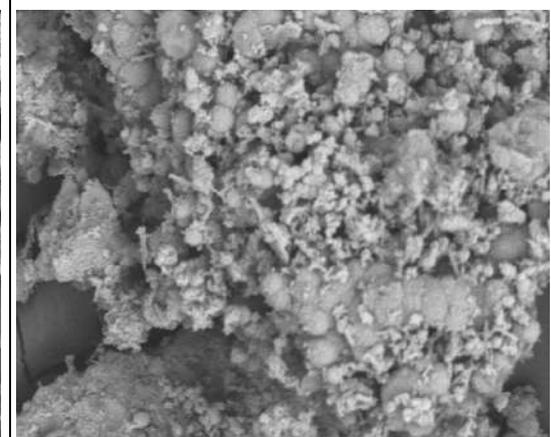
(C) 90 min



(D) 120 min



(E) 150 min



(F) 180 min

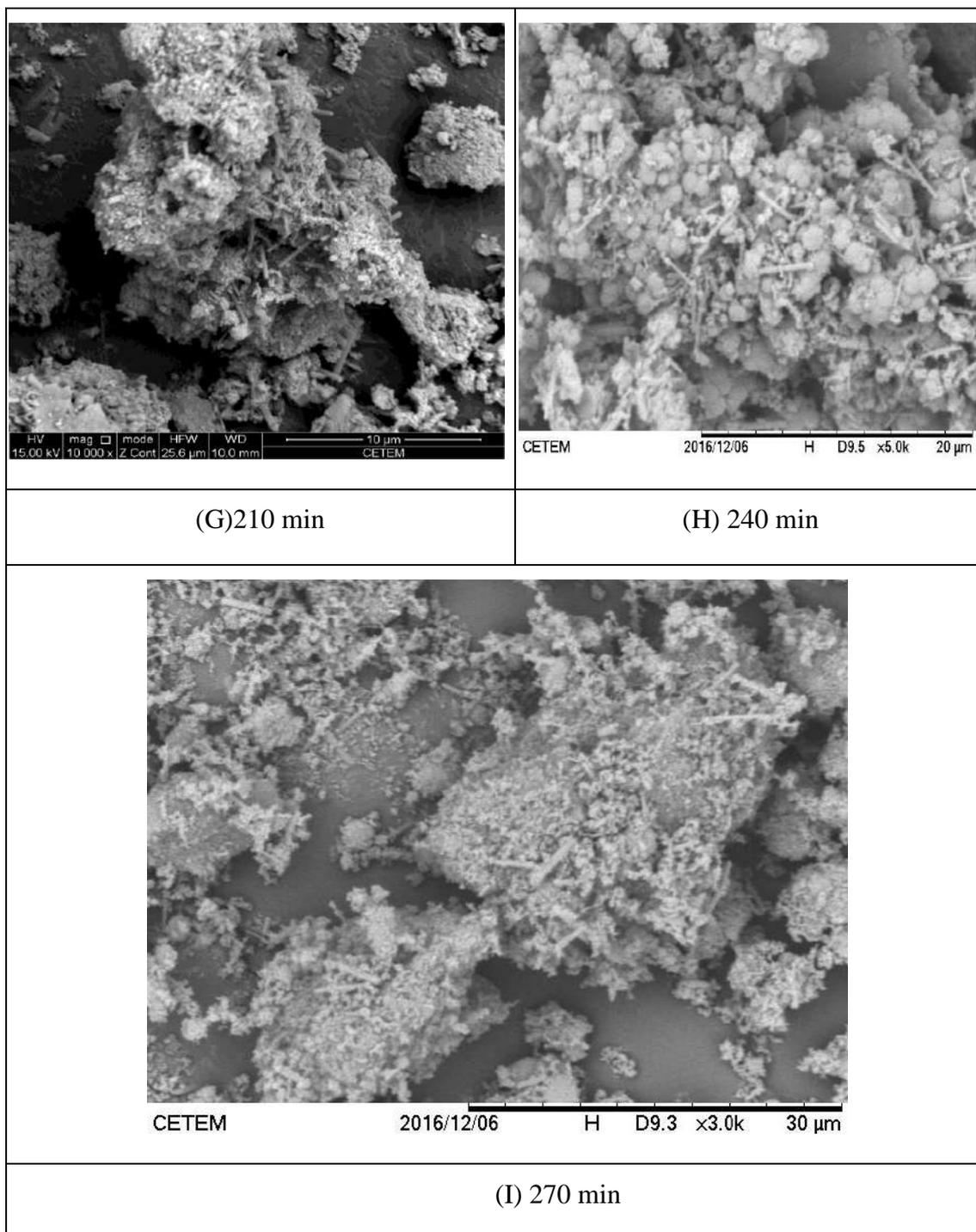


Figura 5.17 – Imagens obtidas por MEV dos produtos nas condições da síntese A, variando-se o tempo de síntese.

De acordo a Figura 5.17, nota-se com 30 min de síntese (A) os cristais de sodalita já estão em estágio avançado de aglomeração, devido à ocorrência de algumas formas arredondadas. Conforme o tempo de síntese aumenta, formam-se diversos agregados deste tipo de material, como pode ser observado em (B), (C), (D) e (E). Até

que, em (F), com 180 min de síntese, já é possível observar a ocorrência de pequenas estruturas na forma de bastão, que, conforme a fase sodalita se dissolve no meio, crescem e se aglomeram, formando agregados em forma de bastão, como nas figuras (G) e (H).

Em (I), é possível verificar que a fase sodalita já está praticamente toda dissolvida, já que na amostra não se percebe a ocorrência das formas características da sodalita, dando lugar aos aglomerados em forma de bastão, como pode ser identificado em (I), corroborando com os resultados obtidos pela DRX e por RMN.

5.10 Determinação da Capacidade Máxima de Troca Catiônica (CTC)

A Tabela 5.2 detalha os valores do volume e da concentração de HCl utilizado na titulação do experimento, além da massa de amostra utilizada,. O experimento foi realizado em duplicata.

Tabela 5.2 – Dados obtidos para cálculo da CTC das amostras de sodalita e cancrinita.

Zeólitas	Amostras	Massa (g)	V_{HCl} (mL)	HCl (N)
Síntese C (Sodalita)	1	1,5026	22,00	0,1
	2	1,0021	14,60	0,1
Síntese A (Cancrinita)	1	1,5009	11,30	0,1
	2	1,0002	7,50	0,1

As CTC's das amostras úmidas de sodalita e cancrinita produzidas a partir do caulim calcinado a 900 °C foram calculadas por meio da Equação 4.5 (item 4.3.10), considerando que o fator de correção do ácido foi de 0,9892. Os resultados estão indicados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Valores de Capacidade Máxima de Troca Catiônica das amostras representativas de sodalita e cancrinita.

Zeólitas	Amostras	CTC (meq/100 g amostra úmida)	CTC média (meq/100 g amostra úmida)
Síntese C (Sodalita)	1	144,83	144,48
	2	144,12	
Síntese A (Cancrinita)	1	74,48	74,33
	2	74,18	

Para saber a CTC real das amostras, isto é, a CTC do material seco, é preciso fazer a correção do cálculo considerando a umidade da amostra, por meio da Equação 4.6 (item 4.3.10). A umidade de cada amostra foi deduzida pelos resultados de análise térmica obtidos, sendo o valor de cada referente à perda de massa de água até cerca de 110 °C. A umidade de cada amostra obtida por meio da análise térmica e as CTC's de massa seca de amostra estão descritas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores de Capacidade Máxima de Troca Catiônica das amostras secas representativas da sodalita e da cancrinita.

Amostra	Umidade (%)	CTC média (meq/100 g amostra seca)
Síntese C (Sodalita)	1,1124	146,10
Síntese A (Cancrinita)	2,2358	76,03

Os valores de CTC para as amostras de sodalita (146,10 meq.100 g⁻¹) e de cancrinita (76,03 meq/100 g) estão abaixo tanto dos valores de CTC para as zeólitas

citadas na Tabela 3.5 (item 3.4), bem como dos valores teóricos da sodalita e da cancrinita, citados no mesmo item ($6,99 \text{ meq.g}^{-1}$ e $8,40 \text{ meq.g}^{-1}$, respectivamente), de acordo com MAUES (2015).

Isto se deve, possivelmente, ao tempo de contato das amostras com a solução de acetato de amônio, pois, segundo o trabalho de KITSOPOULOS (1999), é necessário um tempo de contato de 12 dias para ocorrer a efetiva saturação dos sítios ácidos das zeólitas, ao passo que o tempo de contato utilizado foi de 33 h (13 h em regime de agitação e 20 h em repouso), realizada de acordo com a metodologia de FOLETTO (2000).

5.11 Determinação da área superficial por B-E-T.

O método BET é comumente utilizado para a caracterização de materiais porosos, permitindo a determinação de suas áreas superficiais, tamanhos e distribuições de tamanho de poros. A Tabela 5.5 demonstra os valores obtidos das amostras representativas de sodalita (síntese C) e de cancrinita (síntese A) para estes parâmetros.

Tabela 5.5 – Valores dos parâmetros obtidos pelo método B.E.T. para as sínteses C (sodalita) e A (cancrinita).

Amostra	Área Superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Tamanho de Poro (Å)	Tamanho de Poro (nm)
Síntese C (Sodalita)	30,63	0,102	141,41	14,141
Síntese A (Cancrinita)	11,42	0,067	299,91	29,991

Os dados obtidos da Tabela 5.5 sugerem que ambas são caracterizadas por um valor muito baixo de área superficial ($30,63$ e $11,42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para sodalita e cancrinita, respectivamente), ainda mais quando comparado à área superficial de uma zeólita, entre 300 e $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, como já foi discutido no item 3.3.2 deste trabalho. As Figuras 5.18 (A) e (B) identificam as isotermas de adsorção e dessorção para as sínteses representantes da sodalita (síntese C) e da cancrinita (síntese A), respectivamente.

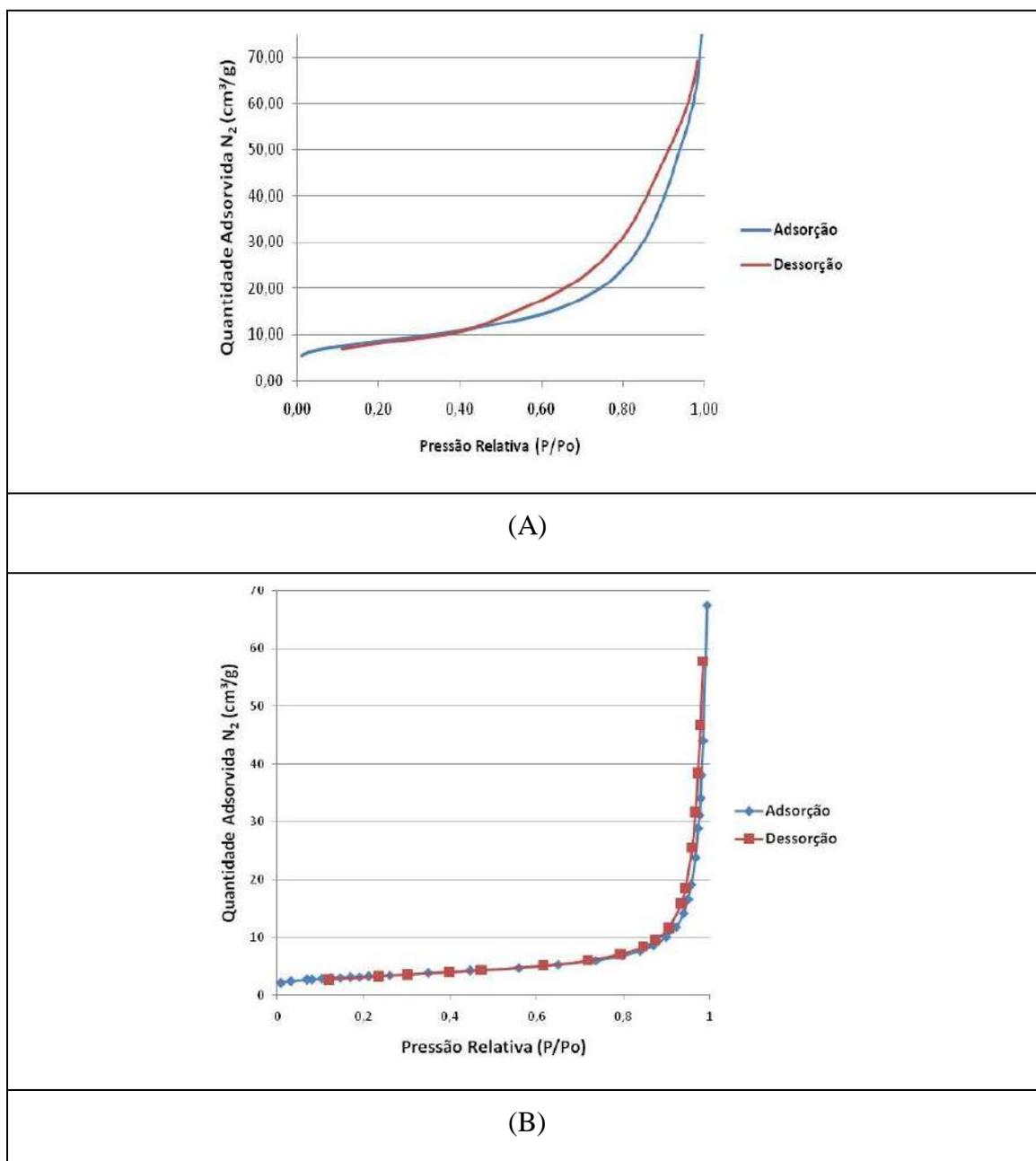


Figura 5.18 – Isotermas de Adsorção e Dessorção do N₂ pelo método B.E.T. das sínteses C e A.

A síntese C é representada por uma isoterma do tipo IV, cuja classificação pela IUPAC é característica de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H3, relacionado com a condensação capilar. Já a síntese A é representada por isoterma do tipo III, cuja classificação pela IUPAC é característica de materiais macroporosos, relacionados à fraca interação adsorvato-adsorvente.

De acordo com os resultados de caracterização obtidos, estas zeólitas, materiais microporosos por definição e com boa CTC (apesar de baixa, quando comparadas com outras zeólitas, item 5.10) deveriam apresentar uma área superficial alta. No entanto, além de apresentarem área superficial baixa, são classificadas como estruturas mesoporosas ou macroporosas, o que não faz sentido no que tange a zeólitas. Portanto, é possível que a metodologia utilizada para a caracterização por meio da técnica de B-E-T e o tempo de saturação com o acetato de amônio para determinação da CTC comprometeram as medidas para estes materiais zeolíticos sintetizados.

5.12 Testes de Precipitação

O teste de precipitação, aliado à caracterização da carga superficial dos materiais zeolíticos por meio do potencial Zeta, torna possível a dedução da faixa segura de pH a ser utilizada nos testes preliminares de adsorção para o Cd. A Tabela 5.6 demonstra os resultados do teste de precipitação para uma solução contendo 50 ppm de Cd.

Tabela 5.6 – Porcentagens de precipitação para a faixa de pH analisado.

Tempo de Repouso (min)	pH				
	3	5	6	7	9
	% de Cd(OH) ₂ precipitado				
15	0	8,6	15,38	15,38	66,35
30	0	12,50	12,50	12,50	75,00

45	0	6,73	6,73	14,42	65,38
60	0	7,69	13,46	13,46	71,15
1440 (24 h)	0	11,54	11,54	15,38	78,85

Pode-se observar que em pH 9 mais da metade do cádmio em solução precipitou na forma de hidróxido de cádmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) para todos os tempos de descanso. Visualmente, foi possível perceber, durante o ajuste de pH e o tempo de descanso, que a solução neste pH se encontrava turva. Há também uma grande diferença de percentuais de precipitação entre este pH (9) e o pH 7, indicando que nesta faixa ocorre um crescimento na taxa de precipitação.

Em valores de pH 5, 6 e 7, apesar de precipitação considerável, a turbidez da solução não foi perceptível visualmente. Foi possível verificar também que a precipitação não depende do tempo de descanso da solução. O teste de precipitação confirmou o dado teórico deduzido pelo programa *HSC CHEMISTRY 11.0*, com precipitação predominante na faixa de pH próxima 9.

A Figura 5.19 explicita a curva de precipitação do cádmio frente à variação de pH na faixa analisada, por meio da média do percentual precipitado para cada pH (0 para pH 3; 9,41 para pH 5; 11,92 para pH 6; 14,23 para pH 7; 71,35 para pH 9).

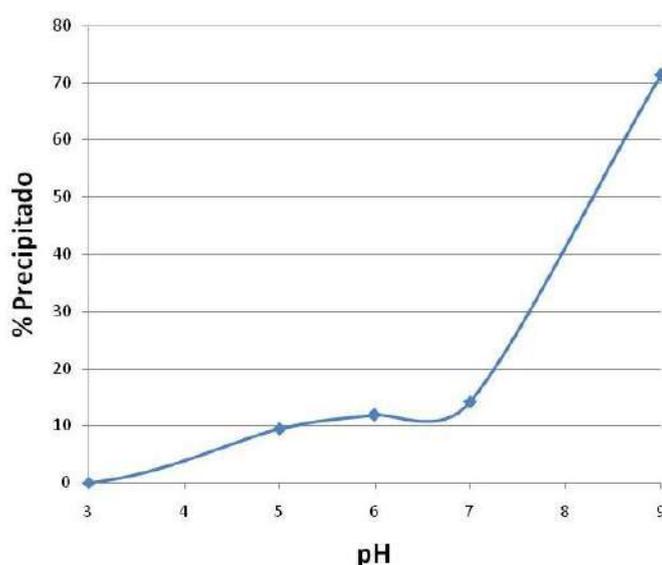


Figura 5.19 – Curva de precipitação em função do pH do Cádmio.

Considerando estes resultados, o pH ideal para a adsorção de íons Cd^{2+} pelas zeólitas sintetizadas deveria ser a faixa entre pH 3 e 5. Porém, como os resultados do potencial Zeta inferiram que as cargas superficiais das zeólitas são positivas em pH predominantemente ácido, a adsorção neste pH poderia não ser efetiva para estes materiais, uma vez que possuem carga negativa somente a partir de pH 6. Portanto, a faixa de pH segura para o teste foi entre 6 e 7, visto que não houve grandes alterações de precipitação entre um e outro, mesmo com 24 h de repouso.

5.13 Ensaios Preliminares de Adsorção de Cádmio

Os ensaios preliminares foram de grande importância para determinar o melhor tempo de contato em regime de agitação entre as zeólitas e o efluente sintético, além de poderem mostrar a eficiência de um material frente aos processos de adsorção. As Tabelas 5.7 e 5.8 demonstram os resultados obtidos após análise dos efluentes pós-adsorção, bem como as porcentagens de remoção calculadas por meio da Equação 21 (item 4.6.2).

Tabela 5.7 – Concentrações de equilíbrio e percentuais de remoção de cádmio para a amostra representativa da sodalita (síntese C).

Síntese C (SODALITA)	C_0 (mg.L ⁻¹)	Tempo (min)	C_e (mg.L ⁻¹)	% Remoção
	50	30	1,2	97,60
		60	0,57	98,86
	100	45	0,62	99,38
		45	0,7	99,30
		45	0,84	99,16
	150	30	0,57	99,62

		60	0,79	99,47
--	--	----	------	--------------

C₀: concentração inicial; C_e: concentração de equilíbrio.

Com a análise dos resultados, é possível verificar que em todos os tempos a eficiência foi excelente para as duas zeólitas. Nota-se também que os resultados com menor eficiência ocorreram em efluentes com menor concentração de cádmio, o que provavelmente se deve ao equilíbrio iônico da solução, pois em alta concentração de Cd²⁺ a força iônica deste íon é maior, lembrando que este íon compete com os íons Na⁺ (os já contidos na zeólita e os provenientes do ajuste de pH) e H⁺ pelo sítio ácido dos materiais zeolíticos.

Tabela 5.8 – Concentrações de equilíbrio e percentuais de remoção de cádmio para a amostra representativa da cancrinita (síntese A).

Síntese A (CANCRRINITA)	C₀ (mg.L⁻¹)	Tempo (min)	C_e (mg.L⁻¹)	% Remoção
	50	30	2,00	96,00
		60	2,80	94,40
	100	45	0,65	99,35
		45	2,20	97,80
		45	1,30	98,70
	150	30	0,28	99,81
		60	0,20	99,87

C₀: concentração inicial; C_e: concentração de equilíbrio.

No que tange ao tempo de contato em regime de agitação, no caso de baixas concentrações de Cd²⁺ os melhores resultados foram obtidos com tempo maior, ou seja, 60 min, enquanto para as maiores concentrações (100 e 150 ppm) o tempo não

influenciou de forma significativa na eficiência de adsorção, visto que praticamente todos os valores estão acima de 98% de remoção de cádmio.

Sabendo que foram resultados com eficiências de remoção semelhantes, seria relevante considerar a utilização do menor tempo mais vantajoso para os ensaios de adsorção variando somente a concentração.

Com o decantado obtido após centrifugação, foi feito o mapeamento do íon Cd^{2+} sobre a superfície das amostras, com o intuito de verificar a homogeneidade da distribuição deste cátion na amostra. As Figuras 5.20 (A) e (B) e 5.21 (A) e (B) demonstram as imagens obtidas no MEV para o mapeamento de cádmio nas amostras representativas da sodalita (síntese C) e da cancrinita (síntese A), respectivamente.

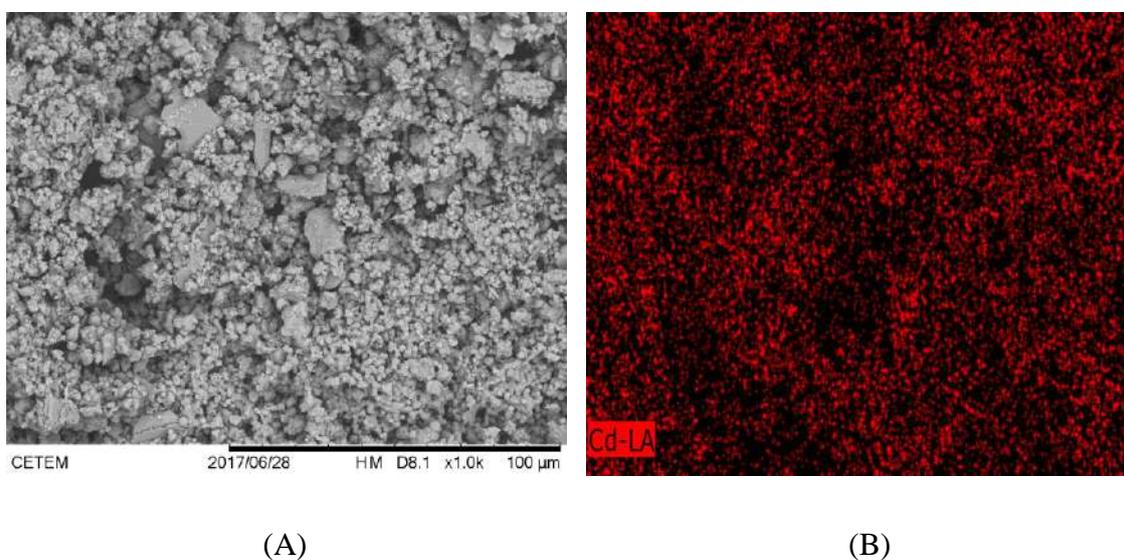


Figura 5.20 – Imagem obtida por MEV da síntese C (sodalita) após adsorção por 60 min da solução com concentração de 150 ppm de Cd^{2+} (A) e a sua respectiva varredura para cádmio (B), onde os pontos em vermelho indicam a presença deste elemento na amostra.

Verifica-se boa homogeneidade na distribuição dos íons Cd^{2+} em ambas as amostras, o que corrobora com os resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção sobre a excelente eficiência das amostras representativas das zeólitas.

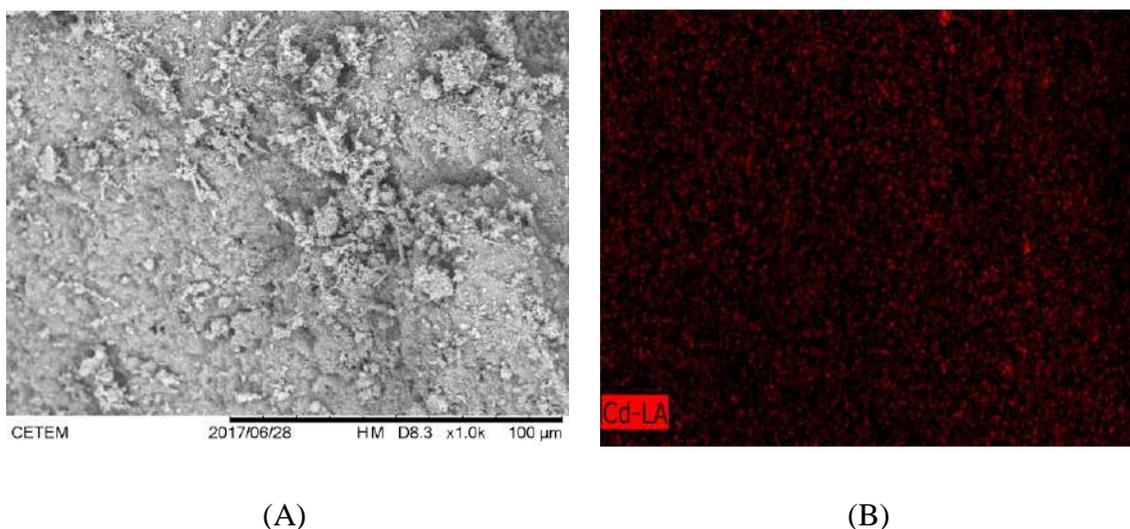


Figura 5.21 – Imagem obtida por MEV da síntese C (sodalita) após adsorção por 30 min de solução com concentração de 150 ppm de Cd^{2+} (A) e sua respectiva varredura para cádmio (B), onde os pontos em vermelho indicam a presença deste elemento na amostra.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

A fase sodalita mais pura é sintetizada na proporção 1:1 entre as quantidades de caulim e de NaOH, relação inversa entre o tempo de síntese e a concentração de NaOH e na temperatura mais elevada (230 °C), enquanto a formação da fase cancrinita com baixo grau de impurezas está condicionada ao uso de concentrações mais elevadas de NaOH e à calcinação da caulinita em temperaturas mais altas (900 °C), além de ainda ser necessária a proporção 1:1 entre caulim e NaOH.

Estes resultados foram comprovados pela DRX, que demonstrou os picos característicos das estruturas zeolíticas nas sínteses C (sodalita) e A (cancrinita) com menor grau de impureza, pelo IV, que explicitou as bandas relacionadas às vibrações das ligações características dos materiais zeolíticos, como as ligações entre silício, alumínio e oxigênio, além das vibrações características das moléculas da água e do carbonato, presentes nas estruturas destas zeólitas. O RMN corroborou com estas análises, demonstrando os picos de deslocamento químico característicos das fases, tornando possível a diferenciação entre a síntese A proveniente do caulim calcinado a 700 e a 900 °C.

A MEV permitiu a visualização das estruturas características de cada fase, onde a sodalita, de estrutura cúbica, é caracterizada por aglomerados de policristais na forma de “novelos de lã”, e a cancrinita, de estrutura hexagonal, é caracterizada pela forma de “bastão”.

A FRX confirmou a proporção entre Al e Si das fases zeolíticas, demonstrando que não houve mudanças provocadas por colapsos na estrutura básica da caulinita durante a calcinação e a formação das fases. Além disso, confirmou também a entrada do sódio na estrutura base da metacaulinita para formação das zeólitas.

O estudo termodinâmico mostrou que a formação das fases é favorecida pelo aumento de temperatura e a análise térmica confirmou a estabilidade das mesmas em uma ampla faixa de temperatura, de 25 °C até 1000 °C, onde só houve perdas de massa relacionadas com a saída de água superficial e água zeolítica, além da descarbonatação, que não influenciam na mudança de estabilidade das fases.

A medida da carga superficial por meio do potencial Zeta explicitou que ambas as amostras representativas da sodalita (síntese C) e da cancrinita (síntese A) possuem carga superficial positiva em pH predominantemente ácido e carga superficial negativa em pH predominantemente básico, com ponto isoelétrico em pH ligeiramente acima de 6.

Pela análise da transição entre as fases sodalita e cancrinita, fazendo-se o uso das condições da síntese representativa da cancrinita (síntese A), somente variando o tempo de síntese para cada experimento, concluiu-se que a formação das estruturas em forma de bastão características da referida fase, resultado da aglomeração de redes cristalinas desta fase, já pode ser observada a partir de 180 min de síntese, enquanto, simultaneamente, ocorre a dissolução da fase sodalita.

A determinação da CTC das fases por meio do método Kjeldahl concluiu que, apesar de terem boa CTC quando comparadas a materiais argilosos como a palygorskita (SIMÕES, 2017), e à outros materiais zeolíticos como a clinoptilolita e a mordenita (OLIVEIRA, 2011), os resultados estão abaixo dos valores teóricos explicitados em MAUES (2015) para as duas fases. Estes resultados podem ser explicados pelo tempo de contato entre a solução de acetato de amônio e os materiais zeolíticos sintetizados, que pode ter sido insuficiente para possibilitar a saturação completa destes materiais

com o íon amônio, que de acordo com o trabalho de KITSOPOULOS (1999) deve ser de 12 dias.

A análise da área superficial, volume e tamanho dos poros pelo método BET denotou valores muito baixos de área superficial dos dois materiais. As áreas superficiais das duas amostras representativas das fases foram obtidas com valores muito abaixo daqueles nos quais as zeólitas apresentam ($300-700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), e o tamanho dos poros as classificou como mesoporosas e macroporosas, para a sodalita e a cancrinita, respectivamente. A metodologia e a técnica utilizada nesta análise, portanto, pode não ser a ideal para a determinação de área superficial destes materiais zeolíticos.

Os testes de precipitação para a solução de efluente sintético ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) com 50 ppm de cádmio indicaram que a faixa de pH segura e mais eficiente para realização dos ensaios preliminares de adsorção estava entre 6 e 7, pois, além do baixo percentual de precipitação, não há alteração de percentual de precipitação dentro desta faixa, onde as zeólitas já apresentam carga superficial negativa.

Os ensaios preliminares de adsorção do cádmio resultaram em valores de eficiência de remoção elevados. Também foi possível concluir que o tempo de contato neste teste não causou grandes alterações para as concentrações mais elevadas deste metal no efluente (150 ppm), enquanto que para concentrações menores (50 ppm) precisaram de maior tempo (60 min) para se obter uma remoção maior do metal da solução. Estes resultados permitem concluir que os ensaios de adsorção para elevadas concentrações podem ser realizados com tempos menores (30 min), já que este parâmetro não influenciou de forma significativa na remoção do cádmio da solução.

CAPÍTULO 7 – TRABALHOS FUTUROS

Deverão ser realizados ensaios de adsorção de íons Cd^{2+} com o objetivo de avaliar as curvas de adsorção deste metal nas duas zeólitas sintetizadas neste estudo.

Testes de precipitação deverão ser realizados os metais de elevada toxicidade como o chumbo, para se obter a faixa de trabalho de pH para realização dos ensaios de adsorção deste metal pelas zeólitas.

Além disso, é necessária a busca por outras técnicas de análise de área superficial que possam fornecer valores mais próximos aos valores teóricos de materiais zeolíticos. Também se mostra necessária a realização de novo pré-tratamento das zeólitas com acetato de amônio, desta vez seguindo a determinação de 12 dias de tempo de contato entre os materiais zeolíticos com esta solução, para a determinação mais precisa da CTC destes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, A. H. **Zeolite-encapsulated Transition Metal Chelates: Synthesis and Characterization**. Reviews in Inorganic Chemistry, vol. 34 (3). Out. 2014, p. 153-176. ISSN 01934929.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. **Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 27 (1). Campinas. 2007, p. 113-118. ISSN: 0101-2061.

AQUASCAMS. **Hard water and water softening**. <http://www.chem1.com/CQ/hardwater.html>. Acesso em 6 mai. 2017.

ARAGÃO, D.M.; ALVES, J.P.H.; ARGUELHO, M.L.P.M.; PRADO, C.M.O. **Estudo comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulinítica e Contendo Montmorilonita**. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, vol. 5, n3, 2013, p. 157-163. ISSN: 1984-6428.

ARAÚJO, I. O.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; NASCIMENTO, M. R. **Caracterização Química de Caulins de Junco do Seridó-PB**. Revista Cerâmica Industrial, vol. 17 (2). 2012, p. 36-38. ISSN: 1413-4608.

ARMSTRONG, J. A. **The Investigation of Scale Formation in the Bayer Process**. 1. ed. Loughborough, Inglaterra: Loughborough University, 1999.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Zeolite Science and Technology**. 1. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN 0-8247-4020-3.

AVELAR, A. N. **Influência da Mineralogia na Etapa de Separação da Lama Vermelha no Processo Bayer**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas. Ouro Preto, realizado pela Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, maio de 2011.

BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, J.; GERSON, A. R. **The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor**. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 31. 1999, p. 287–302. ISSN: 1387-1811.

BARSI, F. V.; RUDNIAK, A. **Remoção de Cátions Metálicos Utilizando Zeólita HBEA**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, Foz do Iguaçu, 2016.

BATHISTA, A. L. B. **S.Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido**. 1. ed. São Carlos: Bathista, 2005.

BEKKUN, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2001. ISBN 0-444-82421-9.

BLANC, P.H., BOURBON, X., LASSIN, A., GAUCHER, E.C., **Chemical Model for Cement-based Materials: Thermodynamic Data Assessment for Phases Other than**

C-S-H. Cement and Concrete Research, vol.40, n. 9. 2010, p.1360-1374. ISSN: 0008-8846.

BOTT, R.; LANGELOH, T.; HAHN, J. **Re-usage of dry bauxite residue.** 7th International Alumina Quality Workshop. Alemanha. 2005, p. 236-241.

BRAGA, R. M. Q. L. **A Utilização de uma Camada de Solo Compactado como Revestimento Impermeabilizante de Fundo de Bacias de Disposição de Lama Vermelha Produzida em Barcarena-PA.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Belém, realizado pelo Instituto de Ciências da Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

BRASIL, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. **Perfil da Mineração de Bauxita.** Brasil: MME; SGM; BIRD, 2009.

CABLIK, V. **Characterization and applications of red mud from bauxite processing.** Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Mineral Resource Management), vol. 23 (4), 2007, p. 27-38. ISSN 0860-0953.

CAMPBELL, B. J.; DELGADO, J. M.; CHEETAM, A. K.; IVERSEN, B. B.; BLAKE, N. P.; SHANNON, S. R.; LATTURNER, S.; STUCKY, G. D. **The cation-vacancy ordering transition in dehydrated Na₆ sodalite.** Journal of Chemical Physics, vol. 113, n. 22. 8 dez. 2000, p. 10226-10239. ISSN: 0021-9606.

CANELLAS, L. P.; NELSON, G. A. S.; SOBRINHO, M. B. A.; MORAES, A. A.; RUMJAMEK, V. M. **Adsorção de Cu²⁺ E Cd²⁺ em Ácidos Húmicos Extraídos de Resíduos Orgânicos de Origem Urbana.** Ciência Rural, vol. 29, n. 1. Santa Maria, 1999, p. 21-26. ISSN: 0103-84786.

COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M.; SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. **Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names.** The Canadian Mineralogist, vol. 35 (6). 1997, p. 1571-1606. ISSN: 0008-4476.

COSTA, E. T. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N.; LOPES, G.; VISIOLI, E. L.; OLIVEIRA, L. C. A. **Caracterização de subproduto da indústria de alumínio e seu uso na retenção de cádmio e chumbo em sistemas monoelementares.** Revista Química Nova, vol. 32, n. 4. 2009, p. 868-874. ISSN: 1678-7064.

CSIRO MINERALS. **Review of Bauxite Residue Alkalinity and Associated Chemistry.** Karawara: Parker Centre, maio de 2009.

DA MOTTA, M.; SILVA FILHO, E. B.; ALVEZ, M. C. M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, vol.12, n. 2, 2007, p.322-338. ISSN 1517-7076.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e Preparação de Amostras – Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.** 1. ed. Porto Alegre: CEMM/IDEAPUCRS, 2007.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; WISE, W. S.; ZUSSMAN, J. **Rock-Forming Minerals, Vol. 4B: Framework Silicates - Silica Minerals, Feldspathoids and Zeolites.** 2. ed. Reino Unido (UK): The Geological Society, 2004. ISBN: 978-1862391444.

DEL RIO, D. T. **Biossorção de Cádmio por Leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação à Universidade de São Paulo. Piracicaba, realizada pela Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2004.

DONALDSON, D.; RAAHAUGE, B. E. **Essential Readings in Light Metals, Alumina and Bauxite**. 1. ed. Gewerbestrasse: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-48574-4.

EVANS, K. **Sucesses and Challenges in the Management and Use of Bauxite Residue**. Bauxite Residue Valorisation and Best Practice. Leuven, 5 out. 2015, p. 113-128.

FALCÃO, A. A. **Análise Química de Resíduos Sólidos para Estudos Agroambientais**. Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Química Analítica. Campinas, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

FERREIRA, K. K.; NOVO, B. L.; CASTRO, D. C.; BARCELLOS, D.; BERTOLINO, L. C.; GUERRA, A. C. O.; BARBATO, C. N.; FELIX, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; GARRIDO, F. M. S.; SILVA, F. A. N. G. **Characterization and Ore Dressing of Bauxite from Brazil**. The Minerals, Metals & Materials Society. The Minerals, Metals & Materials Series, Light Metals. 2017. p. 17-23.

FIRME, L. P.; VILLANUEVA, F. C. A.; RODELLA, A. A. **Solo Contaminado com Cádmio: Extratibilidade do Metal e Cinética Química de Degradação da Matéria Orgânica de Torta de Filtro**. Revista Química Nova, vol. 37, n. 6. 2014, p. 956-963. ISSN: 1678-7064.

FOLETTTO, E. L.; MORGADO, A. F., PORTO, L. M. **Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de um Argilomineral Através do Método Convencional de Kjeldahl**. Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro (SP), 2000.

FRANCO, S. M. **Zeólitas e sua Abordagem no Ensino Médio**. Trabalho de Conclusão de Curso em Ensino de Química. Brasília, realizado pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília. Brasília, 2015.

GRADER, C.; BUHL, J.C. **The intermediate phase between sodalite and cancrinite: Synthesis of nano-crystals in the presence of Na₂CO₃/TEA and its thermal- and hydrothermal stability**. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 171. 2013, p. 110-117. ISSN: 1387-1811.

HABASHI, F. **Bayer's Process for Alumina Production: a Historical Perspective**. Bulletin for the History of Chemistry. Quebec, 17/18, 1995, p. 15-19.

HSC CHEMISTRY 8.0, Outokumpu HSC Chemistry® for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Version 8.0.

HYPERPHYSICS. **Cancrinite**. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Minerals/Cancrinite.html>. Acesso em 03 mai. 2017.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a Remoção de Íons Metálicos em Água Usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de São Paulo. São Paulo, realizado pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2008.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita – Influência da**

Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. Revista Química Nova, vol. 27, n. 5. 2004, p. 734-738. ISSN: 1678-7064.

KITSOPOULOS, K. P. Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic materials; Applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method. Clays and clays Minerals, vol. 47. 1999, p.688-696. ISSN: 1552-8367.

KLEINÜBING, S. J. Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual de Campinas. Campinas, realizado pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

LABCAT. Modificação de Zeólitas. <http://www.labcat.org/sintese.htm>. Acesso em 6 mai. 2017.

LACERDA, L. V. Síntese e Caracterização de Zeólita do Tipo Sodalita Obtida a partir de Cinzas Volantes de Carvão Mineral Utilizado na Usina Termoelétrica de Candiota-RS. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, realizado pela Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

LIMA, C. V. S. Potencial de Fitoextração do Nabo Forrageiro e da Aveia Preta em Argissolo Contaminado por Cádmio. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Porto Alegre, realizado pela Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

LOIOLA, A. R. Diagênese Acelerada de Caulim à Zeólita Na-A para uso no Abrandamento no Abrandamento de Águas. Dissertação de Mestrado apresentada à

Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Fortaleza, realizado pelo Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.

LOZANO, F. A. E. **Seleção de Locais para Barragens de Rejeitos usando o Método da Análise Hierárquica**. Dissertação de Mestrado apresentado ao Departamento de Engenharia de Estruturas e Fundações. São Paulo, realizado pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. ISBN 85-7227-204-6.

MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures**. 1 ed.. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

MARELLA, M. F. S.; SILVA, M. G. C. **Processo de Remoção de Cádmio em Zeólita**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

MAUES, T. C. L. **Síntese Hidrotérmica de Zeólitas a partir de Cinza Volante**. Dissertação de Mestrado Profissional apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Belém, realizado pelo Instituto de Tecnologia da Universidade do Pará. Belém, 2015.

MIGNONI, M. L. **Zeólitas Obtidas com Líquidos Iônicos como Direcionadores de Estrutura: Síntese e Reatividade**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Porto Alegre, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

MORGON, N. H.; BRAGA, A. A. C. **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos**. Revista Química Nova, vol. 30, n. 1. 2007, p. 178-188. ISSN: 1678-7064.

MOURA, A. R. S.; FERREIRA, E. H. F.; FUKUSHIMA, F. K.; NETO, T. M. A.; MOUTINHO, T. M. P.; COSTA, T. V. **Processo de Obtenção do Alumínio**. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Mecânica, Belém, realizado pelo Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, maio de 2008.

NASCIMENTO, M. **Desenvolvimento de um Método para a Extração de Potássio a partir de Feldspato Potássico**. Tese de Doutorado em Ciências Metalúrgicas e de Materias. Rio de Janeiro realizado COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NATURALTEC. **Filtração de Água com Resinas de Troca Iônica**. <http://www.naturaltec.com.br/resina-de-troca-ionica/>. Acesso em 6 mai. 2017.

NÓBREGA, R. C. **Catalisadores para o Processo de Craqueamento Catalítico Fluido de Petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química. Poços de Caldas, realizado pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2014.

NUTRIÇÃO DE PLANTAS. **Destilador de Nitrogênio Kjeldahl**. http://www.nutricaoodeplantas.agr.br/site/extensao/lab_rotina.php. Acesso em 15 mai. 2017.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto Alberto Coimbra de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Rio de Janeiro, realizado pela COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

PALLU, A. P. S. **Biossorção de Cádmio por Linhagens de *Aspergillus sp.*** Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade de São Paulo. Piracicaba, realizada pela Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2006.

PASSOS, F. A. C. M.; CASTRO, D. C.; FERREIRA, K. K.; SIMÕES, K. M. A.; BERTOLINO, L. C.; BARBATO, C. N.; GARRIDO, F. M. S.; FELIX, A. A. S.; SILVA, F. A. N. G. **Synthesis and Characterization of Sodalite and Cancrinite from Kaolin**. The Minerals, Metals & Materials Society, The Minerals, Metals & Materials Series, Characterization of Minerals, Metals, and Materials. 2017, p. 279-288.

PAZ, S. P. A. **Desenvolvimento e Otimização de Métodos de Controle de Qualidade e de Processo de Beneficiamento para Bauxitas Gibbsíticas tipo-Paragominas**. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. São Paulo, realizado pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

PAZ, S. P. A.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Síntese Hidrotermal de Sodalita Básica a partir de um Rejeito de Caulim Termicamente Ativado**. Revista Química Nova, vol. 33, n. 3. 2010, p. 579-583. ISSN: 1678-7064.

PEDRO, J. N. V. **Produção de Catalisadores a partir de Resíduos do Processamento da Bauxita (Lama Vermelha) para a Remoção de Contaminantes Orgânicos em Água**. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Química. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2014.

PONTIKES, Y. **Red Mud Project**. <http://redmud.org/red-mud/production/>. Acesso em 10 nov. 2016.

POWER, G.; GRÄFE, M.; KLAUBER, C. **Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices**. Hydrometallurgy, Elsevier, 108 (1-2), 2011, p. 33-45.

QUISPE, L. M. C. **Consolidação de um Rejeito de Mineração de Areia e Modelagem do Enchimento de um Reservatório para sua Disposição**. Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia. São Carlos, realizado pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do Estudo da Área Superficial Específica e Porosidade do Estearato de Magnésio para o Setor Farmacêutico**. Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Latu Sensu*. Rio de Janeiro, realizado pelo Instituto de Tecnologia em Fármacos (Faramanguinhos) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ). Rio de Janeiro, 2013.

REYES, C. A. R.; WILLIAMS, C.; ALARCÓN, O. M. C. **Nucleation and Growth Process of Sodalite and Cancrinite from Kaolinite-rich Clay under Low-temperature Hydrothermal Conditions**. Journal of Materials Research, vol. 16 (2). 2013, p. 424-438. ISSN: 1980-5373.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. **Adsorção de Metais Pesados em Serragem de Madeira Tratada com Ácido Cítrico**. Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 11, n. 1. 2006, p. 21-26. ISSN: 1809-4457.

RRUFF. **Sodalite R060435 Powder Diffraction.**

<http://rruff.info/sodalite/display=default/R060435>. Acesso em 3 mai. 2017.

SANTOS, T. C. **Estudo da Incrustação de Material Rico em Cálcio nas Paredes da Unidade de Preparação de Leite de Cal na Hydro Alunorte.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Belém, realizado pela Universidade Federal do Pará, 2015.

SANTOS, C. G. M.; LANA, P. M. P. B.; SILVA, A. A. S.; BARBATO, C. N.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S.; SILVA, F. A. N. G. **Síntese da Fase Sodalita com o Uso do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN/PB) Ativado Termicamente.** Revista HOLOS, vol. 5, a. 28. 2012, p. 52-59. ISSN: 1807-1600.

SAQUETO, K. C.; SALVADOR, N. N. B.; BATTISTI, M. V.; MACHADO, A. M. R. **Estudo da remoção de Cd²⁺, Cr³⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas empregando a zeólita natural esolecita: uma abordagem cinética e termodinâmica.** AUGMDOMUS (Asociación de Universidades Grupo Montevideo), vol. 2. 2010, p. 49-59. ISSN: 1852-2181.

SILVA, F. A. N. G. **Caracterização Estrutural e Estudo de Reatividade de Bauxita Contendo Sílica Reativa.** Tese de Doutorado em Ciências. Rio de Janeiro. 2011, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

SILVA, F. A. N. G.; LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B.; DUTTINE, M.; SILVA, F. T. **Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema–Seridó region (Brazil).** Applied Clay Science, vol. 44 (3-4). 2009, p. 189-193. ISSN: 1872-9053.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, realizado pelo Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

SIMÕES, K. M. A. **Caracterização Tecnológica e Beneficiamento da Palygorskita do Piauí para Aplicação com Adsorvedor de Chumbo e Cádmio em Efluentes.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro, realizado pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2017.

SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; GUILHERME, L. R. G. **Nutrição Fosfática e Micorriza Arbuscular na Redução da Toxicidade de Cádmio em Trema [*Trema micrantha* (L.) Blum.].** Revista *Árvore*, vol. 31, n. 5. Viçosa, 2007, p. 783-792. ISSN: 1806-9088.

SHI, J.; LU, G.; CAO, G. **A New Method of Estimating Standard Enthalpies of Formation of Zeolites.** *Journal of Porous Materials*, vol. 15 (5). 2008, p. 513-517. ISSN: 1573-4854.

SHINZATO, M. C. **Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica.** *Revista do Instituto Geológico*, 27-28 (1/2). São Paulo, 2007, p. 65-78. ISSN: 2176-1892.

SLOOT CONSULTANCY. **Leaching Assessment Methodologies for Disposal and Use of Bauxite Residues.** Nashville, Tennessee, USA. 15 abr. 2010.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** 1. ed. Sydney: Wiley, 2004. ISBN: 978-0-470-85428-0.

THE MINERAL AND GEMSTONE KINGDOM. **Rough Natural Sodalite**. http://www.minerals.net/gemstone/sodalite_gemstone.aspx?img=/RoughImage/1/67/Sodalite.aspx#photos; <http://www.johnbetts-fineminerals.com/index.htm>; @johnbetts-fineminerals.com. Acesso em 03 mai. 2017.

TREVIZAM, A. R.; VILLANUEVA, F. C. A.; MURAOKA, T.; NASCIMENTO FILHO, V. S.; ABREU JUNIOR, C. H. **Aplicação de Fósforo para Imobilização Química do Cádmio em Solo Contaminado**. Revista Química Nova, vol. 33, n. 6. 2010, p. 1235-1241. ISSN: 1678-7064.

VAIČIUKYNIENE, D.; BALTAKYS, K.; KANTAUTAS, A. **Hydrosodalite ion exchange in saturated Ca(OH)₂ solution**. Materials Science-Poland, vol. 27, n. 2. 2009, p. 417-426. ISSN: 2083-1331.

WEBMINERAL. **Stilbite-Ca** **Image**. <http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=2724&target=Stilbite-Ca#.WWrz-hXyvIU>. Acesso em 03 mai. 2017.

WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION. **Bauxite Residue Management: Best Practice**. Europa, 2015.

WORLD ALUMINIUM ORGANIZATION. **Refining Process**. <http://bauxite.world-aluminium.org/index.php?id=208&L=0>; Acesso em 20 nov. 2016.

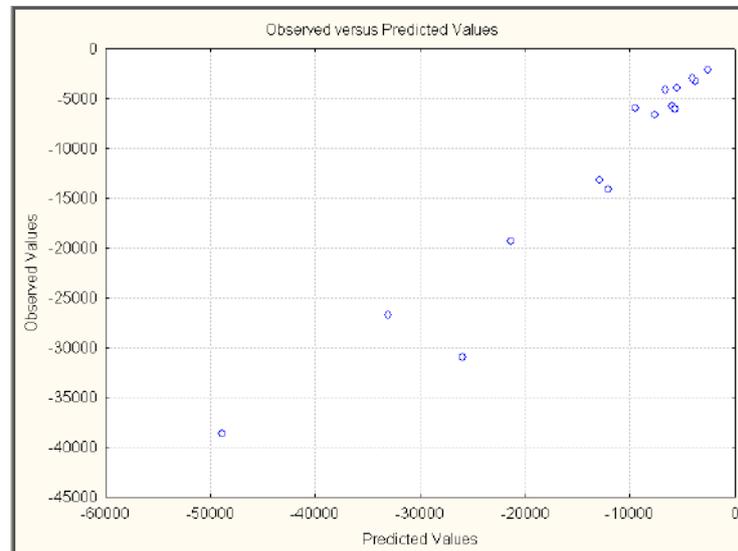
ZEOCORE. **About Zeolite**. <http://www.zeo-core.com/about-zeolite>. Acesso em 6 mai. 2017.

ANEXO 1

Gráficos de Regressão Linear Gerados pelo software *Statistic 6.0* para Entalpia e Entropia das espécies químicas conhecidas

Gráfico EQ 1 $DH_f = na * (-469,863) + al * (-1675,274) + si * (-910,857) - (o-h_2o) * (285,83) - a1 * na * 97$

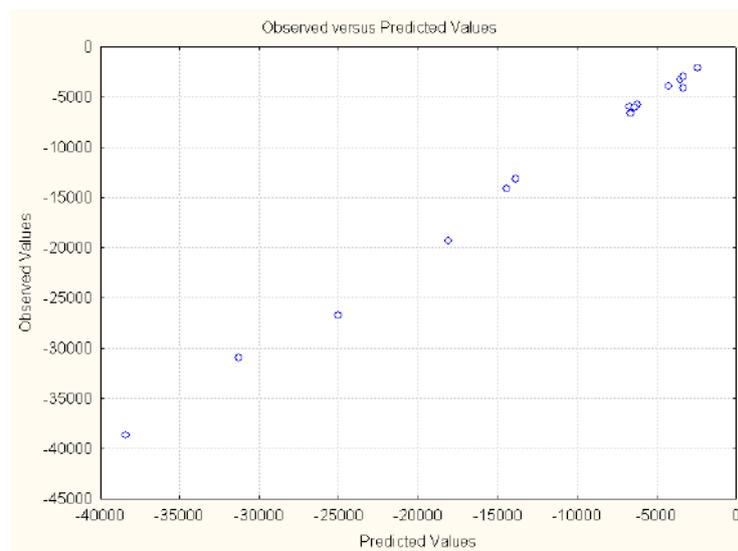
NaOH Al2O3 SiO2



Model: dhf=na*(-469,863)+al*(-1675,274)+si*(-910,857)-(o-h... (Spreadsheet1)	
Dep. var: dhf Loss: (OBS-PRED)**2	
Final loss: 200945843,30 R=,94471 Variance explained: 89,249%	
N=15	a1
Estimate	-17,0441

Gráfico EQ 2 $DH_f = a1 + a2 * na * (-469,863) + al * (-1675,274) + si * (-910,857) + a5 * o * 0 + a6 * h_2o * (-285,83) + a7 * oh * (-230,024)$

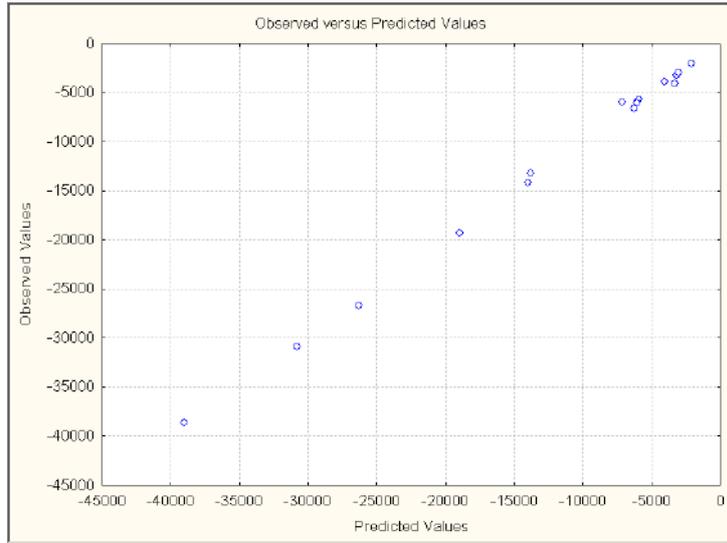
NaOH Al2O3 SiO2



Model: dhf=a1+a2*na*(-469,863)+al*(-1675,274)+si*(-910,857... (Spreadsheet1)					
Dep. var: dhf Loss: (OBS-PRED)**2					
Final loss: 7095298,095 R=,99810 Variance explained: 99,620%					
N=15	a1	a2	a5	a6	a7
Estimate	84,66485	-0,180151	0,100000	0,648608	-1,94558

Gráfico EQ 3 $DHf = a_1 + a_2 \cdot na + a_3 \cdot al + a_4 \cdot si + a_5 \cdot o + a_6 \cdot h_2o + a_7 \cdot oh$ (-469,863)+a3*al*(-1675,274)+a4*si*(-910,857)+a5*o*0+a6*h2o*(-285,83)+a7*oh*(-230,024)

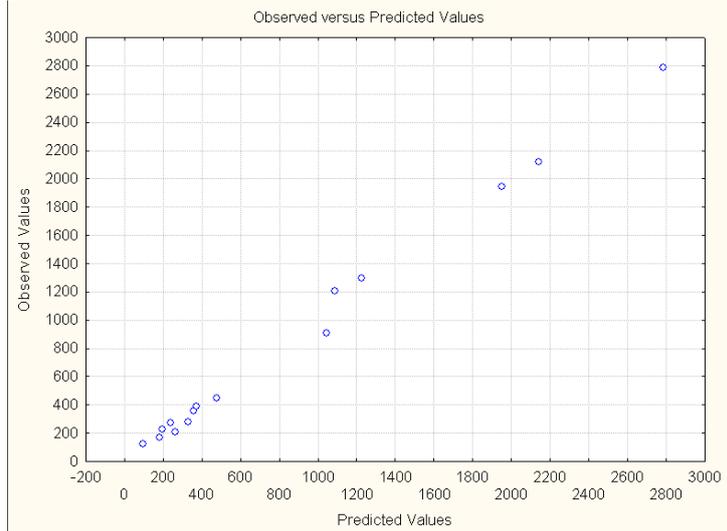
NaOH Al2O3 SiO2



Model: dhf=a1+a2*na*(-469,863)+a3*al*(-1675,274)+a4*si*(-910,857)+a5*o*0+a6*h2o*(-285,83)+a7*oh*(-230,024) (Spreadsheet1)							
Dep. var: dhf Loss: (OBS - PRED)**2							
Final loss: 3161433,1378 R=,99915 Variance explained: 99,831%							
N=15	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
Estimate	651,1655	-0,817318	1,260262	1,085783	0,100000	0,289274	-2,42338

Gráfico EQ 1 $DSf = a_1 + a_2 \cdot na + a_3 \cdot al + a_4 \cdot si + a_5 \cdot o + a_6 \cdot h_2o + a_7 \cdot oh$ (44,769)+a3*al*(50,949)+a4*si*(41,463)+a5*o*(205,149)+a6*h2o*(69,950)+a7*oh*(-10,711)

NaOH Al2O3 SiO2

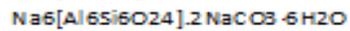
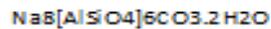


Model: dsf=a1+a2*na*(44,769)+a3*al*(50,949)+a4*si*(41,463)+a5*o*(205,149)+a6*h2o*(69,950)+a7*oh*(-10,711) (Spreadsheet1)							
Dep. var: dsf Loss: (OBS - PRED)**2							
Final loss: 48401,675288 R=,99757 Variance explained: 99,514%							
N=15	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
Estimate	-57,0409	-0,644443	-5,43597	-6,94126	0,908740	0,194641	-11,5472

ANEXO 2

Cálculo da Entalpia e da Entropia Teóricos das Zeólitas Sodalita e Cancrinita

Sodalita e Cancrinita Fórmula:



dhf calc (kJ/l dhf (lit) desvio padrão

-15043,64

ds calc (J/mol.K)

825,05509

0,8250551 (kJ/mol.K)

	Na	Al	Si	O	OH	H ₂ O
Sodalita	8	6	6	24	0	2
Cancrinita	8	6	6	24	0	2
	8	6	6	24	0	6

Modelo de Equação: $\text{dhf} = a_1 + a_2 \cdot \text{na} \cdot (-469,863) + a_3 \cdot \text{al} \cdot (-1675,274) + a_4 \cdot \text{si} \cdot (-910,857) + a_5 \cdot \text{o} \cdot 0 + a_6 \cdot \text{h}_2\text{o} \cdot (-285,83) + a_7 \cdot \text{oh} \cdot (-230,024)$ R=0,99915

a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
651,1655	-0,81732	1,260262	1,085783	0,1	0,289274	-2,42338

$$\text{dhf} = 651,1655 - 0,81732 \cdot \text{Na} \cdot (-469,863) + 1,260262 \cdot \text{Al} \cdot (-1675,274) + 1,085783 \cdot \text{Si} \cdot (-910,857) + 0,1 \cdot \text{O} \cdot 0 + 0,289274 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (-285,83) - 2,42338 \cdot \text{OH} \cdot (-230,024)$$

dh NaOH	dh Al ₂ O ₃	dh SiO ₂	dh O	dh H ₂ O	dh OH	
-469,863	-1675,27	-910,857	0	-285,83	-230,024	kJ/mol

Modelo de Equação $\text{dsf} = a_1 + a_2 \cdot \text{na} \cdot (44,769) + a_3 \cdot \text{al} \cdot (50,949) + a_4 \cdot \text{si} \cdot (41,463) + a_5 \cdot \text{o} \cdot (205,149) + a_6 \cdot \text{h}_2\text{o} \cdot (69,950) + a_7 \cdot \text{oh} \cdot (-10,711)$ R=0,99757

a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7
-57,0409	-0,64444	-5,43597	-6,94126	0,90874	0,194641	-11,5472

$$a_1 + a_2 \cdot \text{na} \cdot (44,769) + a_3 \cdot \text{al} \cdot (50,949) + a_4 \cdot \text{si} \cdot (41,463) + a_5 \cdot \text{o} \cdot (205,149) + a_6 \cdot \text{h}_2\text{o} \cdot (69,950) + a_7 \cdot \text{oh} \cdot (-10,711)$$

ds NaOH	ds Al ₂ O ₃	ds SiO ₂	ds O	ds H ₂ O	ds OH	
44,769	50,949	41,463	205,149	69,95	-10,711	J/mol.K

ANEXO 3

Dados Obtidos no Cálculo da Variação da Energia Livre de Gibbs *versus* Temperatura para a Sodalita e a Cancrinita

	T(K)	dG(kJ/mol)		
dG= dH - TdS	298	-15289,50312	478	-15438,01304
	303	-15293,6284	483	-15442,13831
	308	-15297,75367	488	-15446,26359
	313	-15301,87895	493	-15450,38886
	318	-15306,00422	498	-15454,51414
	323	-15310,1295	503	-15458,63941
	328	-15314,25477	508	-15462,76469
	333	-15318,38005	513	-15466,88996
	338	-15322,50532	518	-15471,01524
	343	-15326,6306	523	-15475,14052
	348	-15330,75587	528	-15479,26579
	353	-15334,88115	533	-15483,39107
	358	-15339,00643	538	-15487,51634
	363	-15343,1317	543	-15491,64162
	368	-15347,25698	548	-15495,76689
	373	-15351,38225	553	-15499,89217
	378	-15355,50753	558	-15504,01744
	383	-15359,6328	563	-15508,14272
	388	-15363,75808	568	-15512,26799
	393	-15367,88335	573	-15516,39327
	398	-15372,00863		
	403	-15376,1339		
	408	-15380,25918		
	413	-15384,38446		
	418	-15388,50973		
	423	-15392,63501		
	428	-15396,76028		
	433	-15400,88556		
	438	-15405,01083		
	443	-15409,13611		
448	-15413,26138			
453	-15417,38666			
458	-15421,51193			
463	-15425,63721			
468	-15429,76249			
473	-15433,88776			