



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DAS ÁGUAS
BACHARELADO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

AMANDA KESLEY CARDOZO CANCIO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE ZEÓLITA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM
DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE POLUENTE DA
INDÚSTRIA TÊXTIL**

SANTARÉM-PA

2021

AMANDA KESLEY CARDOZO CANCIO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE ZEÓLITA A PARTIR DE REJEITOS DE CAULIM
DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE POLUENTE DA
INDÚSTRIA TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências e Tecnologia das águas para a obtenção do grau de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Oeste do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira.

SANTARÉM-PA

2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

C215s Cancio, Amanda Kesley Cardoso

Síntese hidrotermal de zeólita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia e sua aplicação na adsorção de poluentes da indústria textil./ Amanda Kesley Cardoso Cancio. – Santarém, 2021.

46 p.: il.

Inclui bibliografias.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Ciências e Tecnologia das Águas, Curso Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental.

1. Zeólita f. 2. Edingtonite. 3. Síntese hidrotérmia. I. Figueira, Bruno Apolo Miranda, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 553.2

Bibliotecária - Documentalista: Renata Ferreira – CRB/2 1440

AMANDA KESLEY CARDOZO CANCIO

**SÍNTESE HIDROTERMAL DE ZEÓLITA A PARTIR DE REJEITOS DE
CAULIM DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE
POLUENTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Ciências e Tecnologia das águas para a obtenção do grau de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal do Oeste do Pará.

Conceito: **Aprovado- 9,2**

Data de Aprovação 23/04/21

Bruno Figueira

Prof. Dr. Bruno Figueira
UFOPA
SAPE 2142981

Orientador

Prof. Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira.

Lucinewton Silva de Moura

Avaliador Interno

Prof. Dr. Lucinewton Silva de Moura.

Israel Nunes Henrique

Avaliador Interno

Prof. Dr. Israel Nunes Henrique.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço está vitória a Deus. Uma etapa vencida, a força da persistência em concluir esta etapa vem de ti e através de seu grande amor.

Sou grata aos meus avôs (Aloncio Cancio, Nazaré Cancio, Benedito Cardoso e Tereza Cardoso), pais (Alonso Cancio e Vera Cardozo), irmãos (Aloncio neto Cancio e Emily Cancio) tios e primos por sempre acreditaram no meu potencial, com seu apoio incondicional, tudo que sou e consegui até agora é resultado da melhor educação que tive, o amor da família, meus eternos agradecimentos.

Ao meu orientador Bruno Figueira, por aceitar conduzir esse trabalho de pesquisa, pela sua dedicação, incentivo e paciência durante todo o desenvolvimento desse projeto, sua experiência e vasto conhecimento fizeram toda a diferença para finalizar mais um ciclo em minha vida, não tenho palavras para expressar o quanto sou grata.

Aos amigos (as) que estabeleceram um laço de amizade, que direta ou indiretamente contribuíram com palavras de carinho e incentivo para não desistir, em especial a Eduarda Teixeira, Ádria Leal, Rafael Paixão, Carolina Pomar, Solange Pimental, Ana Guimarães, Karina Carmo e Silvana Reis.

Também agradeço aos meus amigos (Renata, Thayná, Henrique, Kauany, Heloisa, Maria e Kássia, Amanda, Nayara) do Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM), que sempre me auxiliaram desde o início deste projeto de pesquisa, muito obrigada.

Ao grupo de estudos AMJ Engenharia (Alessandra Sousa, João Viel, Johnathas Rodrigues, Matheus Canto e Mateus Sobral) que no decorrer deste curso foram mais que colegas de classe se tornaram irmãos do coração, momentos de felicidades e aflições a cada disciplina concluída nós tornaram mais próximos, obrigada.

Também agradeço à Universidade Federal do Oeste do Pará e seus docentes pelo estímulo a trilhar o caminho da pesquisa científica na Amazônia, gratidão.

RESUMO

Neste trabalho, material zeolítico do tipo F com estrutura análoga ao mineral chamado de Edingtonite, foi sintetizado utilizando como fonte principal de silício e alumínio um rejeito de caulim do município de Vitória do Jarí, no Amapá; o material de partida e a fase zeólita F (EDI) foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo posteriormente avaliados quanto à capacidade de adsorção por azul de metileno. O processo de síntese ocorreu em condições hidrotermais através de autoclavagem estática e os efeitos tempo-temperatura, assim como também a razão molar do ativador alcalino KOH foram investigados. Os resultados mostram que na metodologia desenvolvida com o rejeito de caulim, inicialmente calcinado a 700 °C por 2 horas, submetido em seguida à reação em meio alcalino a 150°C por 24 horas na presença de 7,0 g de KOH juntamente com 3,1g de metacaulim; foi obtida zeólita do tipo F com boa cristalinidade e com parâmetros de cela unitária sendo $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,04$. Os dados de adsorção determinados por espectrofotometria UV-visível e ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich sugerem que o material zeolítico apresenta uma razoável capacidade adsorptiva apresentando eficiência de remoção de no máximo 37 % demonstrando assim, ser um material alternativo e de baixo custo para a remoção de corantes em solução aquosa no tratamento de efluentes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: zeólita f. edingtonite. síntese hidrotérmica. caulim. adsorção.

ABSTRACT

In this work, type F zeolitic material with a structure analogous to the mineral called Edingtonite, was synthesized using a kaolin tailing from the city of Vitória do Jarí, in Amapá, as the main source of silicon and aluminum; the starting material and the zeolite F (EDI) phase were characterized by X-ray diffraction (DRX), X-ray fluorescence (FRX) and transmission electron microscopy (MET), being subsequently evaluated for the adsorption capacity by blue of methylene. The synthesis process took place in hydrothermal conditions through static autoclaving and the time-temperature effects, as well as the molar ratios of the alkaline activator KOH were investigated. The results show that in the methodology developed with the kaolin tailings, initially calcined at 700 ° C for 2 hours, then subjected to the reaction in an alkaline medium at 150°C for 24 hours in the presence of 7.0 g of KOH along with 3.1 g metakaolin; type F zeolite with good crystallinity and with unit cell parameters was obtained with $a = b = 9.82 \text{ \AA}$, $c = 13.04$. The adsorption data determined by UV-visible spectrophotometry and adjusted by the Langmuir and Freundlich models suggest that the zeolitic material has a reasonable adsorptive capacity, showing removal efficiency of at most 37%, thus demonstrating to be an alternative and low-cost material for the removal of dyes in aqueous solution in the treatment of industrial effluents.

KEYWORDS: zeolite f. edingtonite. hydrothermal synthesis. kaolin. adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da sequência de empilhamento das folhas T-O na estrutura da caulinita.	12
Figura 2. Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.	14
Figura 3. Unidades de construção secundárias e seus símbolos estruturais.	15
Figura 4. Sequência estrutural das zeólitas desde as unidades de construção primárias (PBU's) até as unidades de construção composta (CBU)	16
Figura 5. Ilustração da adsorção de molécula de acetona em um supercanal (13,2 Å) de zeólita Y.	18
Figura 6. Ilustração da conversão de éter dimetílico em propileno e butileno utilizando zeólita MCM-68.	19
Figura 7. Ilustração de uma molécula de água entrando nos poros de uma zeólita microporosa (A), enquanto moléculas maiores de CO ₂ são rejeitadas (B).	19
Figura 8. Estruturas das peneiras moleculares mesoporosa, A. hexagonal; B. cúbica; C. lamelar.	20
Figura 9. Ilustração da propriedade de troca catiônica em zeólitas.	20
Figura 10. Estrutura da Zeólita F (EDI). A) representação simplificada. Fonte: Baerlocher et al., 2001. B) Organização dos tetraédricos de Si e Al. Fonte: Yuan et al., 2017.	23
Figura 11. Representação esquemática da rota de síntese empregada neste trabalho.	25
Figura 12. Padrão DRX da amostra de rejeito do Jari, Amapá, Brasil. (A: anatásio; K: kaolinita; M: muscovita)	29
Figura 13. Influência da concentração do ativador alcalino KOH. (C = coríndon; Q = quartz; Zeo F = zeólita F)	31
Figura 14. Influência da temperatura (25 – 200°C) da amostra 5-Zeo-7,0g de KOH.	32
Figura 15. Influência do tempo (1 a 24 horas) da amostra 5-Zeo-7,0g de KOH.	33
Figura 16. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)	33
Figura 17. Curva de Calibração para o corante AM.	34
Figura 18. Efeito do pH na remoção de AM por zeólita tipo F.	35
Figura 19. Efeito do tempo de adsorção de AM por zeólita-F	36
Figura 20. Modo linear da isoterma de Langmuir e Freundlich.	37

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Geral:	11
2.2 Específicos:	11
3 REVISÃO DA LITERATURA	12
3.1 Caulim	12
3.2 Zeólita	14
3.2.1 Conceito	14
3.2.2 Estrutura e classificação	15
3.2.3 Propriedades e aplicações	17
3.2.3.1 Adsorventes	17
3.2.3.2 Catalisadores	18
3.2.3.3 Peneira Molecular	19
3.2.3.4 Troca Iônica	20
3.2.4 Síntese de Zeólitas naturais e sintéticas	21
3.2.5 Zeólitas F	22
3.3 Uso de corante têxtil e suas implicações ambientais	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Síntese Hidrotérmica da Zeólita f	25
4.2 Estudo de Adsorção	26
4.3 Técnicas de Caracterização	27
4.3.1 Difractometria de Raio X (DRX)	27
4.3.2 Fluorescência de Raio X (FRX)	28
4.3.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)	28
4.3.4 Espectrofotometria UV-Visível	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Caracterização do material de partida– Caulim do Rio Jarí	29
5.2 Transformação do Rejeito em Zeólita F	30
5.2.1 Influência da concentração do ativador alcalino (KOH)	30
5.2.2 Influência da temperatura	31
5.2.3 Influência do tempo	32
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33

5.3 Estudos de Adsorção	34
5.3.1 Efeito do pH.....	34
5.3.2 Efeito do tempo de contato.....	35
5.3.3 Isotermas de adsorção.....	36
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

O 8º anuário mineral do Pará, revelou que o estado possui um enorme potencial para se tornar um dos maiores centros mineradores do mundo. O setor da indústria de mineração, por exemplo, movimentou mais de 12 bilhões de dólares em exportações de minérios, entre eles o ferro, cobre, manganês, bauxita, níquel, caulim, ouro e silício. Em se tratando do caulim, cerca de 1,5 toneladas foram exportadas principalmente para a Bélgica, Canadá e Estados Unidos (Simineral, 2019).

A produção de caulim é destinada principalmente para a fabricação de papéis comuns e revestidos, e como em todo processo de beneficiamento mineral, o caulim passa por tratamento físico-químico que geram dois tipos de rejeitos principais: o primeiro é constituído por quartzo e o segundo é constituído por caulinita, trata-se de um rejeito com granulometria maior que 2µm que é despejado em extensas bacias de sedimentação (Luz et al., 2005; Bertolino et al., 2012).

Esse resíduo rico em caulinita, pode ser considerado como caulim puro, sendo utilizado como material de partida para a obtenção de vários tipos de zeólitas sintéticas, como por exemplo: na construção civil, para obtenção de bloco de concreto ou na substituição da areia em blocos de areia e cimento; na produção de cerâmicas, para confecção de telhas e porcelanato (Karle et al., 1996; Basaldella et al., 1998; Contreras et al., 2000; Rezende et al., 2006; Menezes et al., 2007; Maia et al., 2007; Acorsi et al., 2009; Maia et al., 2019; Anjos & Neves, 2011; Sousa et al., 2016).

O grupo zeólita abrange minerais naturais (analcima, chabazita, modernita e ferrierita) ou sintéticos (tipo A, X, Y, W e F), que são considerados como silicatos de alumínio hidratado constituído a base de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (Na, K, Mg e Ca) (Sherman, 1999). Esses minerais possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas e uma estrutura microporosas bem definida que os tornam excelentes absorventes (Hernández et al., 2018), catalisadores (Yilmaz et al., 2009; Gallego et al., 2017), trocadores iônicos (Townsend & Coker, 2001) e fertilizantes (Tsintskaladze et al., 2016).

Devido as suas propriedades estruturais, o grupo das zeólitas se destaca por sua elevada capacidade em adsorver poluentes orgânicos e inorgânicos. Por exemplo: resíduo farmacêuticos e pesticidas (Smedt et al., 2015; An et al., 2016), corantes (Wang et al., 2009; Abukhadra et al., 2019), hidrocarbonetos aromáticos (Ruso et al., 2018) e compostos orgânicos voláteis (Fernandes & Pires 2016).

Em relação a zeólita F, objeto deste estudo, sua estrutura se apresenta em forma de canais formados por tetraedros de alumínio e oxigênio e no interior desses canais estão acomodados cátions de potássio e moléculas de água (Newsam, 1986). Esse tipo de zeólita mostrou ter um excelente potencial para a eliminação de amônia no sistema de hemodiálise (Derakhshankhah et al., 2020) e como corretivo de solo para o cultivo de milho devido à sua afinidade com o NH_4^+ (Jaccula et al., 2006).

Dentro desse contexto, este trabalho descreve a síntese de zeólita tipo F obtida a partir de rejeito de caulim da mina Jarí no estado do Amapá (Brasil) e sua aplicação na adsorção do poluente têxtil azul de metileno.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral:

Avaliar a possibilidade de transformação de rejeitos de caulim da Amazônia provenientes da mina localizada no município de Vitória do Jarí, no Amapá, para a produção de zeólita tipo F.

2.2 Específicos:

- 1) Caracterização mineralógica do rejeito de caulim por difratometria de raios-X e sua metacaulinização a 700°C.
- 2) Monitorar a transformação do metacaulim em zeólita F através de tratamento hidrotérmico com variação das condições de síntese (razão KOH, temperatura e tempo).
- 3) Caracterização da zeólita F por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão.
- 4) Aplicar o material zeolítico na adsorção de azul de metileno

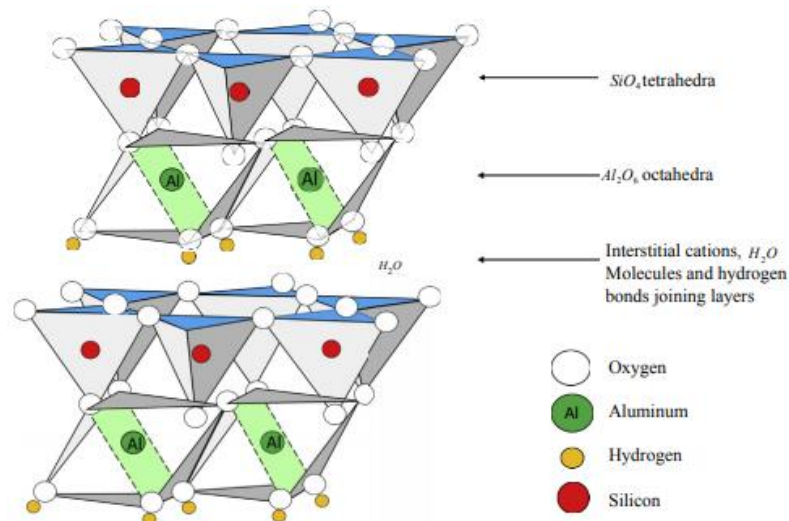
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Caulim

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha com alta concentração de caulinita, quanto para o produto resultante do seu beneficiamento ou ainda para designar um grupo de minerais, incluindo caulinita, nacrita, diquita e haloisita (Luz et al., 2005).

O caulim é uma rocha de granulometria fina composta essencialmente por um argilomineral chamado caulinita, esse argilomineral é um silicato de alumínio hidratado com fórmula empírica sendo $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$. Em termos estruturais, o caulim é um filossilicato de estrutura em forma de folhas superpostas com empilhamento regular na proporção 1:1. Esse empilhamento é do tipo T – O, ou seja, uma folha tetraédrica formada por silício e oxigênio, e outra folha octaédrica formada por alumínio, oxigênio e hidroxilas (Klein & Dutrow, 2012) (Fig. 1).

Figura 1. Representação da sequência de empilhamento das folhas T-O na estrutura da caulinita.



Fonte: Valapa et al., 2017.

No Brasil, os depósitos de caulim são do tipo sedimentar e estão localizados nos Estados do Pará, Amazonas e Amapá. Caracterizam-se por serem grandes reservas com propriedades físico-químicas variadas o que possibilita diversas aplicações industriais (Luz et al., 2008).

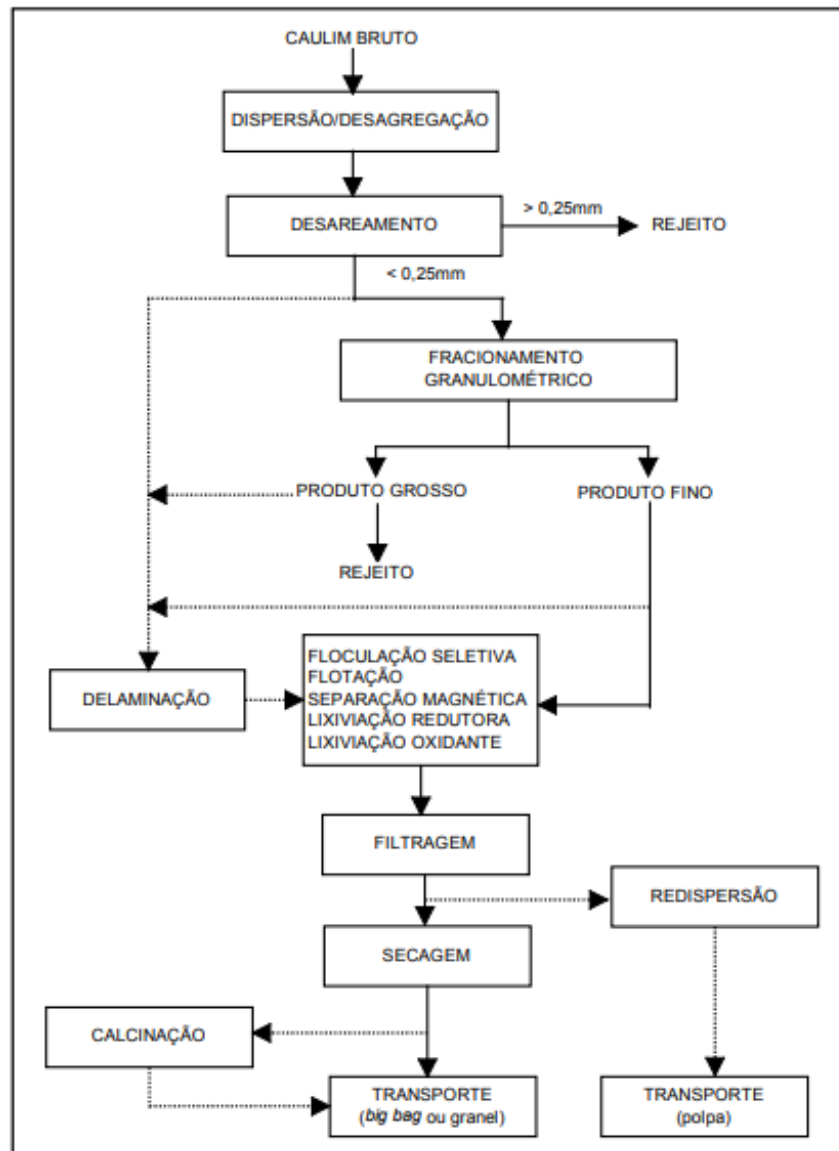
No Amapá, a lavra do caulim é do tipo mina a céu aberto e o beneficiamento ocorre por processo úmido, ou seja, o minério bruto de caulim é misturado com água e passado em peneira e hidrociclone (centrífuga) para a retirada da fração areia quartzosa, normalmente constituída por quartzo, com 90% de caulim e 10% de areia, inicialmente. Essas etapas geram o primeiro tipo de resíduo constituído basicamente por partículas grosseiras de quartzo sob a forma de areia. O produto final, com granulometria menor que 0,25mm, segue para as próximas etapas

de centrifugação, separação magnética, branqueamento (lixiviação oxidante e redutora), filtragem e secagem. No final deste beneficiamento é gerado o segundo tipo de resíduo constituído basicamente por caulinita (Hildebrando, 2012; Xavier & Costa, 2019). O fluxograma abaixo ilustra de modo simplificado as etapas do processo de beneficiamento de caulim, via úmida (Fig. 2).

Além de alimentar a indústria de preparo e cobertura de papel, o caulim também pode ser usado na composição de pastas cerâmicas, na fabricação de materiais refratários, plásticos, tintas, adesivos, catalisadores, para craqueamento de petróleo e fibra de vidro (Murray, 2000; Garcia et al., 2009; Karakaş et al., 2014; Gallego et al., 2017; Mokwa et al., 2019).

Igualmente o resíduo tipo 2 demonstrou ter alta capacidade para ser aplicado em diversas áreas, entre elas na produção de nanomateriais, como goepolimeros (Longhi et al., 2016), nanoadsorvente para tratamento de afluentes (Mustapha et al., 2020), aditivos para proteção de solos (Mukri et al., 2018) e principalmente para obtenção de diversos tipos de zeólitas (Maia et al., 2019)

Figura 2. Diagrama simplificado do beneficiamento de caulim, via úmida.



Fonte: Luz et al., 2008.

3.2 Zeólita

3.2.1 Conceito

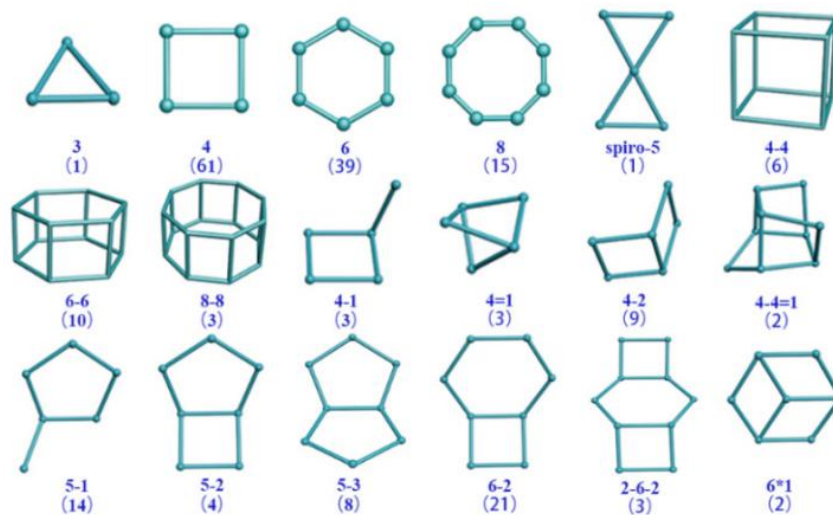
O termo “zeólita” é de origem grega derivada das palavras zeo = ferver e lithos = pedra (a pedra que ferve), e foi empregado em 1756 pelo mineralogista Alex Frederick Crönstedt para designar, segundo (Breck, 1974), uma família de minerais que contêm alumínio, silício e oxigênio que se compartilham formando uma estrutura aberta de tetraedros de silício e alumínio, ligados entre si por átomos de oxigênio.

O conceito mais moderno elaborado pelo subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association (IZA), considera zeólita como toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion (Resende et al, 2008).

3.2.2 Estrutura e classificação

As zeólitas possuem uma rede cristalina de tetraedros TO_4 , onde T normalmente são átomos de silício ou alumínio (SiO_4 ou AlO_4) ligados por quatro átomos de oxigênio. Esses tetraédros são unidades de construção primárias (PBU's) que compartilham átomos de oxigênio entre si formando uma malha tridimensional que corresponde as unidades de construção secundária (SBU's). Essas unidades secundárias podem contém até 16T constituindo um arranjo na forma de anéis (R) simples (S) ou duplos (D) de quatro, cinco, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (Ramsay & Kallus, 2000; Ren et al., 2020) (Fig. 3).

Figura 3. Unidades de construção secundárias e seus símbolos estruturais.

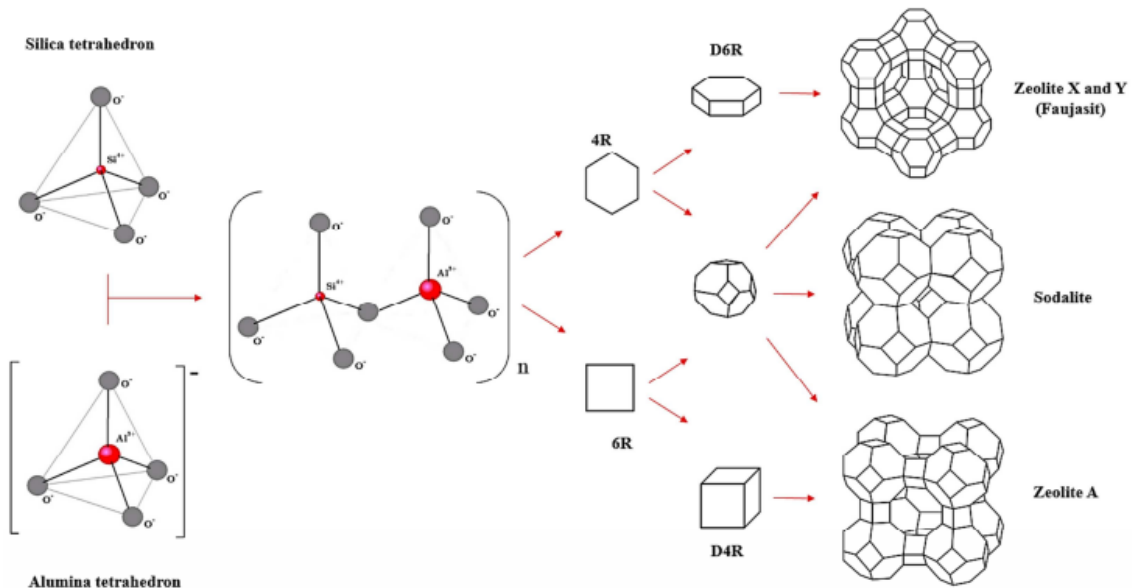


Fonte: Ren et al., 2020.

Por sua vez, as unidades de construção secundária se agrupam em diferentes combinações formando vários tipos de estruturas poliédricas (cubos, octaedros e prismas hexagonais), chamados de unidade de construção composta (CBU). Essas diferentes estruturas originam nano poros, ou seja, canais e cavidades também distintos para cada tipo de zeólita. Essas características tornam as zeólitas um material altamente poroso com alta seletividade de adsorção, alta capacidade de troca iônica e área superficial, além do enorme potencial aplicações catalíticas (Mousavi et al., 2013; Salehi & Anbia, 2017). A figura abaixo ilustra a

sequência de formação da rede cristalina da zeólita, desde as unidades primárias até as compostas e exemplo de alguns tipos de zeólitas (Fig. 4).

Figura 4. Sequência estrutural das zeólitas desde as unidades de construção primárias (PBU's) até as unidades de construção composta (CBU)



Fonte: Salehi & Anbia, 2017.

Quanto a classificação, as zeólitas podem ser agrupadas de acordo com diversos critérios, dentre eles:

- ❖ De ocorrência: natural (analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita, filipsita, ferrierita e faujasita e etc) ou não – sintéticos (Tipo A, tipos X e Y, ZSM-5, tipo B, tipo P e F, entre outros);
- ❖ Tipo estrutural: (anel simples de 4 tetraedros (S4R), anel simples de 6 tetraedros (S6R), anel duplo de 4 tetraedros (D4R) e anel duplo de 6 tetraedros (D6R), entre outros),
- ❖ Abertura dos poros: *pequenos* (aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm), *intermediários* (aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm), *grandes* (aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,60 a 0,80nm)
- ❖ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): utiliza um código de três letras com base na estrutura e sem levar em consideração a composição química elementar e nem a distribuição dos possíveis átomos incorporados (chabazita – CHA; zeólita A – LTA; Tipo F – EDI, entre outros).

As características e discussão detalhada destes critérios podem ser encontrados no Atlas of zeolite framework types editado por Baerlocher et al., (2001). A tabela abaixo contém

informações de algumas zeólitas naturais e sintéticas com base nos critérios de classificação acima (tabela 1).

Tabela 1. Alguns critérios de classificação do grupo zeólitas.

Nome	Código (IUPAC)	Tamanho do microporo	Diâmetro do poro em Å	Unidade de Construção Secundária
Chabazita	CHA	Pequeno	3,8 x 3,8	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)
Erionita	ERI	Médio	3,6 x 5,1	Anel simples de 6 tetraedros (S6R)
Faujasita	FAU	Grande	7,4	Anel duplo de 6 tetraedros (D6R)
Mordenita	MOR	Grande - Médio	6,5 x 7,0; 2,6 x 5,7	Complexa 5 – 1 T ₈ O ₁₆
Ferrierita	FER	Pequeno	3.5 x 4.8; 5.4 x 4.2	Anel simples de 8 ou 10 tetraedros (S8R) ou (S10R)
Type A	LTA	Pequeno	4,1	Anel duplo de 4 tetraedros (D4R)
ZSM-5	MFI	Médio	5,3 x 5,6	Anel simples de 5 tetraedros (S5R)
VPI-5	VFI	Super grande	12,1	mais de 12 átomos de T
Tipo L	LTL	Grande	7,1	Anel duplo de 6 tetraedros D6R
Tipos F	EDI	Pequeno	2,8 x 3,8 e 2,0 x 3,1	Anel simples de 8 tetraedros (S8R)

Fonte: adaptado de Baerlocher et al., (2001).

3.2.3 Propriedades e aplicações

Os microporos presentes na estrutura das zeólitas servem como canais que se interconectam, e neles podem ser encontrados íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse caráter de estrutura microporosa confere às zeólitas propriedades restritas e únicas, como por exemplo: a transferência de matéria entre os canais; alta capacidade de troca catiônica; superfície interna muito maior quando comparada à sua superfície externa; alto grau de hidratação; alta estabilidade da estrutura cristalina; adsorção seletiva de gases e vapores e propriedades catalíticas (Breck, 1974; Auerbach et al., 2003; Li et al., 2017; Harraz, 2017).

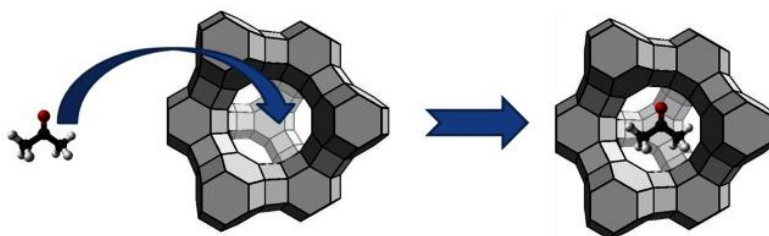
Com base nessas propriedades as zeólitas se tornam um material altamente versátil com aplicabilidade em diversas áreas: engenharia ambiental, como adsorventes (Mustapha et al., 2020); na agricultura, como trocadores catiônicos (Ramesh et al., 2011); da química e eletroquímica, principalmente como catalisadores (Yilmaz et al., 2009).

3.2.3.1 Adsorventes

As zeólitas são utilizadas em processos de adsorção por possuem áreas de superfície interna bastante elevada que são capazes de adsorver grandes quantidades de outras substâncias

que vão além da água. O tamanho dos anéis ou canais, determina o tamanho das moléculas que podem ser adsorvidas (Fig. 5). Zheng et al., 2012, exemplificaram o uso da zeólita Y para a purificação e sensores de gases, e Abruzzi et al., 2019, aplicaram a zeólita 13X na fabricação de sensores de gás, observaram principalmente a seletividade de CH_4 em uma atmosfera simulada de mina de carvão. Wang et al., 2009 utilizaram a zeólita tipo A na remoção do corante, azul de metileno, em solução aquosa.

Figura 5. Ilustração da adsorção de molécula de acetona em um supercanal (13,2 Å) de zeólita Y.



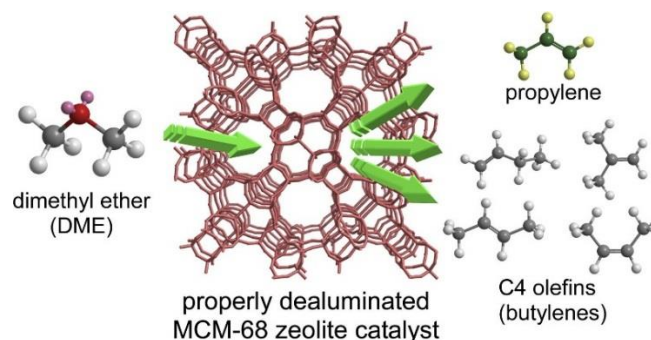
Fonte: Zheng et al., 2012.

3.2.3.2 Catalisadores

A atividade catalítica das zeólitas é atribuída a presença de sítios ácidos (sítios ativos) resultantes das unidades tetraédricas [SiO_4 ou AlO_4] na estrutura. Estes sítios podem ser de Brönsted, quando doam prótons, ou de Lewis, quando aceitam pares de elétrons. E agem como campos eletrostáticos para os quais uma molécula reagente orgânica pode ser atraída promovendo assim uma distorção em suas ligações químicas e conseqüentemente sua ruptura, o que leva o surgimento de um novo rearranjo molecular (Fig. 6) (Bortolatto, 2014).

As zeólitas são os catalisadores mais utilizados nas transformações de hidrocarbonetos em refino de petróleo e petroquímica (Jacobs et al., 2014). Para a conversão de metanol em eteno ou olefinas utilizando zeólita do tipo H-ZSM-5 (Wang et al., 2018) ou na conversão de éter dimetílico em propileno por zeólita do tipo MCM-68 (Watanabe et al., 2014). E Pozzo, (2018) aplicou diferentes tipos de zeólitas como catalisadores heterogênicos para a obtenção de ésteres alquílicos.

Figura 6. Ilustração da conversão de éter dimetílico em propileno e butileno utilizando zeólita MCM-68.

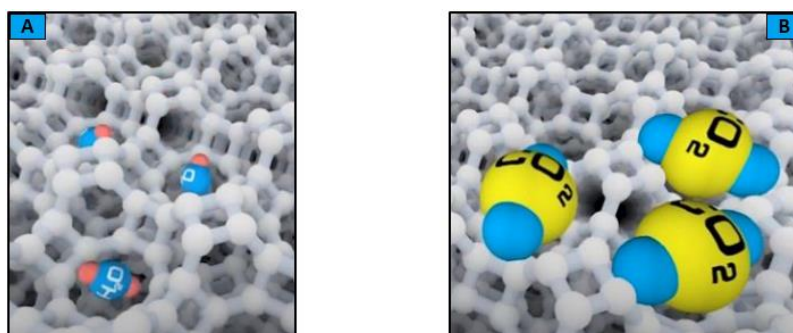


Fonte: Watanabe et al., 2014.

3.2.3.3 Peneira Molecular

Uma das propriedades mais importante das zeólitas é a sua capacidade de separar moléculas com base em seu tamanho e forma. O conceito de seletividade do tamanho molecular do qual surgiu o termo “peneira molecular” foi originalmente introduzido por J. W. McBain em 1932 para definir materiais sólidos porosos os quais exibiam a propriedade de agirem como peneiras em uma escala molecular (Breck, 1974; Hildebrando, 2012). Conforme pode ser observado na Fig. 7, enquanto moléculas com dimensão menor que o tamanho dos poros pode passar, moléculas maiores são rejeitadas.

Figura 7. Ilustração de uma molécula de água entrando nos poros de uma zeólita microporosa (A), enquanto moléculas maiores de CO₂ são rejeitadas (B).

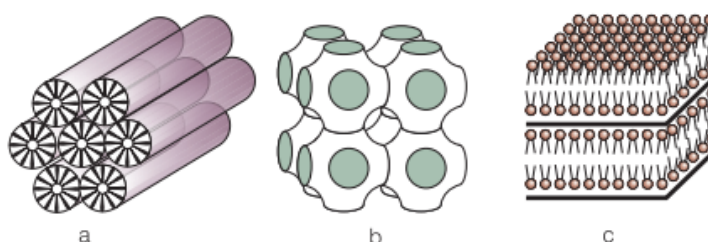


Fonte: https://www.youtube.com/watch?v=FYZOu_KcrMA.

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros relativamente maiores (as macroporosas) foram sintetizadas, o que possibilitou que moléculas muito maiores que a do dióxido de carbono fossem absorvidas. Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S (Móbil 41: Synthesis) e é composta por três membros: **1**) Com arranjo hexagonal de tubos paralelos esse membro é chamado MCM-4 (Móbil Composition of Matter)

(Fig. 8a); **2**) Com um arranjo cúbico, MCM-48 (Fig. 8b); **3**) Com arranjo em forma de folhas, é o sólido lamelar (Fig. 8c) (Mascarenhas et al., 2001).

Figura 8. Estruturas das peneiras moleculares mesoporosa, A. hexagonal; B. cúbica; C. lamelar.

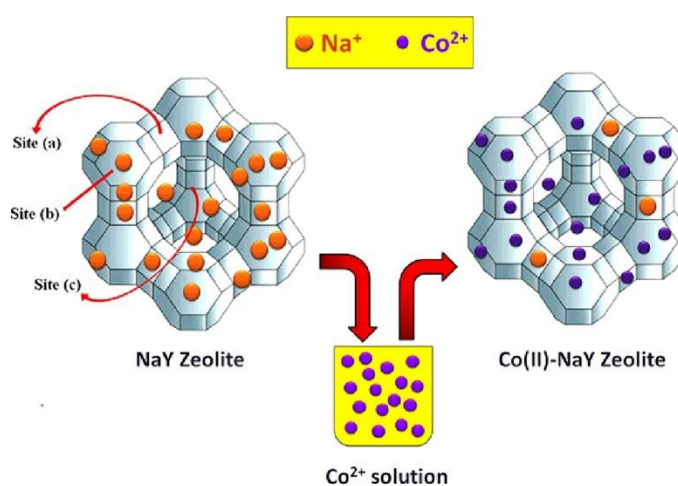


Fonte: Mascarenhas et al., 2001

3.2.3.4 Troca Iônica

A propriedade de troca iônica em zeólitas resultou da presença de cátions extras, localizados em seus canais e gaiolas. Nas estruturas de zeólita, existem vários sítios de cátions, que diferem uns dos outros na posição da estrutura e, portanto, na energia de ligação. Quando a zeólita entra em contato com uma solução eletrolítica, seus cátions escapam de seus locais e são substituídos por outros cátions da solução (Fig. 9) (Rashed & Palanisamy, 2018).

Figura 9. Ilustração da propriedade de troca catiônica em zeólitas.



Fonte: Sanaeepur et al., (2016).

Sanaeepur et al., (2016), mostraram a eficiência da zeólita Y contendo íon de sódio que foram trocados por cobalto II, para a separação de CO_2 / N_2 . Sosa & Ríos, (2001) estudaram a capacidades de troca catiônica de diferentes tipos de zeólitas (A, X, Y, ZSM-5) para a retenção de cobalto e cádmio. E Ramesh et al., 2011 descreveram está propriedade de troca fazem das

zeólitas um excelente material que podem ser usados como transportadores de nutrientes e um meio para nutrientes livres, além de aumenta a produtividade do solo e promove a eficiência do uso de nutrientes.

3.2.4 Síntese de Zeólitas naturais e sintéticas

As zeólitas naturais se originam principalmente do resfriamento lento ou rápido de magmas vulcânicos ou da interação de fluidos quentes (origem hidrotérmica). Esses magmas são supersaturados em espécies de silicato e aluminato e contêm cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos que proporcionam a formação de diversos tipos de zeólitas (Colella, 2005; Resende et al., 2008).

As zeólitas sintéticas são formadas em um ambiente, de temperatura e pressão, controlado que imita os processos hidrotérmicos que ocorrem na natureza, e geralmente usando reagentes comerciais. Dessa maneira, as zeólitas sintéticas assemelham-se as zeólitas naturais, pois possuem propriedades físico-químicas e estrutura cristalina análoga as dos naturais (Soares, 2010; Król, 2020).

Atualmente são conhecidos mais de cem tipos diferentes de estruturas de zeólitas que podem ser obtidas sinteticamente e seu material de partida vai além de reagentes comerciais, pois a maioria das pesquisas sobre a síntese de zeólitas são moldadas por aspectos ambientais, o que implica na utilização de matérias-primas naturais ou residuais para esse fim (Król, 2020).

A principal matéria-prima para a síntese de zeólitas é o caulim, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade, além de possuir proporções semelhantes de SiO_2 e Al_2O_3 , em massa (Vollmann, 2016).

A razão para o uso desse material de partida é a semelhança das estruturas da caulinita e das zeólitas. Na caulinita o Al se apresenta em coordenação octaédricas e o Si em coordenação tetraédricas, sendo, praticamente uma estrutura inalterada sob condições moderadas. Faz-se necessário a ativação térmica do caulim para torna-lo eficiente na conversão para zeólita. Na ativação térmica do caulim, as folhas tetraédricas de átomos de Si sofrem diferentes distorções próprias da fase de desidroxilação. Os átomos de Al passam de uma geometria octaédrica para uma geometria tetraédrica, em uma completa amorfização. Esta transformação do caulim para metacaulim deixa o Si e o Al mais livres, fazendo com que a fase metacaulinita apresente-se altamente reativa, sendo assim mais adequada para a síntese de zeólitas (Zatta, 2010; Wang et al., 2016).

A transformação do metacaulim em zeólitas se dá principalmente pelo método hidrotermal. Esse método tornou-se uma rota fácil e rápida para a obtenção de diferentes tipos

de zeólitas. Segundo Byrappa & Yoshimura, (2001) a definição deste método é dando: “como qualquer reação química heterogênea, na presença de um solvente (aquoso ou não), acima da temperatura ambiente e a pressões acima de 1,0 atm que ocorre em sistema fechado (vasos selados - autoclaves)”.

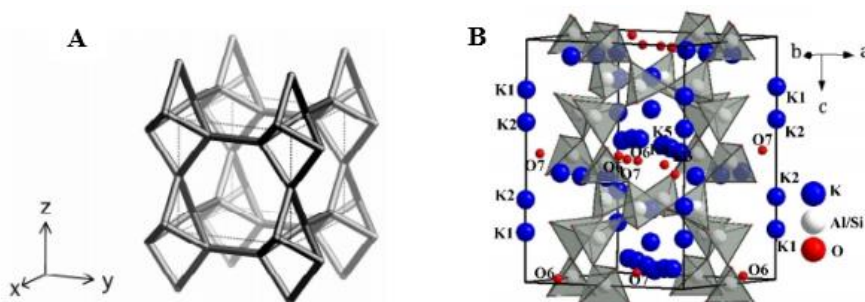
Um grande número de parâmetros de síntese podem influenciar positivo ou negativamente na formação de uma fase específica de zeólita, porém os mais importantes são: *tempo* (geralmente a cristalinidade aumenta com o tempo); a *temperatura* (influncia na nucleação e no crescimento dos cristais), a *alcalinidade* da mistura reacional (pode afetar o tamanho da partícula e morfologia das zeólitas.), e a *relação Si/Al* (não existe nenhuma correlação quantitativa fixa entre Si/Al) (Cejka et al., 2007; Vollmann, 2016).

3.2.5 Zeólitas F

A zeólita tipo F é um mineral sintético com estrutura do tipo (EDI), a sigla é derivada do mineral de ocorrência natural chamado de Edingtonite, relato pela primeira vez em 1825, cuja fórmula química é $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{4H}_2\text{O}$ (Colella, 2005). Segundo Baerlocher et al., (2001) este mineral cristaliza-se no sistema cristalino orthorhombico com grupo espacial 222 e parâmetro de célula unitária igual $a = 9.550\text{Å}$, $b = 9.665\text{Å}$, $c = 6.523\text{Å}$, enquanto que o material sintético cristaliza-se no sistema cristalino tetragonal com grupo espacial $P\bar{4}m2$ e parâmetro de célula unitária sendo $a = b = 6.9\text{Å}$, $c = 6.4\text{Å}$.

A estrutura da zeólita F (EDI) consiste na unidade de construção secundária do tipo 4=1, sendo umas cadeias reticuladas de tetraedros T_5O_{10} caracterizados por dois tipos de canais, um formado por quatro átomos T e outro consistindo de oito átomos T. Esses canais são interconectados e os cátions K^+ juntamente com moléculas de água estão localizados dentro deles (Novembre et al., 2014). O compartilhamento dos cantos e bordas desses tetraedros formam anéis de 8 membros que são empilhados paralelamente ao eixo c , gerando uma cadeia infinita com uma distância de repetição de $6,6\text{Å}$, que é o parâmetro da célula c em uma estrutura idealizada (Lee et al., 2000). A Fig. 10a ilustra de modo simplificado a estrutura da zeólita no plano $00l$, e a Fig. 10b ilustra a organização dos tetraedros de Si e Al, os cátions de K^+ e oxigênio na estrutura da zeólita.

Figura 10. Estrutura da Zeólita F (EDI). **A)** representação simplificada. **Fonte:** Baerlocher et al., 2001. **B)** Organização dos tetraédricos de Si e Al. **Fonte:** Yuan et al., 2017.



A) representação simplificada. **Fonte:** Baerlocher et al., 2001. **B)** Organização dos tetraédricos de Si e Al. **Fonte:** Yuan et al., 2017.

Matsumoto et al., (2006) realizaram a síntese de zeólita F através do método hidrotermal, variando temperatura faixa de 60-100°C, usando uma mistura de sílica e alumina como material de partida e adicionaram uma solução de LiOH para obter uma zeólita (EDI) no sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Lee et al., (2000), também sintetizaram zeólita tipo F pelo método hidrotermal, a 100°C por 5 dias, e o material de partida foi reagentes comerciais (Ga_2O_3 , NaOH e Sílica coloidal) com adição de RbOH para obter a zeólita no sistema $\text{Rb}_7\text{NaGa}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cuja informações cristalográficas foram: sistema cristalino – tetragonal; grupo espacial – $P\bar{4}2_1c$, com parâmetro de célula sendo $a = 9.773$ e $c = 13.141\text{Å}$.

Miyaji et al., (2009) utilizaram cinzas de carvão, como matéria-prima, para sintetizar zeólita F. Sobre cinzas foram adicionado solução de KOH (8 mol) e agitada por 48h a 95°C sob o sistema aberto (pressão atmosférica) e obtiveram uma zeólita no sistema $\text{K}_2-\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8-3\text{H}_2\text{O}$. Yuan et al., (2017) usaram K-feldspato, do condado de Rongcheng na China, como material de partida para a obtenção de zeólita F. Estudaram a influência da concentração de KOH no meio reacional para a formação da zeólita e investigaram a propriedade de liberação lenta do potássio, pois uma zeólita F contendo K-feldspato pode fornecer o elemento potássio necessário às plantas e também diminuir a perda de nutrição e água.

3.3 Uso de corante têxtil e suas implicações ambientais

Muitas indústrias, como de couro, papel, plástico, alimentícia, farmacêutica ou cosmética e principalmente a têxtil, utilizam corantes sintéticos para colorir seus produtos e também consomem grandes volumes de água. A indústria têxtil é o segundo setor que mais consome água, e está deve retornar a fonte de onde foi captada com os mesmos, ou superiores, parâmetros de qualidade que entrou no sistema de beneficiamento da indústria (Extremera et al., 2012; Santos 2020).

No entanto, um tratamento ineficiente da água residual industrial pode causar a contaminação de efluentes por corantes sintéticos. Os corantes geralmente têm estruturas moleculares aromáticas complexas que os tornam mais estáveis e difíceis de biodegradar. A presença dessas substâncias no ambiente aquático reduz a penetração da luz e perturba os ciclos biológicos da biota aquática, potencialmente afetando as atividades fotoquímicas. Além disso, pode apresentar risco aos seres humanos, como disfunção no sistema reprodutivo, cérebro e sistema nervoso central (Elmoubarki et al., 2017; Boubakri et al., 2018).

Os corantes têxteis são compostos orgânicos, cuja finalidade é conferir a uma certa fibra determinada cor durante o processo de tingimento. No Brasil, o corante mais utilizado é do tipo reativo, aplicado em fibras celulósicas como o algodão, e representa a categoria principal dos corantes sintéticos. Os corantes reativos são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, devido à sua excelente capacidade de ligação com as fibras por meio de ligações covalentes entre o grupo reativo e a fibra (Paula & Braga, 2011; Darsana et al. 2015).

Nesta classe se encontra o corante chamado azul de metileno, é um corante catiônico muito empregado no tingimento de tecidos de algodões e lãs, de fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ é solúvel em água, pouco biodegradável e fortemente tóxico. Quando não tratado de forma adequada, o lançamento não controlado em efluentes também pode causar danos ambientais como limitar a passagem de radiação solar e conseqüentemente diminuindo a atividade fotossintética natural, provocando alterações na biota aquática (Silva & Oliveira, 2012; Huang et al., 2018).

A remoção desse e de outros corantes orgânicos em efluente contaminados se tornou uma ação constante no campo da remediação ambiental e controle da poluição. Dentre os diversos processos físicos e químicos ou métodos de tratamento de água a técnica de adsorção mostra-se eficaz e economicamente viável, pois combina baixo custo, disponibilidade de diferentes adsorventes e alta taxa de remoção (Honorato et al., 2015; Pessôa, 2019).

Dentre os diferentes adsorventes que mostraram sua eficiência na remoção de azul de metileno em solução aquosa, podemos citar: a casca de pinhão (Cardoso, 2010), casca do limão (Costa & Melo, 2018), em carvão de coco verde e carvão ativado (Stoppe et al., 2019), bagaço de cana de açúcar (Jorge et al., 2015), resíduos de materiais cerâmicos (Dominguini et al., 2014), argila bentonita (Souza et al., 2019), argila vermiculita (Batista et al., 2014), hidróxido duplo lamelar – HDL (Starukh et al., 2016; Lara et al., 2016; Elmoubarki et al., 2017) e zeólitas (Fungaro & Bruno, 2009; Hildebrando, 2012; Silva, 2014; Guterres et al., 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese Hidrotérmica da Zeólita f

Inicialmente, cerca de 24g de caulim proveniente da mina Jarí no Amapá, foram calcinados em mufla a 700°C por 2h, com o objetivo de obter uma fase amorfa, conhecida como metacaulim. Posteriormente, adicionados cerca de 3,1g de metacaulim juntamente com hidróxido de potássio (KOH), nas concentrações variando de 0,25g – 12g, foram colocados em um gral de ágata e macerados até se obter uma mistura homogênea. Em seguida a mistura foi transferida para uma autoclave ou reator e adicionado 18 ml de água destilada e então submetida a um tratamento hidrotérmico na estufa a 110°C por 24 horas. Após o tratamento hidrotérmico o produto final foi lavado com água destilada e seco naturalmente e codificada como Ama-Zeo-F (Fig. 11). É importante ressaltar que ao encontrar a concentração ideal de KOH para a formação da zeólita F, outros parâmetros de síntese foram investigados, como: temperatura (25 – 200°C) e tempo (1h – 24h).

Figura 11. Representação esquemática da rota de síntese empregada neste trabalho.



Fonte: Autora

4.2 Estudo de Adsorção

A partir de uma solução estoque do azul de metileno - AM de concentração inicial de 200 ppm, foram preparadas por diluição as soluções com concentrações de 3, 5, 10, 20 e 40 ppm usadas na curva de calibração. Todos os testes foram realizados em duplicata, com massa do adsorvente de 100 mg, volume das soluções de 25 mL, agitadas a 200 rpm por 60 minutos a fim de atingir o equilíbrio de adsorção. Após o tempo estudado, o sobrenadante foi filtrado em papel filtro nº 42 e a concentração final das soluções foram determinadas por espectroscopia UV-Visível. A quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de material zeolítico, q (mg/g^{-1}) (eq. 1) e a eficiência de remoção do corante, (%), foram calculadas conforme as equações (eq. 2):

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg/L^{-1});

C_i : concentração inicial do adsorvato (mg/L^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g)

Para o teste de pH usou-se uma concentração do corante de 100 ppm em um volume de 25 ml. A faixa de pH analisado foi 3, 5, 7 e 9. Esses valores foram ajustados com ácido clorídrico (0,1 M) e hidróxido de sódio (0,1 M), e em seguida as soluções foram agitadas por 24 horas.

O efeito do tempo de contato foi estudado no intervalo de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 minutos, usando apenas uma concentração de azul de metileno de 40 ppm.

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas aos dados de adsorção obtidos das concentrações iniciais de 40, 50, 70 e 100 ppm do corante, no tempo de equilíbrio de 30 min. As constantes das isotermas de Langmuir (q_{max} , K_L) e Freundlich (K_F , $1/n$) foram determinadas, respectivamente, por regressão linear usando as eq. 3 e 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{max}}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\text{max}}} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg/L^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/L^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L^{-1}).

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{-1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Com base na regressão linear os parâmetros de Langmuir: q_{max} , pode ser obtido a partir da divisão ($1/\text{slope}$) e K_L pode ser calculado a partir da divisão do slope/intercepto. Os parâmetros de Freundlich: $1/n$, consiste no próprio valor do slope, enquanto K_F consiste no anti log do valor do intercepto e n é obtido pela divisão de 1 sobre o slope.

R_L é um fator de separação adimensional muito usado no modelo de Langmuir (Nascimento et al., 2014) e pode ser obtido através da Eq. (5) onde C_o (mg/L^{-1}) é a concentração inicial de corante. O valor de R_L indica que o tipo de isoterma pode ser desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{eq. 5})$$

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Difractometria de Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificação das fases minerais dos rejeitos e produtos sintéticos. Dessa forma, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (UFOPA). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ / \text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente. A identificação das fases foi feita através do programa HighScore X'pert (Panalytical).

4.3.2 Fluorescência de Raio X (FRX)

A composição química dos rejeitos foi obtida em espectrômetro de Fluorescência de raios-X Sequencial (Espectrômetro PANalytical Axios Max.), pertence ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - LAMIR da UFPR, equipado com tubo de raios-x cerâmico anodo de Rh. Para a determinação semi-quantitativa dos elementos, foram preparadas pastilhas fundidas a partir da mistura de 1g da amostra com 8g de tetraborato de lítio, em cadinho de Pt, fundidas em Máquina de fusão VULCAN. O material foi colocado num molde da mesma liga para a obtenção do disco de vidro. O resultado da perda ao fogo foi obtido por calcinação de outra alíquota de 1g de amostra, em mufla a 1000 °C por 1,5h.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

A MET foi realizada inicialmente no Centro de tecnologias estratégicas do Nordeste – CETENE, em um equipamento da marca Morgagni 268D com número de série: D749, operado pelo Software: Olympus SIS, ITEM. A análise de MET foi realizada utilizando os parâmetros (Tensão de Aceleração = 80 keV, vácuo: 1.5×10^{-3} PA, e Spot = 1.0) para imagens de elétrons Transmitidos (TE). A MET permite a análise de características microestruturais dos compostos produzidos, particularmente morfologia e propriedades estruturais.

4.3.4 Espectrofotometria UV-Visível

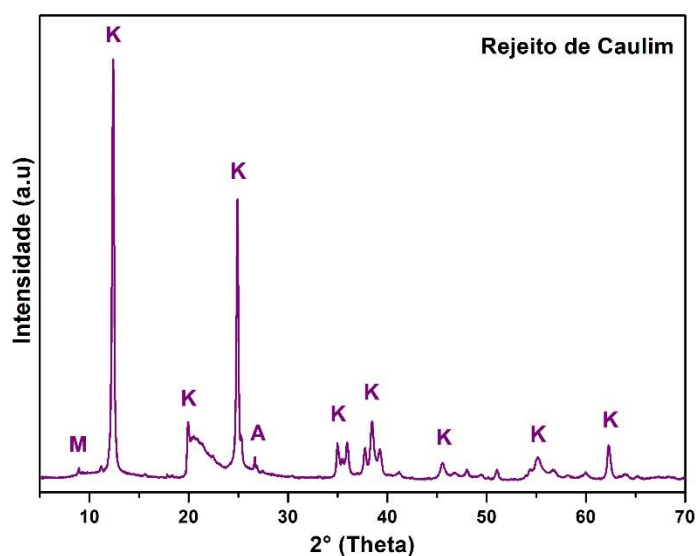
Utilizou-se um espectrofotômetro Varian Cary 50 com faixa de comprimento de onda de 190-1100 nm, largura de banda espectral fixa de aproximadamente 1,5 nm, fonte única de lâmpada de pulso xenônio de espectro total, taxas de varredura máxima é de 24000 nm/min com uma taxa de coleta de dados de 80 pontos por segundo e leituras de ABS até 3. As leituras com $\lambda_{(\max)} = 663\text{nm}$, para azul de metileno, foram realizadas no laboratório de análise química, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material de partida– Caulim do Rio Jari

O caulim coletado na bacia de rejeitos do Jari, situada no estado do Amapá e codificado como RCAULIM-Jari, foi caracterizado por difração de raio X (DRX) e por fluorescência de raio X (FRX). O padrão de DRX mostrado na Fig. 12 ilustra que a composição mineralógica do rejeito de caulim apresenta fases minerais do tipo: i) anatásio (PDF 01-071-1166) de fórmula química TiO_2 , sistema cristalino hexagonal e pico principal em $25,3^\circ$ (2 theta) referente ao plano (101); ii) kaolinita (PDF 00-029-1488) de fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, picos principais em $12,45^\circ$, 25° e 20° (2 theta) referente aos planos (001), (002) e (110); e iii) muscovita (PDF 00-006-0263).

Figura 12. Padrão DRX da amostra de rejeito do Jari, Amapá, Brasil. (A: anatásio; K: kaolinita; M: muscovita)



Fonte: Autora

5.1.1 Composição Química média do Caulim

A composição química média dos rejeitos é apresentada na Tabela 2. Conforme observado, há um predomínio de SiO_2 com média em torno de 44,85%, que pode ser relacionada a fase minerais pertencente ao grupo dos silicatos, como a caulinita e quartz. Outro elemento que também se destaca é o Al_2O_3 com um percentual de 36,91% em média referente aos minerais caulinita e muscovita. E finalmente, o TiO_2 com média de 1,89%, correspondente ao mineral anatásio.

Tabela 2. Composição química média da amostra de caulim por análise de FRX.

FRX da amostra de rejeito de caulim – Jari												
Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F	Soma
Peso (%)	44,85	36,91	2,02	0,02	<0,01	0,04	0,04	1,89	<0,01	0,18	13,98	99,92

P.F = Perda ao fogo

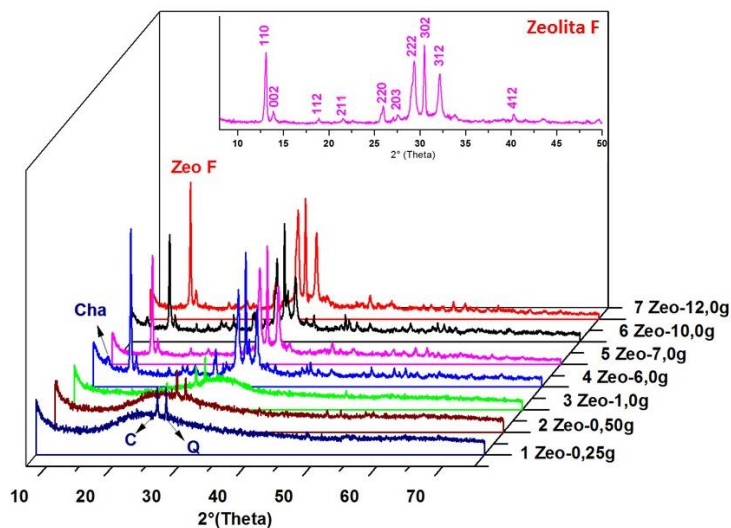
Fonte: Autora

5.2 Transformação do Rejeito em Zeólita F

5.2.1 Influência da concentração do ativador alcalino (KOH)

A Figura 13, ilustra a formação da fase da zeólita F mediante a variação da proporção do ativador alcalino e hidróxido de potássio (KOH). Observou-se que a adição de 0,25g e 0,50g de KOH, juntamente com 3,1g de metacaulim, não foram suficientes para proporcionar a formação da fase zeólita F, porém houve a formação de coríndon (PDF 01-077-2135) e quartz (PDF 01-083-2465). Em concentrações iguais e superiores a 6,0g de KOH, verificou-se a formação das fases minerais chabazita (4-Zeo-6,0g e 6-Zeo-10,0g) devido a presença do pico diagnóstico em 9,40° (2θ) referente ao plano (010) da ficha (PDF 01-085-0976); e zeólita F (5-Zeo-7,0g e 7-Zeo-12,0g) devido a presença dos picos característico em 12,83 e 13,66° (2θ) referente aos planos (110) e (002), respectivamente, da ficha (PDF 00-038-0216). A razão 7,0g de KOH se mostrou mais adequada para a obtenção da zeólita tipo F, haja vista que ocorreu uma melhora na definição dos planos cristalinos principalmente nos planos (110) e (002) e FWHM = 0,233, demonstrando dessa maneira um melhor grau de ordenamento da estrutura do material sintético. No gráfico está o padrão DRX da amostra 5-Zeo-7,0g (Zeólita F), com medidas dos parâmetros de cela unitária sendo: $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,04$ e $V = 1259,37 \text{ \AA}^3$ e cujo planos cristalográficos (110), (002), (112), (211), (220), (203), (222), (302), (312) e (412) correspondem os picos 12,83; 13,66; 16,88; 18,62; 25,98; 27,58; 29,44; 30,50; 32,17 e 40,27° (2θ) respectivamente.

Figura 13. Influência da concentração do ativador alcalino KOH. (C = coríndon; Q = quartz; Zeo F = zeólita F)

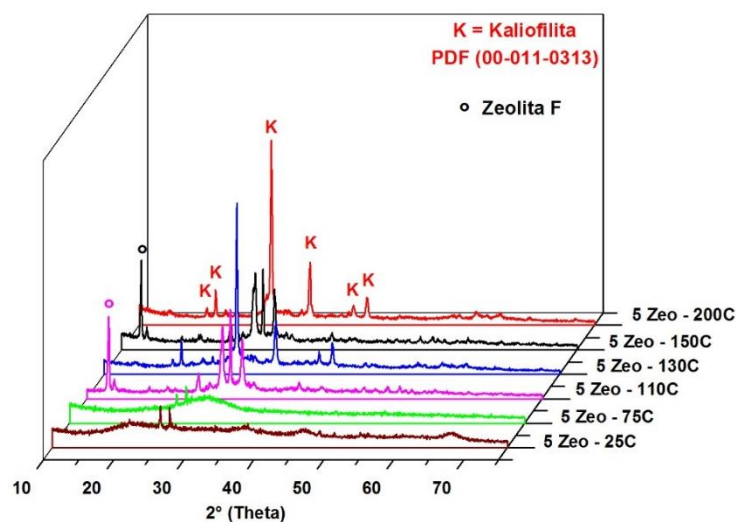


Fonte: Autora

5.2.2 Influência da temperatura

A influência da temperatura no processo de cristalização da zeólita F foi estudada utilizando-se a amostra 5-Zeo-7,0g e mantendo o tempo de 1 dia para cada temperatura analisada (Fig. 14). Notou-se que em temperaturas relativamente baixas (25 e 75°C) não houve a formação de zeólita do tipo F. No entanto, temperaturas acima de 100°C, mais precisamente a 110 e 150°C foram favoráveis a formação de zeólita do tipo F. A 110°C a amostra apresentou parâmetros de cela unitária sendo $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,04$ e $V = 1259,37 \text{ \AA}^3$, pertencente ao sistema cristalino tetragonal e grupo espacial *I*. O tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 21 nm (Equação de Scherrer) e medida de meia largura e meia altura igual de $\text{FWHM} = 0,233$. A 150°C a amostra apresentou o pico principal em $12,73^\circ (2\theta)$ bem definidos e mais estreito reforçando a ocorrência de um melhor ordenamento estrutural com base na meia largura e meia altura ($\text{FWHM} = 0,188$), com parâmetros de cela unitária: $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,05 \text{ \AA}$, $V = 1260,34 \text{ \AA}^3$ e tamanho de cristalito de 40 nm, revelando dessa forma que essa temperatura é ideal para se obter zeólita do tipo F com melhores padrões de cristalinidade. As temperaturas a 130 e 200°C favoreceram a formação de um silicato de potássio e alumínio, chamado kaliofilita (KAlSiO_4) pertencente ao sistema cristalino hexagonal e grupo espacial *P6322* com ficha (PDF 00-011-0313).

Figura 14. Influência da temperatura (25 – 200°C) da amostra 5-Zeo-7,0g de KOH.

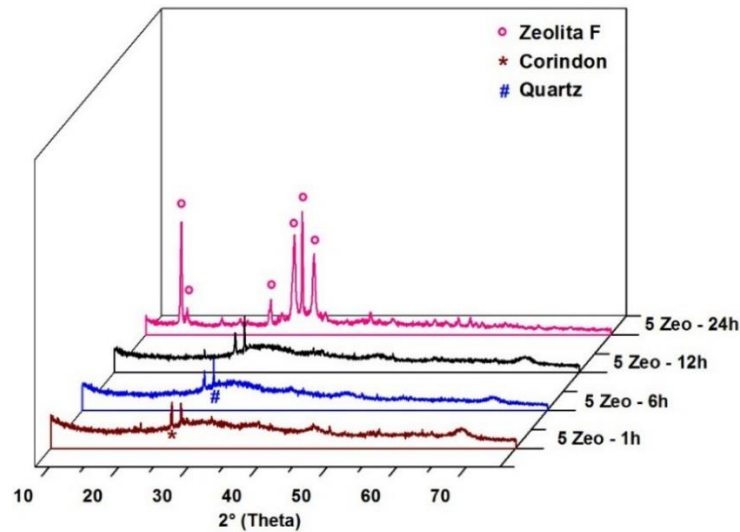


Fonte: Autora

5.2.3 Influência do tempo

Para investigar a influência do tempo de cristalização na transformação do rejeito em zeólita F, utilizou-se um monitoramento por DRX dos produtos sintetizados em 1, 6, 12 e 24 horas, a 110 °C (Fig. 15). Para o produto obtido a 1, 6 e 12 horas, observou-se a ocorrência de um material quase amorfo com discretos picos em 25,39 e 26,71° (2θ) que correspondem as fases de coríndon (PDF 01-077-2135) e quartz (PDF 01-083-2465). Após 24 horas de tratamento hidrotérmico, o produto obtido foi caracterizado como zeólita F, o que demonstra ser um tempo adequado para a obtenção desse silicato hidratado de potássio e alumínio ($\text{KAlSiO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), cujo parâmetros de cela unitária são $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,04$ e $V = 1259,37 \text{ \AA}^3$.

Figura 15. Influência do tempo (1 a 24 horas) da amostra 5-Zeo-7,0g de KOH.

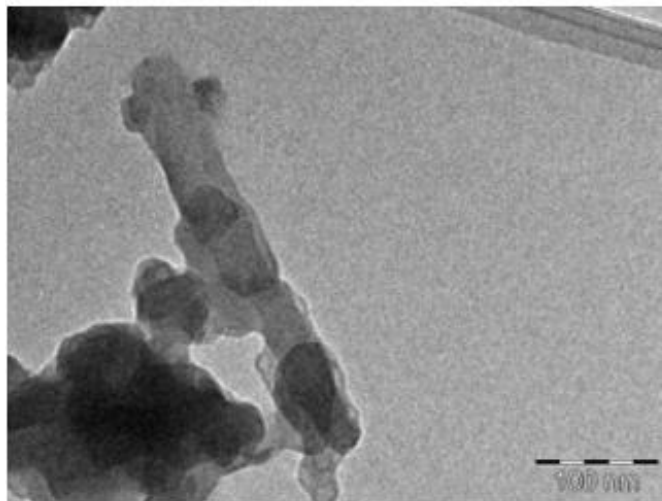


Fonte: Autora

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de zeólita F sintetizada a 150°C por 24h, mostram micrografias semelhantes a prismas com tamanho de partículas maiores de 100 nm de comprimento e aproximadamente 60 nm de largura (Fig. 16). Sabe-se que zeólita tipo F tem uma forma tetragonal ($a = 0,982 \text{ nm}$, $c = 1,304 \text{ nm}$). A forma observada dos cristais é bem consistente com sistema cristalino do tipo tetragonal, haja vista que a borda do prisma é quadrada (Matsumoto et al., 2006; Miyaji et al., 2009).

Figura 16. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

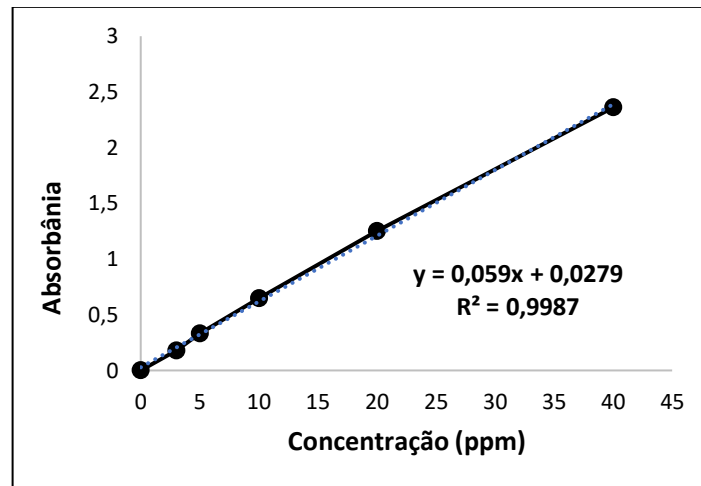


Fonte: Autora

5.3 Estudos de Adsorção

A figura 17, ilustra a curva de calibração para as concentrações de AM de 3, 5, 10, 20 e 40 ppm. Por meio da equação da reta dessa curva foi possível calcular as concentrações no equilíbrio (C_e) após o processo de adsorção. A correlação entre os pontos de concentração de curva de calibração foi de $R^2 = 0,9987$, mostrando assim uma excelente correlação entre os pontos de concentração estudados.

Figura 17. Curva de Calibração para o corante AM.

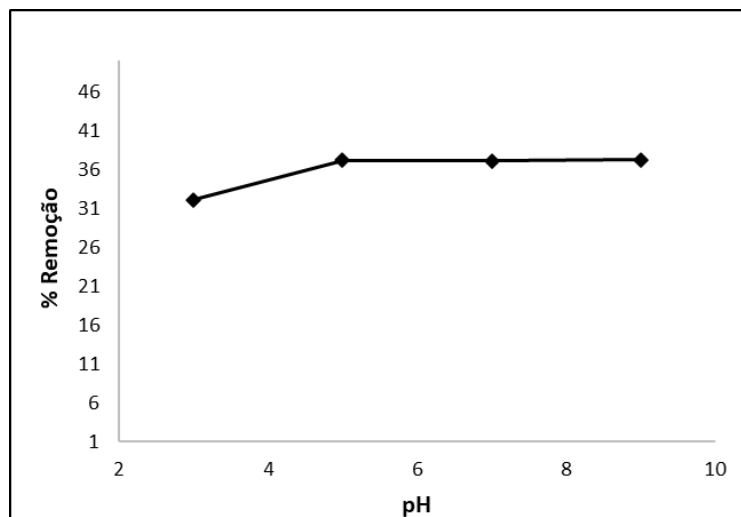


Fonte: Autora

5.3.1 Efeito do pH

O efeito do pH, está ilustrado na (Fig. 18). Nenhuma mudança significativa foi observada para a adsorção de AM por zeólita-F na faixa de pH de 3-9. No pH 3 a taxa de remoção de azul de metileno foi de 32%. No pH 5,7 e 9 a taxa de remoção subiu para 37%, sugerindo que a faixa de pH ideal para a adsorção de AM por zeólita-F é em meio básico. Tal comportamento também ocorreu nos estudos de Aysan et al., (2016) ao analisarem a remoção de AM por zeólita tipo Chabazita.

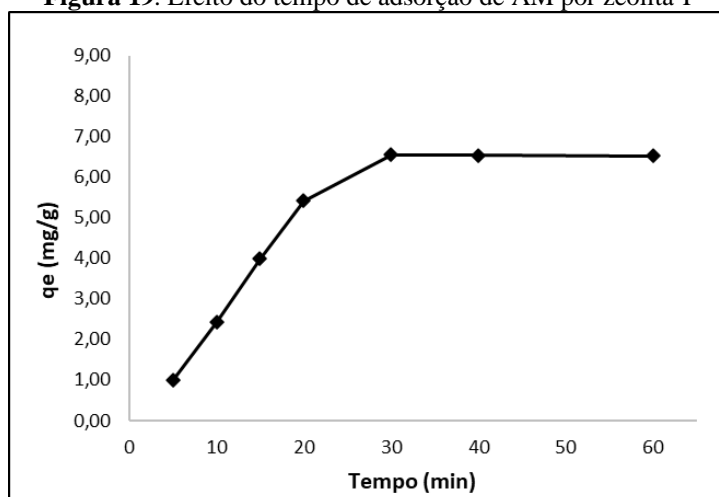
Figura 18. Efeito do pH na remoção de AM por zeólita tipo F.



Fonte: Autora

5.3.2 Efeito do tempo de contato

O parâmetro relacionado a influência do tempo de contato também foi investigado e o resultado apresentado na Fig 19. Conforme pôde ser notado, houve inicialmente uma adsorção do corante de 18,3 ppm num intervalo de 20 min com uma capacidade de adsorção de 5,42 (mg/g). Após 30 min, ocorreu um decréscimo da concentração final para 13,8 ppm e um aumento da capacidade $q_e = 6,5$ (mg/g). Para os ensaios com tempo de 40, 50 e 60 min foram obtidos valores $q_e \sim 6,5$ (mg/g), o que sugeriu que a reação de adsorção entrou em equilíbrio a partir de 30 min. Resultados semelhantes foram obtidos por Sapawe et al., (2013) ao estudarem a remoção de AM, em diversas concentrações, aplicando-se uma zeólita diferente em relação ao que foi estudado nesse trabalho.

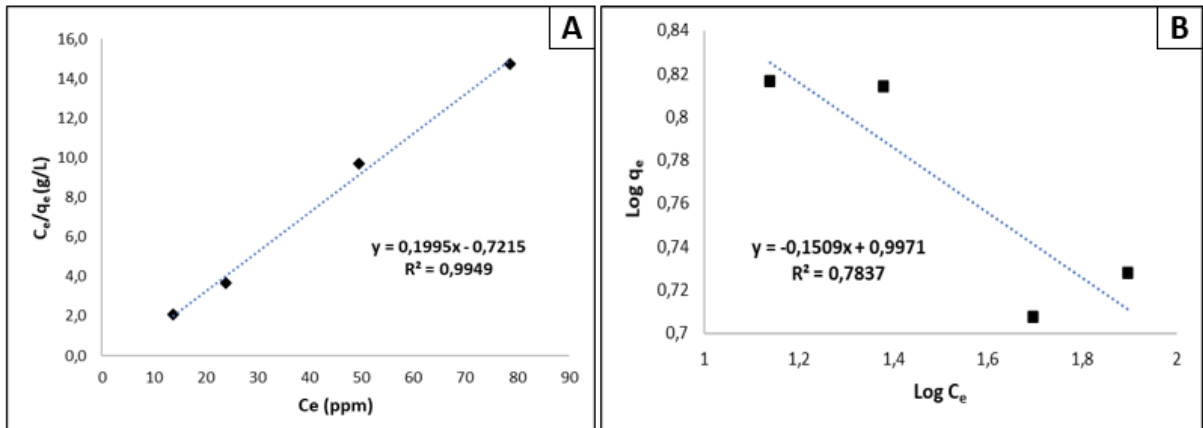
Figura 19. Efeito do tempo de adsorção de AM por zeólita-F

Fonte: Autora

5.3.3 Isotermas de adsorção

A figura 20A, ilustra o gráfico da relação C_e/q_e Vs C_e utilizado para calcular os parâmetros de Langmuir. Notou-se que a capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foi de 5,01 (mg/g) o que significa uma baixa eficiência na adsorção do corante estudado pela zeólita-F. A constante de interação adsorvato/adsorvente (K_L) igual a $2,8 \times 10^{-1}$ (L/g^{-1}) demonstrou pouca afinidade entre a superfície do adsorvato e adsorvente. O valor de $R_L = 0,059$ revelou que o processo de adsorção é tipo favorável (Hildebrando, 2012).

A figura 20B, ilustra o gráfico da relação $\text{Log}C_e$ Vs $\text{Log}q_e$ utilizado para calcular os parâmetros de Freundlich. Foi possível observar que relação $\text{Log}C_e$ Vs $\text{Log}q_e$ apresentou uma regressão linear inversa e um valor baixo para R^2 o que demonstrou que os dados experimentais não se ajustaram ao modelo de Freundlich. Essa regressão inversa mostrou ainda que, quanto maior a concentração do adsorvato (azul de metileno) menor foi sua capacidade de adsorção (q_e). O valor da constante $K_F = 9,93$ mg/g, relacionada a capacidade máxima de adsorção, foi um pouco superior que o valor obtido para a constante q_{max} de Langmuir. A respeito dos parâmetros $1/n$ e n seus valores negativos de -0,15 e -6,63, respectivamente, demonstraram que o processo de adsorção não foi favorável (Nascimento et al., 2014).

Figura 20. Modo linear da isoterma de Langmuir e Freundlich.

Fonte: Autora

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O caulim coletado na bacia de rejeitos do Jari, apresentou na composição mineralógica as seguintes fases minerais do tipo: anatásio, kaolinita e muscovita. Com composição química média de 44,85%, em SiO₂ e um percentual de 36,91% em Al₂O₃. Essas características mostraram que o rejeito podem ser uma interessante fonte de baixo custo para a produção de zeólita-F.

A transformação do rejeito em zeólita-F ocorreu através do método hidrotermal nos seguintes parâmetros: quantidade do ativador alcalino (KOH) = 7,0g; temperatura = 150°C e tempo = 24 horas.

As características cristalográficas da zeólita obtida foram parâmetros de cela unitária sendo: $a = b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 13,04$ e $V = 1259,37 \text{ \AA}^3$ e cujo planos cristalográficos (110), (002), (112), (211), (220), (203), (222), (302), (312) e (412) correspondem os picos 12,83; 13,66; 16,88; 18,62; 25,98; 27,58; 29,44; 30,50; 32,17 e 40,27° (2θ) respectivamente. Sistema cristalino tetragonal e grupo espacial *I*. Tamanho de cristalito de 40 nm e FWHM = 0,188 demonstrando dessa maneira um melhor grau de ordenamento da estrutura do material sintético.

Quanto aos testes de adsorção, o efeito do pH sugeriu que a faixa de pH ideal para a adsorção de AM por zeólita-F é em meio básico com uma taxa de remoção de no máximo 37%. O efeito do tempo de contato usando concentração inicial de 40 ppm, revelou que após 30 min o processo de adsorção entrou equilíbrio e o material zeolítico apresentou uma capacidade de adsorção de $q_e = 6,5 \text{ (mg/g)}$.

Com base na aplicação dos modelos de isotermas de adsorção, observou-se que o modelo de Langmuir se ajustou aos dados experimentais diferentemente do modelo de Freundlich. Apesar do modelo de Langmuir ter se ajustado aos dados experimentais, os valores de seus parâmetros ($q_{\max} = 5,01 \text{ (mg/g)}$ e $(K_L) = 2,8 \times 10^{-1} \text{ (L/g}^{-1}\text{)}$) demonstrou que a zeólita-F apresentou baixa capacidade de adsorção e houve pouca afinidade entre a superfície do adsorvato e adsorvente, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ABRUZZI, R.C; PIRES, M.J.R; DEDAVID, B.A; GALLI, C.F. Application of SnO₂ Nanoparticles and Zeolites in Coal Mine Methane Sensors. **Materials Research**, vol, 22. 2019.
- ABUKHADRA, M.R, MOHAMED, A.S. Adsorption Removal of Safranin Dye Contaminants from Water using Various Types of Natural Zeolite. **Silicon**, vol. 11, pp. 1635–1647. 2019.
- ACORSI, M.M; Schwanke, A.J; PENHA, F.G; Pergher, S.B.C; Petkowicz, D.I. Transformação de Caulim em Zeólita Tipo P. **Cerâmica Industrial**, vol. 14, pp. 28-33. 2009.
- AN, Y.; DE RIDDER, D. J.; ZHAO, C.; SCHOUTTETEN, K.; BUSSCHE, J. V.; ZHENG, H.; CHEN, G.; VANHAECKE, L. Adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceuticals and pesticides by carbon doped-TiO₂ coated on zeolites under solar light irradiation. **Water Science and Technology**, vol. 73, n. 12, pp. 2868–2881. 2016).
- ANJOS, C.M; NEVES, G.A. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solocal. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 6, n° 2, pp. 91-96. 2011.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite Science and technology**. New York: Taylor & Francis, 2003.
- AYSAN, H; EDEBALI, S; OZDEMIR, C; KARAKAYA, M.C. Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 235, pp. 78-86. 2016.
- BAERLOCHER, Ch.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Eds. **Atlas of zeolite framework types**. 5 ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- BASALDELLA, E.I. et al. Sínteses de zeólitas a partir de arcillas: efecto de la molienda por impacto sobre la estructura y la reactividad de la caolinita. **In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS**, 16. Cartagena de Indias, Anais... Cartagena de Indias, pp. 2021-2026. 1998.
- BATISTA, L.M.B. et al. Adsorção do corante azul de metileno usando argila vermiculita natural. **In...** 54° Congresso Brasileiro de Química. 03 a 07 de novembro de 2014. Natal-Rio Grande do Norte. 2014.
- BERTOLINO, L.C; TOREM, M.L; SCORZELLI, R.B; ROSSI, A.M. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento do Caulim de Prado (Ba). **Holos**, Vol 5, pp. 83-92. 2012.
- BORTOLATTO, L. B. **Síntese e caracterização de zeólita Y com fontes alternativas de silício e alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2014.

- BOUBAKRI, S. et al. Removal of two anionic reactive textile dyes by adsorption into MgAl-layered double hydroxide in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**. 2018
- BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use**. 2nd ed. New York: JhonWiley & Sons Inc, 1974.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. Handbook of **Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. New Jersey: Noyes Publications, 2001.
- CARDOSO, N.F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente**. Dissertação (em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2010.
- CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds.). **Introduction to Zeolite Science and Practice**. 3 ed. rev. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- COLELLA, C. Natural zeolites. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol, 157. 2005.
- CONTRERAS, Y. et al. Síntesis de zeólita ZSM-5 a partir de caolin venezolano. **In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE**, 17, 2000, Porto. Actas...Porto, pp. 20-26. 2000.
- COSTA, D.M.A; MELO, J.J.S. Study of methylene blue removal capacity by taiti lemon shell biomass. **Holos Environment**, vol. 18, n. 2, pp. 271-282. 2018.
- DARSANA, A; CHANDRASEHAR, G; DEEPA V; GOWTHAMI, Y; CHITRIKHA, T; AYYAPPAN, S; GOPARAJU, A. Acute toxicity assessment of Reactive Red 120 to certain aquatic organisms. **Bull Environ Contam Toxicol**. vol. 95, pp. 582–587. 2015.
- DERAKHSHANKHAH, H; JAFARI, S; SARVARI, S; BARZEGARI, E; MOAKEDI, F; GHORBAN, M; VARNAMKHAHASTI, B.S; JAYMAND, M; IZADE, Z; TAYEBI, L. Biomedical Applications of Zeolitic Nanoparticles, with an Emphasis on Medical Interventions. **International Journal of Nanomedicine**, vol. 15, pp. 363–386. 2020.
- DOMINGUINI, L., MENEGARO, D. A., MIGUEL, T. F., BÓ, M. D. Use of ceramic wastes in adsorption of methylene blue dye. **Cerâmica**, vol. 60, pp. 218-222. 2014.
- ELMOUBARKI, R; MAHJOUBI, F.Z; ELHALIL, A; TOUNSADI, H; ABDENNOURI, M; SADIQ, M'H; QOURZAL, S; ZOUHRI, A. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal. **Journal Materials Research and Technology**. vol. 6, N° 3, pp. 271–283. 2017.
- EXTREMERA R, PAVLOVIC I, PÉREZ MR, BARRIGA C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. **Chem Eng J**. vol. 213, pp. 392–400. 2012.

FERNANDES, A. C; PIRES, J. Adsorption of Volatile Organic Compounds on Zeolite L. **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol. 61, n. 11, pp. 3890-3896. 2016.

FUNGARO, D.A.; BRUNO, M. Removal of methylene blue from aqueous solution using zeolite synthesized from different coal fly ashes samples. **Quím. Nova**, vol. 32, n. 4. 2009.

GALLEGO, E.M; PORTILLA, M.T; PARIS, C; ESCAMILLA, A.L; BORONAT, M; MOLINER, M; CORMA, A. Síntese “ab initio” de zeólitas para reações catalíticas pré-estabelecidas. **Science**, vol. 355, n° 6329, pp. 1051-1054. 2017.

GARCIA, L.P; CRUZ, R. T; BRAGANÇA, S. R. Use of catalyst waste from hydrocarbon fluid catalytic cracking process in alumina-silica refractories. **Cerâmica**, vol. 55, pp. 145-150. 2009.

GUTERRES, F.P. et al. Adsorption of blue methylene by zeolite synthesized from fly ash of mineral coal gasification process of candiota/RS. **Congrega Urcamp**, vol. 15, n. 15. 2018.

HARRAZ, Hassan. Zeolite and its uses. **Revista ResearchGate**, Tantas, v. 1, n. 2, p. 1-28, 2017. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/318057460_Zeolite_and_its_uses.
DOI:10.13140/RG.2.2.34536.47365. Acesso em: 3 fev. 2019.

HERNÁNDEZ, R.S; PADILLA, I; ANDRÉS, S.L; DELGADO, A.L. Al-Waste-Based Zeolite Adsorbent Used for the Removal of Ammonium from Aqueous Solutions. **International Journal of Chemical Engineering**, pp. 1-11. 2018.

HILDEBRANDO, E.A. **Síntese de zeólita do tipo Faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. Tese (doutorado em engenharia). Universidade de São Paulo – Escola Politécnica. São Paulo. 2012.

HONORATO, A.C; MACHADO, J.M; CELANTE, G; BORGES, W.G.P; DRAGUNSKI, D.C; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. vol.19, n. 7, pp.705–710. 2015.

HUANG, W, CHEN, J., ZHANG, J. Adsorption characteristics of methylene blue by biochar prepared using sheep, rabbit and pig manure. **Environmental Science and Pollution Research**, vol.25, pp.29256-29266. 2018.

JACCULA, V.S., WILLIAMS, C.D., HOCKING, T.J. AND FULLEN, M.A. High selectivity and affinity of Linde type F towards NH₄⁺ on application as a soil amendment for maize growth. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 88, pp. 101-104. 2006.

JORGE, I. R., TAVARES, F. P., SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. In... XXXVII ENEMP 18 a 21 de outubro de 2015 Universidade Federal de São Carlos. 2015

KARAKAŞ, F.T; HASSAS, B.V; ÖZHAN, K. F; ÇELIK, F.M. Calcined kaolin and calcite as a pigment and substitute for TiO₂ in water-based paints. 2014.

KARLE, B.G. et al. Zeolite membranes from kaolin. **Materials Research Society**, vol. 431, pp. 237-244, 1996.

KLEIN, C. DUTROW, B. Manual de Ciência dos minerais. 23ed. 2012.

KRÓL, M. Natural vs. Synthetic Zeolites. **Crystals**, vol. 10, n°. 622. 2020.

LARA, E.B. Remoção de corantes em efluentes industriais por hidróxido duplo lamelar. Instituto Federal Catarinense – Campus Araquari, Araquari/SC. 2016.

LEE, Y; KIM, S.J; PARISE, J.B. Synthesis and crystal structures of gallium- and germanium-variants of the fibrous zeolites with the NAT, EDI and THO structure types. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 34, pp. 255–271. 2000.

Li, Y; Li, L; Yu, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, vol, 3. N° 6, pp. 928-949. 2017.

LONGHIA, A.M; RODRÍGUEZA, E.D; BERNALB, S.A; PROVISB, J.L; KIRCHHEIM, AP. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, vol.115, pp. 265-272. 2016.

LUZ, A.B; CAMPOS, A.R; CARVALHO, E.A; BERTOLINO, L.C.Caulim. **In: Rochas e Minerais Industriais – CETEM**, pp. 231-262. 2005.

LUZ, A.B; CAMPOS, A.R; CARVALHO, E.A; BERTOLINO, L.C.Caulim. **In: Rochas e Minerais Industriais – CETEM**, 2ª ed. pp. 231-262. 2008.

MAIA, A.A.B; DIAS, R.N; ANGÉLICA, R.S; NEVES, R.F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol 8, n° 3, pp. 2924-2929. 2019.

MAIA, A.A.B; SALDANHA, E; ANGÉLICA, R.S; SOUZA, C.A.G; NEVES, R.F. The use of kaolin wastes from the Amazon region on the synthesis of zeolite A. **Cerâmica**, vol. 53, pp. 319-324. 2007.

MASCARENHAS, S.J. A., OLIVEIRA, C.E., PASTORE, O.H., Peneiras moleculares: Seleccionando as Moléculas por seu Tamanho. **Cadernos Técnicos de Química Nova na Escola**, Ed. Especial, pp. 29. 2001.

MATSUMOTO, T; MIYAZAKI, T; GOTO, Y. Synthesis and characterization of Li-type EDI zeolite. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 26, pp. 455–458. 2006.

MENEZES, R.R; ALMEIDA, R.R; SANTANA, L; FERREIRA, H.S. Utilização do resíduo do beneficiamento do caulim na produção de blocos e telhas cerâmicos. **Revista Matéria**, vol. 12, n°. 1, pp. 226 – 236. 2007.

MIYAJI, F; MURAKAMI, T; SUYAMA, Y. Formation of linde F zeolite by KOH treatment of coal fly ash. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, vol. 117, n° 5, pp. 619-622. 2009.

- MOKWA, J.B; LAWAL, S.A; ABOLARIN, M.S; BALA, K.C. Characterization and evaluation of selected kaolin clay deposits in Nigeria for furnace lining application. **Nigerian Journal of Technology**, vol. 38, n° 4, pp, 936– 946. 2019.
- MOUSAVI, SF, JAFARI, M., KAZEMIMOGHADAM, M. E MOHAMMADI, T. Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity. **Ceram. Int.** vol. 39, pp. 7149–7158. 2013.
- MUKRIA, M; ZAINUDDNIB, A.N; ABDULLAH, N.A; IBRAHIMB, N. Performance of different percentage on nano-kaolin as additives in soil liner application. **Materialstoday Proceedings**, vol 5, n° 10, Part 2, pp. 21604-21611. 2018.
- MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, vol. 17, pp.207-22. 2000.
- MUSTAPHA, S; TIJANI, J.O; NDAMITSO, M.M; ABDULKAREEM, S.A; SHUAIB, D.T; MOHAMMED, A.K; SUMAILA, A. The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment. **Scientific Reports**, vol. 10, n° 1. 2020.
- NASCIMENTO, R.F; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B; MELO, D.Q; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), pp. 23-50. 2014.
- NEWSAM, J.M. A estrutura da gaiola do zeólito. **Science**, vol. 231 (4742), pp. 1093–1099. 1986.
- NOVEMBRE, D; PACE, C; GIMENO, D. Syntheses and characterization of zeolites K-F and W type using a diatomite precursor. **Mineralogical Magazine**, vol. 78, n° 5, pp. 1209–1225. 2014.
- PAULA, A.C; BRAGA, T.A. **Corantes**. Título: Bacharel em Química. Universidade Federal do Ceará. 2011.
- PESSÔA, T.S. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química 2019.
- PIERRE A. JACOBS, P.A; DUSSELIER, M; SELS, B.F. Will Zeolite-Based Catalysis be as Relevant in Future Biorefineries as in Crude Oil Refineries. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 53, n° 33, pp. 8621–8626. 2014.
- POZZO, D.M.D. **Aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogênicos para a síntese de ésteres alquílicos**. Dissertação (mestre em Tecnologias Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira – PR. 2018.
- RAMESH, K; REDDY, D.D. Chapter Four - Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. **Advances in Agronomy**, vol. 113, pp. 219-241. 2011.

RAMSAY, J.D.F; KALLUS, S. Zeolite Membranes. **Membrane Science and Technology**, vol. 6, pp. 373-395. 2000.

RASHED, M.N; PALANISAMY, P.N. Introductory Chapter: Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. **IntechOpe**. 2018.

REN, X., QU, R., LIU, S., ZHAO, H., WU, W., SONG, H., ZHENG, C., WU, X. E GAO, X. Síntese de zeólitos de cinzas volantes de carvão para remoção de poluentes gasosos nocivos: uma revisão. **Aerosol Air Qual. Res**, vol, 20. pp, 1127-1144. 2020.

RESENDE, N.G.A.M; MONTE, M.B.M; PAIVA, P.R.P. Zeólitas naturais. Rochas e Minerais Industriais: uso e especificações. 2ª Ed. Rio de Janeiro, Editora CETEM, 2008.

REZENDE, M.L.S. et al. Gerência de resíduos de caulim: estudo da viabilidade para produção de blocos de concreto. **In: Simpósio de Engenharia de Produção**, Bauru, SP. Anais 2006.

RUSSO, A.V.; ANDRADE, C. V; DE ANGELIS, L.E.; JACOBO, S. E. Adsorption and catalytic oxidation of organic pollutants using Fe-zeolite. **Water Science and Technology**, vol. 77, n. 3-4, pp. 939-947. 2017.

SALEHI, S., & ANBIA, M. Caracterização de nanocompósitos de zeólita do tipo FAU e LTA trocados por CPs/Ca e sua seletividade para adsorção de CO₂ e N₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 110. 2017.

SANAEPUR, H; KARGARI, A; NASERNEJAD, B; AMOOGHIN, A.E; OMIDKHAH, M. A novel Co²⁺ exchanged zeolite Y/cellulose acetate mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 60, pp. 403-413. 2016.

SANTOS, S. **Impacto ambiental causado pela indústria têxtil**. Florianópolis: UFSC, 2015 Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep1997_t6410.pdf. 2020. Acesso em: 23 jun. 2020.

SAPAWA, N; JALIL, A.A; TRIWAHYONO, S; SHAH, M.I.A; JUSOH R; SALLEH, N.F.M; HAMEED, B.H; KARIM, A.H. Cost-effective microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, vol. 229, pp. 388–398. 2013.

SHERMAN, J.D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, vol. 96, n. 7, pp. 3471-3478. 1999.

SILVA, R.P. **Employment of zeolite in removal of textile dyes crystal violet and methylene blue in water solution**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luís, 2014.

SILVA, W. L. L. D.; OLIVEIRA, S. P. D. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**, vol.8, pp.1-9, 2012.

SIMINERAL. Sindicato das Indústrias Minerárias do Estado do Pará. **In:** 8º Anuário Mineral do Pará. 2019.

SMEDT, C.; FERRER, F.; LEUS, K.; SPANOGHE, P. Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. **Adsorption Science & Technology**, vol. 33, n. 5), pp. 457–486. 2015.

SOARES, F.S.C. **Caracterização e Aplicação de Zeólitas Naturais**. Tese (doutorado em Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP. 2010.

SOSA, I.G; RÍOS, M.S. Cation-exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, vol. 250, nº. 1, pp. 205–206. 2001.

SOUSA, J.B.M; LIMA, A.G.B; NASCIMENTO, P.H.M; COSTA, S.S.S. Aproveitamento de Resíduos de Caulim e Granito na Formulação de Massas Cerâmicas para Fabricação de Grés Porcelanato. **In:** Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC. Foz do Iguaçu – PR. 2016.

SOUZA, R.V.A.C. et al. Estudo da utilização da argila bentonita como adsorvente para remoção do corante têxtil azul de metileno. **In:** 59º Congresso Brasileiro de Química. De 5 a 8 novembro de 2019. João pessoa / PB. 2019.

STARUKH, G; ROZOVIK, O; ORANSKA, O. Nanocompósitos Organo / Zn-Al LDH para remoção de corante catiônico de meios aquosos. **Nanoscale Res Lett**, vol. 11, pp. 228. 2016.

STOPPE, A.C.R. et al. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em carvão de coco verde e carvão ativado. **In:** XXXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados 27 a 30 de outubro de 2019.

TOWNSEND, R.P; COKER, E.N. Chapter 11 Ion exchange in zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 137, pp. 467-524. 2001.

TSINTSKALADZE, G; Eprikashvili, L; Urushadze, T; Kordzakhia, T; Sharashenidze, T; Zautashvili, M; Burjanadze, M. Nanomodified natural zeolite as a fertilizer of prolonged activity. **Annals of Agrarian Science**, Vol. 14, nº 3. Pp. 163-168. 2016.

VOLLMANN, K. **Obtenção de Zeólita 4A a Partir de Caulim Proveniente da Região do Juazeirinho (Paraíba) e Aplicação na Remoção de Arsênio de Soluções Aquosas**. Tese (Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, SC. 2016.

WANG, C., CHU, Y., XU, J., WANG, Q., QI, G., GAO, P. DENG, F. Extra-framework Aluminum-Assisted First C-C Bond Formation in Methanol-to-Olefins Conversion on Zeolite H-ZSM-5. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 57, nº 32. 2018.

WANG, C; LI, J; WANG, L; SUN, X; HUANG, J. Adsorção de corante de águas residuais por zeólitos sintetizados de cinzas volantes: estudos cinéticos e de equilíbrio. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 17, n. 3, pp. 513-521. 2009.

WANG, J. Q.; HUANG, Y. X.; PAN, Y.; MI, J. X. New hydrothermal route for the synthesis of high purity nanoparticles of zeolite Y from kaolin and quartz. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 232, pp. 77-85, 2016.

WATANABE, P.S.Y; NISHITA, Y; FUKUOKA, T; INAGAKI, S; KUBOTA, Y. Catalytic conversion of dimethyl ether into propylene over MCM-68 zeolite. **Journal of Catalysis**, vol. 319, pp. 265-273. 2014.

XAVIER, M.E.S; COSTA, M.L. Visit to mines of phosphates, kaolin and bauxites in the Northeastern Region of the State of Pará, Brazil. **GMGA**, vol. 6, nº 2. pp, 1-26. 2019.

YILMAZ, B; MULLER, U. Catalytic Applications of Zeolites in Chemical Industry. **Topics in Catalysis**, vol. 52, pp.888–895. 2009.

YUAN, J; YANG, J; MA, H. CHANG, Q. Preparation of Zeolite F as Slow Release Fertilizers from K-Feldspar Powder. **Chemistry Select**, vol. 2, pp. 10722–10726.2017.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (M)etílica de ácidos graxos**. Dissertação (Mestrado) – Pós- graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Curitiba, 2010.

ZHENG, Y.; LI, X.; DUTTA, P. K. Exploitation of Unique Properties of Zeolites in the Development of Gas Sensors. **Sensors**, vol. 12, n. 4, p. 5170-5194. 2012.