

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 5A A PARTIR DE CAULIM PARA
ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Carolina Resmini Melo

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis, março de 2009.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	V
SIMBOLOGIA.....	VIII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
1.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. ZEÓLITAS.....	5
3.1.1. Definição.....	5
3.1.2. Histórico.....	6
3.1.3. Estrutura Cristalina.....	8
3.1.4. Propriedades das Zeólitas.....	11
3.1.5. Aplicações e Mercado.....	14
3.2. ZEÓLITA A.....	15
3.3. SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	17
3.3.1. Nucleação e Cristalização.....	18
3.3.2. Natureza e Fonte dos Elementos Estruturais.....	19
3.3.3. Padrão.....	20
3.3.4. Temperatura, Pressão e Tempo.....	21
3.3.5. pH.....	22
3.3.6. Água.....	22
3.3.7. Nanocristais.....	23
3.3.8. Impurezas.....	23
3.3.9. Aspectos Cinéticos.....	24
3.4. CAULINS.....	26
3.5. ADSORÇÃO.....	26
3.5.1. Tipos de Adsorção.....	27
3.5.1.1. Adsorção química.....	27
3.5.1.2. Adsorção física.....	28
3.5.2. Cinética de adsorção.....	29
3.5.3. Isotermas de adsorção.....	30
3.5.4. Modelos teóricos de isotermas de adsorção.....	31
3.5.4.1. Modelo de Langmuir.....	31
3.5.4.2. Modelo de Freundlich.....	32
3.5.4.3. Modelo de BET.....	33

3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
3.6.1. <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X</i>	33
3.6.2. <i>Difração de Raios-X</i>	34
3.6.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	35
3.6.4. <i>Espectroscopia de Absorção Atômica</i>	36
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1. MATÉRIAS-PRIMAS.....	37
4.2. METODOLOGIA	38
4.2.1. <i>Síntese de Zeólita Tipo A a Partir de Metacaulim</i>	38
4.2.2. <i>Técnicas de Caracterização dos Metacaulins e das Zeólitas Obtidas</i>	40
4.2.2.1. <i>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X</i>	40
4.2.2.2. <i>Difração de Raios-X</i>	40
4.2.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	41
4.2.3. <i>Obtenção de Zeólita 5A por Troca Iônica</i>	41
4.2.4. <i>Ensaio de Adsorção com Arsênio usando a Zeólita 5A obtida</i>	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1. ANÁLISE DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	46
5.2. ANÁLISE DAS ZEÓLITAS TIPO A SINTETIZADAS.....	51
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS 5A OBTIDAS ATRAVÉS DE TROCA CATIONICA.....	60
5.4. ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE ARSÊNIO USANDO ZEÓLITA 5A COMO ADSORVENTE.....	67
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é uma grande conquista para mim. Embora eu ainda continue a me questionar sobre o valor e o custo de algumas escolhas que fazemos, no final de tudo tenho certeza de que valeu a pena, principalmente porque tive a felicidade de contar com muitas pessoas especiais. Meus sinceros agradecimentos em especial aos meus pais que me deram o meu bem mais valioso: a educação. Eles são a minha base, o meu alicerce, enfim, eles sabem o quanto são importantes e insubstituíveis. E à minha irmã pela amizade e apoio que sempre me deu, em todos os momentos de minha vida. Muito obrigada!

Gostaria de deixar meus agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para o êxito deste trabalho.

A orientação, aos ensinamentos, ao apoio e dedicação do meu professor orientador Humberto Gracher Riella.

Ao secretário do Departamento de Pós-Graduação da Engenharia Química, Edevilson, pela ajuda e paciência.

Ao professor Agenor, sempre disposto a auxiliar e ajudar quando preciso.

A ajuda de Adriano Michael Bernardin, sempre muito atencioso.

Ao meu querido amigo Rafael, pela amizade e a ajuda indispensável para a realização deste trabalho. E ao amigo Mário, sempre com uma palavra de incentivo e otimismo.

À minha grande amiga Mariana, e às minhas primas Alice, Júlia e Helena, que durante estes dois anos de estudos me proporcionaram momentos de muita alegria e descontração.

Aos amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Obrigada a todos!

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Componentes usados na síntese de zeólitas (GIANETTO, 2000).	20
Tabela 3.2 – Comparação entre as adsorções físicas e químicas (SOARES, 1996).	29
Tabela 4.1 – Características diferentes de tipo de metacaulim e tempo de agitação para obtenção das zeólitas.	39
Tabela 5.1 – Análise química dos metacaulins 1 e 2.	46
Tabela 5.2 – Análise química das amostras de zeólitas 4A (A1, A2, A3, A4, A5 e A6).....	51
Tabela 5.3 – Relações molares das zeólitas sintetizadas.....	52
Tabela 5.4 – Quantidades em massa dos elementos nas zeólitas sintetizadas.....	60
Tabela 5.5 – Análises químicas das amostras B1, B2, B3 e B4.....	61
Tabela 5.6 – Compostos presentes nas amostras B1, B2, B3 e B4	64
Tabela 5.7 – Quantidades em massa dos elementos nas zeólitas sintetizadas.....	66
Tabela 5.8 – Porcentagem de sódio trocada.	67
Tabela 5.9 – Concentração final de arsênio nas trocas iônicas.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura da zeólita X e Y (PERGUER, 2005).....	7
Figura 3.2. Estrutura da zeólita ZSM-5 (PERGUER, 2005).....	7
Figura 3.3. Cavidade sodalita (BRAGA, 2007).....	9
Figura 3.4. Unidades secundárias de construção (número em parêntese se refere à frequência de ocorrência) (GIANETTO, 2000).....	10
Figura 3.5. Catálise por seleção de forma; (a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de reação (FERNANDES, 2006).....	13
Figura 3.6. Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas (GIANETTO, 2000).....	16
Figura 3.7. Estrutura da zeólita A (GIANETTO, 2000).....	16
Figura 3.8. Isotermas de adsorção.....	31
Figura 4.1. Agitador mecânico semelhante ao usado no experimento.....	39
Figura 4.2. Fluxograma da parte experimental.....	45
Figura 5.1. Difração de Raios-X do metacaulim 1.....	47
Figura 5.2. Difração de Raios-X do metacaulim 2.....	48
Figura 5.3. MEV do metacaulim 1, com aumento de (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes.....	49
Figura 5.4. Análise dos compostos presentes no metacaulim 1.....	49
Figura 5.5. MEV do metacaulim 2, com aumento de (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes.....	50
Figura 5.6. Análise dos compostos presentes no metacaulim 2.....	50
Figura 5.7. Difração de Raios-X da zeólita A1.....	53
Figura 5.8. Difração de Raios-X da zeólita A2.....	53
Figura 5.9. Difração de Raios-X da zeólita A3.....	54
Figura 5.10. Difração de Raios-X da zeólita A4.....	54
Figura 5.11. Difração de Raios-X da zeólita A5.....	55
Figura 5.12. Difração de Raios-X da zeólita A6.....	55
Figura 5.13. (a) MEV da amostra de zeólita A1, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A1.....	57
Figura 5.14. (a) MEV da amostra de zeólita A2, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A2.....	57
Figura 5.15. (a) MEV da amostra de zeólita A3, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A3.....	58
Figura 5.16. (a) MEV da amostra de zeólita A4, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A4.....	58

Figura 5.17. (a) MEV da amostra de zeólita A5, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A5.....	59
Figura 5.18. (a) MEV da amostra de zeólita A6, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na zeólita A6.....	59
Figura 5.19. Difração de Raios-X da amostra B1.....	62
Figura 5.20. Difração de Raios-X da amostra B2.....	62
Figura 5.21. Difração de Raios-X da amostra B3.....	63
Figura 5.22. Difração de Raios-X da amostra B4.....	63
Figura 5.23. (a) MEV da AMOSTRA 1, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na amostra B1.....	64
Figura 5.24. (a) MEV da AMOSTRA 2, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na amostra B2.....	65
Figura 5.25. (a) MEV da AMOSTRA 3, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na amostra B3.....	65
Figura 5.26. (a) MEV da AMOSTRA 4, com aumento de 2000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na AMOSTRA 4.....	66
Figura 5.27. Concentrações de arsênio final e inicial.....	68

SIMBOLOGIA

BET	Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller
DRX	Difração de Raios-X
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
EDS	Sistema de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios-X
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ISO	International Organization for Standardization
LABMAC	Laboratório de Materiais e Corrosão
LABMAT	Laboratório de Materiais
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

RESUMO

O atual crescimento industrial gera um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes provenientes dos processos químicos utilizados. A importância dada à questão ambiental leva-nos a cada vez mais buscar recursos que minimizem a degradação do meio físico onde vivemos. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal a síntese de zeólitas tipo 5A, obtidas por troca iônica com a zeólita NaA, sintetizadas a partir de caulim para adsorver metais pesados de soluções aquosas. Os metais pesados são conhecidos pela sua toxicidade, mesmo em quantidades muito pequenas. Quando descartados com os efluentes das indústrias, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento destes efluentes encontrados na própria indústria não os removem eficientemente e os tratamentos convencionais nas estações de tratamento de água também não possuem aparatos adequados para tal finalidade. A separação desses metais por processos adsorptivos tem crescido consideravelmente com o desenvolvimento de adsorventes altamente seletivos como as zeólitas. O propósito deste trabalho foi de usar zeólitas tipo 5A para adsorver estes metais pesados. A zeólita sintetizada foi caracterizada química e fisicamente para aplicação em purificação de soluções contaminadas com elementos perigosos, tais como os metais pesados. Os testes de remoção dos íons metálicos em solução foram realizados através de ensaios de adsorção em banho termostático, à temperatura ambiente, sob agitação, em diferentes tempos de duração, para posterior análise dos resultados. Os resultados obtidos foram satisfatórios, sendo possível utilizar zeólitas tipo 5A, obtidas através de troca iônica com zeólitas NaA, para remoção de metais pesados de efluentes líquidos.

ABSTRACT

The current industrial growth generates an increase in terms of residuals and effluents from chemical processes. The importance addressed to the environmental issue leads us to seeking for resources which may minimize the environmental degradation. In this sense, this present study aims to synthesize 5A zeolites, obtained through ionic exchange with NaA zeolites, synthesized from kaolin to adsorb heavy metals of aqueous solutions. Heavy metals are known for their toxicity, even in small quantities. When discarded with the industrial effluents, they might pollute the public water supply, once the treatment stations of these effluents found in the industries do not remove them efficiently and the conventional treatments in the water treatment stations do not have adequate devices for such task. The separation of these metals through adsorbing processes has been increasing considerably with the development of highly selective adsorbents such as zeolites. This study used 5A zeolites to adsorb these heavy metals. The zeolites used in the study were chemically and physically characterized for the application on purification of contaminated solutions with dangerous elements, such as heavy metals. The tests on removal of metallic ions were made through solution adsorption essays in thermostatic bath in environmental temperature under agitation in different time durations for further analysis of the results. The results achieved were satisfactory, so that it is possible to use 5A zeolites, obtained from ionic exchange with NaA zeolites, for the heavy metals removal from liquid effluents.

1. INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento industrial tem como conseqüência um aumento na quantidade dos resíduos e dos efluentes industriais gerados. As características dos efluentes industriais são inerentes à composição das matérias-primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. Assim, a contaminação das águas e dos solos se dá, principalmente, por negligência das indústrias no tratamento de seus efluentes antes de descartá-los.

A crescente importância dada à questão ambiental nas relações de comércio internacional, o interesse das empresas em ter um mecanismo eficaz para demonstrar a terceiros sua atuação responsável naquilo que diz respeito ao meio ambiente, têm despertado grande interesse de distintos segmentos produtivos, na quase totalidade dos países membros da ISO, pelas normas ambientais que estão sendo desenvolvidas pela Organização (BARATA, 1995).

É determinado na Constituição Brasileira que a defesa do Meio Ambiente compete a todos os níveis de governo, isto é, do Governo Federal ao municipal. Apesar de ser papel da empresa apresentar soluções para problemas de poluição, todos devem atuar ativamente para minimizar a degradação ambiental e viabilizar a vida presente e futura do planeta (BARROS, 2001).

A concentração dos poluentes nos efluentes é função das perdas no processo ou pelo consumo de água. Estes efluentes ao serem despejados com os seus poluentes característicos acabam causando a alteração da qualidade nos corpos receptores e conseqüentemente a sua poluição. Dentre esses poluentes, encontram-se os metais pesados, que representam um perigo à saúde humana.

Alguns dos metais pesados encontrados em efluentes industriais são: arsênio, chumbo, bário, selênio, mercúrio e cádmio. Estes, mesmo em pequenas concentrações, apresentam efeitos nocivos à saúde humana, sendo normalmente encontrados nos efluentes industriais de indústrias extrativistas de metais, tintas, petróleo, dentre outras. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento encontrados na própria indústria não os removem eficientemente e os tratamentos convencionais nas estações de tratamento de água também não possuem aparatos adequados para tal finalidade.

Muitos métodos físico-químicos têm sido desenvolvidos para remover metais pesados de soluções aquosas e efluentes industriais, porém muitos destes métodos apresentam desvantagens, tais como: remoção incompleta, necessidade de equipamentos especiais, elevados custos, demanda de muita energia, dentre outras.

O uso da troca iônica é viável quando um trocador apresenta uma alta seletividade com relação ao metal a ser removido. O metal pode então ser recuperado por incineração de metal-resina saturada, mas o custo deste processo limita a sua aplicação apenas para os metais mais valiosos. Em muitos casos, no entanto, os metais pesados não são valiosos o suficiente para justificar o uso de trocadores especiais à base de resina, de um ponto de vista econômico. Isto tem incentivado estudos com o uso de materiais de baixo custo para serem utilizados como adsorventes para purificar a água contaminada com metais (HUI et. al., 2005).

Atualmente têm sido muito utilizados tratamentos adsorptivos usando zeólitas naturais ou sintéticas. Devido a suas características de sistemas de cavidades tridimensionais e pela grande abertura destas cavidades, as zeólitas permitem de forma relativamente fácil a troca de certos cátions entre soluções aquosas e sítios de trocas intercrystalinos. O aspecto das zeólitas como trocadores catiônicos convertem estes minerais em sistemas potencialmente muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente na proteção ambiental (FERNANDES, 2004).

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-determinadas. Variando a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1995). É possível obter zeólitas sintéticas a partir de um argilomineral chamado caulim. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Eles são compostos dos minerais do grupo caulim que são a caulinita, halosita, diquita e nacrita.

Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação SiO_2/Al_2O_3 próxima da requerida para síntese de zeólitas tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no Brasil, é oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental (FERNANDES, 2004).

Desta forma, serão apresentados nessa dissertação os resultados a respeito da utilização de caulim para a síntese de zeólitas tipo A, como também o uso desta zeólita como

precursor para a obtenção de zeólitas tipo 5A, através de trocas iônicas. Após sintetizada a zeólita 5A, esta foi usada como adsorvente de metais pesados em alguns ensaios de adsorção.

2. OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal a síntese de zeólitas tipo NaA e 5A a partir de caulim para serem usadas como potenciais materiais na adsorção de metais pesados presentes em soluções aquosas.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar as melhores condições para obtenção de zeólitas tipo A, sintetizadas a partir de diferentes caulins;
- Avaliar a melhor forma de obtenção de zeólita tipo 5A, partindo da zeólita NaA;
- Avaliar as características e o poder de adsorção destas zeólitas através de técnicas de caracterização;
- Realizar ensaios de adsorção para verificar o potencial das zeólitas sintetizadas na adsorção de metais pesados presentes em soluções aquosas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda aspectos gerais referentes às zeólitas, como sua definição, propriedades e características e síntese das zeólitas tipo A. Sendo apresentados os tipos de adsorção existentes e as técnicas de caracterização destes materiais.

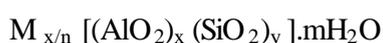
3.1. Zeólitas

3.1.1. Definição

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O (FALCÃO E PAIVA, 2005). Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa.

Sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro das cavidades das zeólitas (RABO, 1976). Só podem entrar ou sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual depende da estrutura zeolítica em questão. Dessa forma, elas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de suas cavidades em zeólitas de cavidade extragrande ($\theta > 9\text{Å}$), zeólitas de cavidade grande ($6\text{Å} < \theta < 9\text{Å}$), de cavidade média ($5\text{Å} < \theta < 6\text{Å}$) e de cavidade pequena ($3\text{Å} < \theta < 5\text{Å}$), dependendo do acesso ao interior dos mesmos que ocorre por anéis de 18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente (GIANETTO et al., 2000).

A fórmula geral da composição da zeólita é:



Onde o cátion M de valência n neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato.

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela

alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas (LUZ, 1995). Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas (LUZ, 1993).

As sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

3.1.2. Histórico

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente em 1756 pelo mineralogista sueco Cronsted, para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca de íons e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, que deriva das palavras gregas, zeo: que ferve e lithos: pedra (GIANETTO et al., 2000).

Desde 1860 já havia estudos com relação às diversas propriedades que elas desempenham, e suas aplicações como trocadores iônicos e peneiras moleculares. Mas foi a partir de meados dos anos 30 que se iniciou um trabalho pioneiro que abordava a síntese de zeólitas e seu emprego como adsorvente.

No início dos anos 50, foram descobertas algumas das zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y. Em 1954, a Union Carbide começou a comercializar zeólitas sintéticas para secagem de gases refrigerantes e gás natural.

As zeólitas X e Y possuem a mesma estrutura (Figura 3.1), a diferença está na relação Si/Al. A zeólita X tem uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5; enquanto que a zeólita Y tem relação Si/Al maior que 1,5.

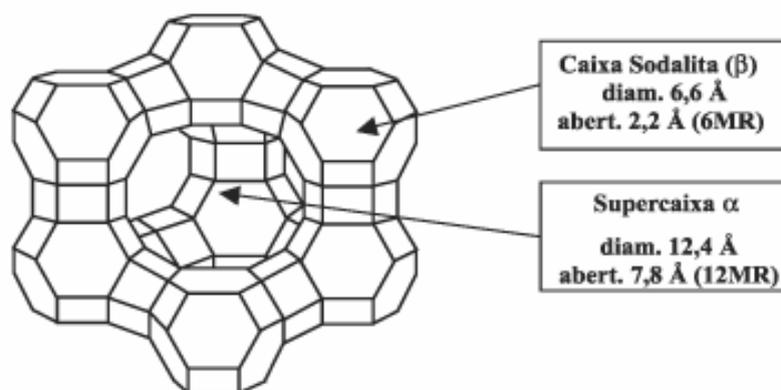


Figura 3.1: Estrutura da zeólita X e Y (PERGUER, 2005).

Em 1962, a Mobil Oil Corporation introduziu a utilização da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras como componente do catalisador de craqueamento. A Mobil também registrou a síntese de zeólitas ricas em silício, como a ZSM-5, usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura. Podemos visualizar a estrutura desta zeólita pela Figura 3.2. Ainda na Mobil, no final dos anos 60, Weisz e colaboradores apresentaram o primeiro processo que fazia uso da seletividade de forma em catálise, visando aumentar a octanagem da gasolina.

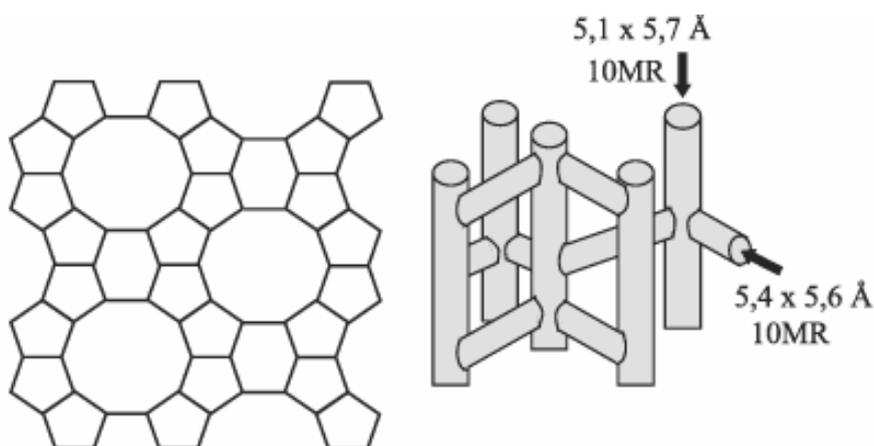


Figura 3.2: Estrutura da zeólita ZSM-5 (PERGUER, 2005).

Em 1974, Henkel introduziu a zeólita A nos detergentes, para permitir sua utilização com águas duras, em substituição aos fosfatos até então usados e nocivos ao meio ambiente.

Ao longo da década de 70, a zeólita Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas.

A partir dos anos 80, estudos visando à síntese de uma nova geração de peneiras moleculares tiveram grande impulso, tais como os silicoaluminofosfatos (SAPOs), os aluminofosfatos metálicos (MAPOs) e a família das peneiras moleculares MCM. Esses materiais e seus derivados mostraram-se catalisadores ativos e altamente seletivos nos processos de química fina (NAGY et al., 1998).

Atualmente, muitos estudos estão sendo desenvolvidos para testar o uso e o potencial de diferentes zeólitas sintetizadas a partir dos mais variados materiais, usando-as como adsorvedores, catalisadores entre outras aplicações.

3.1.3. Estrutura Cristalina

Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades TO_4 , onde T é um átomo de Si ou Al ligado a 4 átomos de O em geometria tetraédrica. A maneira de encadear os tetraedros gera as diferentes unidades secundárias de construção, que são o nível seguinte de organização de uma estrutura zeolítica. As unidades secundárias de construção agrupam-se em poliedros, alguns característicos de certas famílias de zeólitas. Esses poliedros também são conhecidos como cavidades. A figura 3.3 mostra a cavidade sodalita, que é um octaedro-truncado.

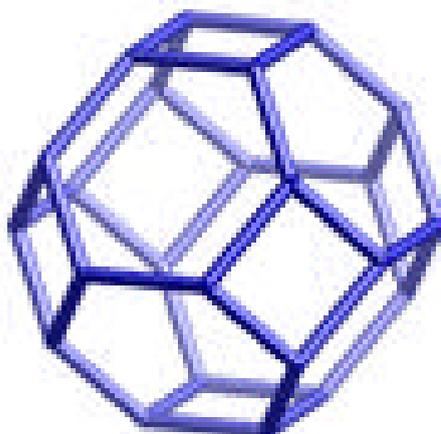


Figura 3.3: Cavidade sodalita (BRAGA, 2007).

A estrutura é construída pela ligação dos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ em que cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro seja este de Al ou Si (DYER, 1988). Assim, os tetraedros são unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar subunidades e, finalmente, blocos de construção idênticos que se repetem gerando o esqueleto cristalino.

Estas unidades são chamadas de "unidade secundária de construção" (sbus) e é a mais simples e útil classificação, que descreve todas as estruturas conhecidas de zeólitas em 18 sbus como mostrado na Figura 3.4. Esta representação é somente do esqueleto do aluminossilicato e exclui cátions adsorvidos e água. As quinas nas representações são átomos de oxigênio.

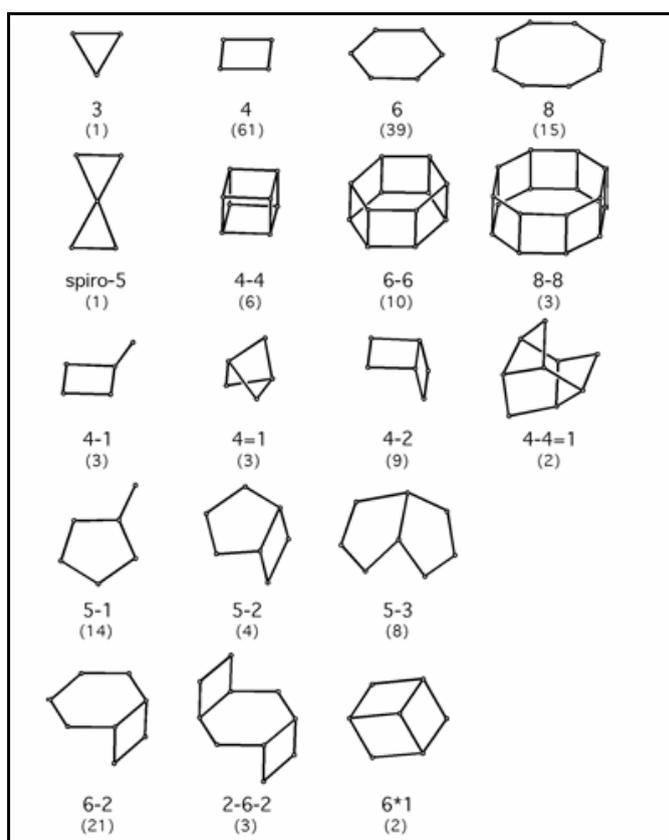


Figura 3.4: Unidades secundárias de construção (número em parêntese se refere à frequência de ocorrência) (GIANETTO, 2000).

Uma característica marcante das zeólitas consiste na ligação dos tetraedros de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades regulares e uniformes, no interior dos quais se situam os cátions de compensação e moléculas de água, que possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação.

As unidades poliédricas podem descrever mais facilmente algumas das estruturas zeolíticas. São conhecidas mais de uma centena dessas estruturas, embora milhares tenham sido propostas. Apenas cerca de uma dezena tem aplicação comercial.

A natureza das cavidades e dos canais nas zeólitas desidratadas é importante na determinação de suas propriedades físicas e químicas. Podem ser reconhecidos três tipos de sistemas de canais:

- Unidimensional: neste caso os canais não se interceptam;

- Bidimensional: dois tipos de canais se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões;
- Tridimensional: os canais se interceptam em três direções. Todos os canais podem ter as mesmas dimensões, independente da direção, ou os canais em pelo menos uma das direções têm dimensões diferentes dos demais (MONTEIRO, 1995).

3.1.4. Propriedades das Zeólitas

- Troca Iônica

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. São a quantidade de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

A propriedade de troca catiônica é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca (LUZ, 1995). Pode também ser influenciada por distintas variáveis, dentre elas: a natureza, tamanho e carga do cátion; a concentração e o ânion associado ao cátion em solução; o pH e a temperatura da solução e a estrutura cristalina da zeólita.

- Peneira Molecular

Os sólidos microporosos são materiais de grande interesse em catálise e como peneiras moleculares, devido à alta capacidade adsorvente, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. Os materiais usualmente utilizados como peneiras moleculares são o carvão ativo, as argilas ativadas, a sílica-gel, entre outros tantos. As zeólitas também são utilizadas para tal

finalidade, tendo elas um destaque a mais devido a sua estrutura cristalina apresentar cavidades com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de cavidades.

Além da vantagem citada acima, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro da mesma. A quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura.

- Catalisador

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (LUZ, 1995). Isto leva a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro do sistema de microporos (GRIEKEN et al., 2000).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (i) alta área superficial e capacidade de adsorção; (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA, 2001).

A variação do tamanho das cavidades tem como funcionalidade catalítica a criação da seletividade de reagentes e produtos via peneira molecular. Mas nem todas as zeólitas apresentam essa propriedade. Podem-se ter diferentes tipos de catálise por seleção de forma, como pode ser visto na Figura 3.5.

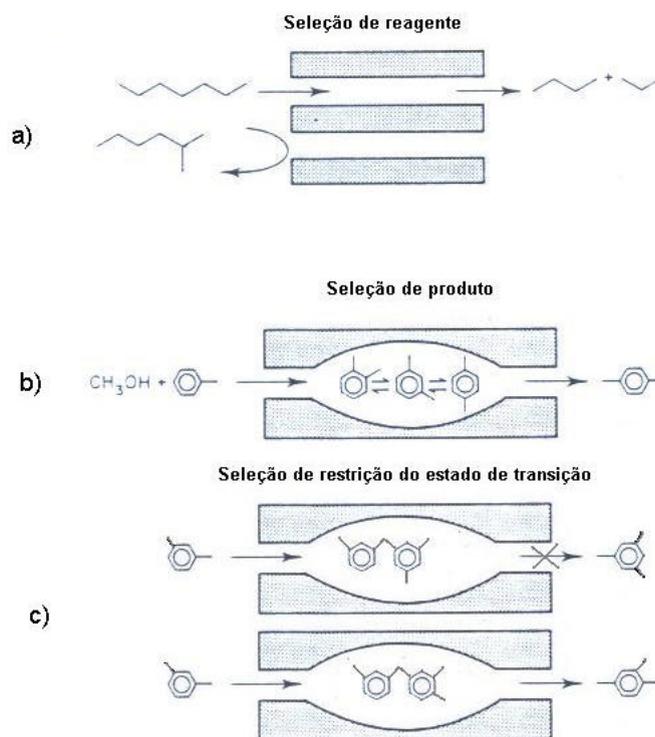


Figura 3.5. Catálise por seleção de forma;

(a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de reação (FERNANDES, 2006).

Existem três tipos de catálise por seleção de forma nas zeólitas:

- Catálise por seleção de reagentes, Figura 3.2(a): somente moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico pode entrar nas cavidades e alcançar as posições de catálise, e então reagir.
- Catálise por seleção de produto: somente produtos menores que certas dimensões podem deixar as posições ativas e difundir para fora através dos canais. Como ilustrado na Figura 3.2(b) na preparação do xileno, a mistura dos três isômeros é formada na cavidade, mas somente a forma "para" consegue sair do canal.
- Catálise de restrição do estado de transição: certas reações são evitadas porque o estado de transição requer mais espaço do que o disponível na cavidade, como mostrado na Figura

3.2(c), na transalquilação do dialquilbenzeno somente a reação que necessita de menor espaço ocorre (FERNANDES, 2006).

3.1.5. Aplicações e Mercado

Aproximadamente 40 zeólitas naturais têm sido caracterizadas, mas na busca de novos catalisadores mais de 150 estruturas sintéticas têm sido desenvolvidas. A zeólita natural não tem o sucesso comercial da sintética. Estas últimas têm preferência porque são monominerálicas, apresentam um único tipo de cátion com capacidade de troca prevista, têm poucas impurezas e cavidades, e apresentam canais e cavidades com dimensões pré-estabelecidas. (HOLMES, 1997).

Por muitos anos as zeólitas têm sido úteis para troca iônica seletiva, abrandamento de água e peneiras moleculares para separar moléculas de diferentes tamanhos e formatos. Recentemente, entretanto, pesquisas têm focado sua habilidade de agir como catalisadores em uma larga variedade de reações, muitas delas extremamente específicas, e elas são agora extensivamente usadas na indústria com este propósito.

Apesar da reconhecida importância econômica das zeólitas naturais, apenas recentemente o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração. Além disso, o Brasil ainda não tem tradição na área de comercialização desses minerais de diversificada aplicação industrial. O mercado interno é abastecido, na sua totalidade, por produtos zeolíticos importados. Ainda há muito que se pesquisar sobre o potencial zeolítico no Brasil. Tanto sob o ponto de vista geológico como o de processamento e aplicação (MONTE, 2005).

Os principais empregos de zeólitas naturais se fazem como aditivos pozolânicos de materiais de construção; como leitos empacotados para filtração mecânica de águas, licores, azeites e outros líquidos, retendo partículas em suspensão e microorganismos; como matéria-prima para a indústria cerâmica e de vidro que demandam grandes volumes de silicato (GIANETTO et al., 2000).

É difícil prever a produção mundial de zeólitas naturais, uma vez que os dados disponíveis não são confiáveis. Como parte das zeólitas naturais produzidas em vários países do mundo é utilizada como agregado em materiais de construção e pedras ornamentais, as estatísticas se reportam a esses segmentos da construção civil e não às zeólitas (LUZ, 1995).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (LUZ, 1995). Estas também podem ser aplicadas em processos de hidrocraqueamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica e química inorgânica.

A produção brasileira se resume à da PETROBRÁS, que em associação com Akzo Chemie (holandesa) produz em sua fábrica (Fábrica Carioca de Catalisadores - FCC), no Rio de Janeiro, 25 mil t/ano do catalisador destinado ao craqueamento catalítico de petróleo (LUZ, 1995).

3.2. Zeólita A

A zeólita A é de grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. Possui uma razão Si/Al igual a 1. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas podem ser preparadas através de troca iônica em solução aquosa (BRECK, 1984). Recentemente, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico (SALLA, 2007).

Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4Å e tem-se a zeólita NaA e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes (GIANETTO, 2000).

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros; um de arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, a estrutura D4R; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado cavidade β ou cavidade sodalita (Figura 3.6).

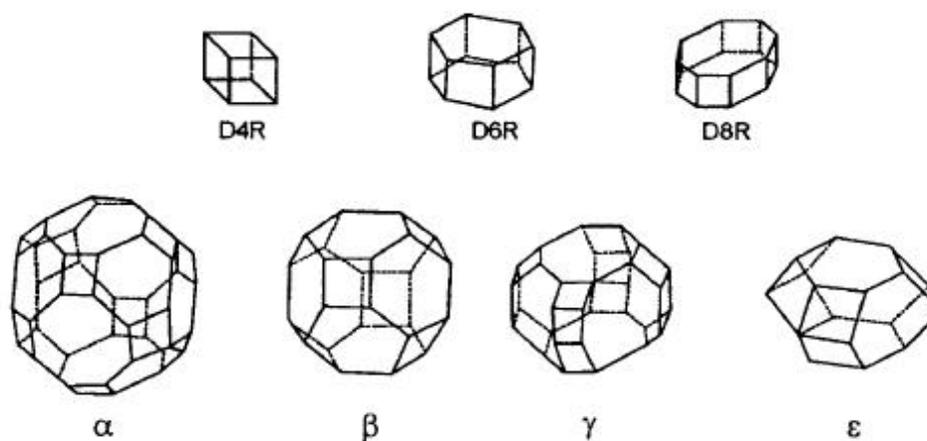


Figura 3.6. Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas (GIANETTO, 2000).

A união das cavidades sodalita, por quatro das faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, no qual se encerra uma grande cavidade, conhecida como supercavidade **a**, com diâmetro interno igual a $11,4\text{Å}$, cujo acesso através das cavidades delimitados por 8 átomos de oxigênio apresenta abertura livre de $4,2\text{Å}$. A combinação das supercavidades **a** entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita A, como pode ser visto na Figura 3.7.

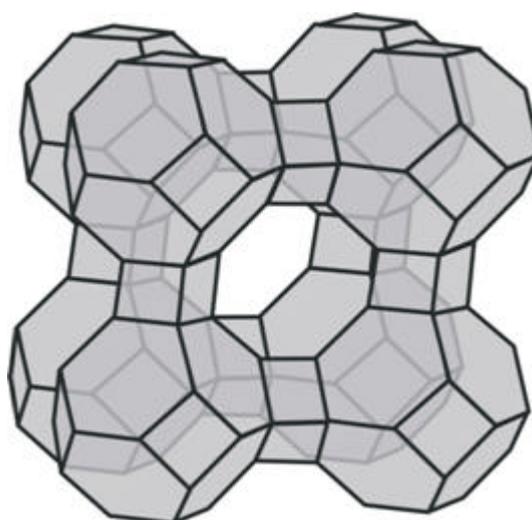


Figura 3.7. Estrutura da zeólita A (GIANETTO, 2000).

3.3. Síntese de Zeólitas

As zeólitas normalmente são sintetizadas a partir de condições hidrotermais, consistindo na cristalização de um composto a partir de uma substância nutriente (amorfa ou cristalina), na presença de água e de um agente mineralizante. A síntese ocorre em temperaturas na faixa de 25°C a 300°C, e sua natureza é definida por fatores cinéticos. Fazendo variar a composição das soluções de síntese e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas de diferentes estruturas ou ainda a mesma zeólita com diferentes composições químicas.

Algumas condições de extrema importância interferem nas características resultantes das zeólitas sintetizadas, dentre elas:

- Quanto maior for a razão Si/Al da zeólita a sintetizar, maior deve ser a temperatura de reação. As ricas em alumínio são sintetizadas entre 25°C e 125°C, as zeólitas com razão Si/Al intermediárias são obtidas entre 100°C e 150°C e as zeólitas silícicas cristalizam entre 125°C e 200°C;
- Quanto maior for a temperatura de cristalização, menor será o volume de cavidades da zeólita cristalizada. As zeólitas A, X e Y que apresentam volumes de cavidades elevados (0,4cm³/g) são sintetizadas em temperaturas inferiores a 100°C, enquanto as zeólitas com volumes de cavidades médios e baixos (0,15-0,20cm³/g) como a ZSM-5, a mordenita e a zeólita W são sintetizadas em temperaturas superiores a 120°C;
- A estabilidade da estrutura zeolítica formada é inversamente proporcional à sua abertura de cavidades. Zeólitas como as faujasitas X e Y, com diâmetro de cavidades de 7,8Å, são mais instáveis do que a zeólita A, cujo acesso tem abertura de 4,2Å. Enquanto as estruturas FAU são transformadas na zeólita P, a estrutura LTA é convertida na fase hidroxissodalita, ambas mais estáveis e com abertura de cavidades da ordem de 2Å.

Esses resultados estão relacionados com o teor de água dentro das cavidades da zeólita (GIANETTO, 2000).

3.3.1. Nucleação e Cristalização

A síntese de zeólitas ocorre normalmente em um meio complexo; onde predominam, no início da síntese, duas fases distintas: uma sólida e outra líquida. A formação dessas fases se dá por meio da cristalização de um gel, sendo que normalmente as espécies solúveis na fase líquida se encontram em pseudo-equilíbrio com o gel amorfo. O gel é definido como um aluminossilicato hidratado que é preparado tanto de soluções aquosas, sólidos reativos, sais coloidais ou aluminossilicatos reativos.

Para se obter uma dada zeólita de forma pura, são necessários certos níveis de concentração das espécies reagentes em solução. Deve ser estabelecido um equilíbrio entre a velocidade de dissolução da fase sólida, que gera as espécies reagentes, e a velocidade de cristalização da zeólita. Isso mostra a necessidade de uma fase sólida homogênea para que possa ser mantido esse equilíbrio regulador durante a cristalização. Várias evidências experimentais comprovam este mecanismo (GIANETTO, 2000).

A nucleação consiste na formação dos primeiros elementos do cristal em tamanho muito pequeno. Um dos pontos que influencia significativamente o processo de nucleação é a supersaturação do meio reacional, sendo esta a diferença entre a concentração em um dado instante e a concentração no equilíbrio. Enquanto a supersaturação mantém-se elevada, no início da cristalização, a velocidade de nucleação cresce rapidamente. Quando o sistema se aproxima do equilíbrio, a supersaturação diminui a valores residuais, fazendo com que a velocidade de nucleação atinja um valor desprezível.

Todas as variáveis que modificam a supersaturação do meio reacional têm influência sobre a cinética do processo de cristalização. Dentre os principais parâmetros, destacam-se: temperatura, alcalinidade, natureza e fonte dos cátions de compensação, estequiometria do meio reacional, método de síntese, natureza dos reagentes, natureza e forma do reator (BASALDELLA, 1995).

As condições geralmente usadas na síntese são:

- reagentes com alta reatividade, como géis recentemente co-precipitados ou sólidos amorfos;
- pH relativamente alto conseguido na forma de um hidróxido de metal alcalino ou outra base forte;

- condições hidrotermais de baixa temperatura, com conseqüente baixa pressão autógena em pressão de vapor saturada;
- alto grau de supersaturação dos componentes no gel, conduzindo à nucleação de um grande número de cristais (FERNANDES, 2006).

A cristalização de soluções geralmente ocorre via etapas seqüenciais de nucleação da(s) fase(s), ditadas pela composição da solução, seguido do crescimento do núcleo pela incorporação de material da solução. A força motriz relacionada à supersaturação é que coordena o crescimento do cristal e sua taxa de nucleação (THOMPSON, 2001). Outras variáveis que descrevem este processo são as temperaturas e as pressões. A cristalização também envolve polimerização-despolimerização, solução-precipitação, nucleação-cristalização e outros fenômenos complexos encontrados numa dispersão coloidal aquosa (WILSON, 2001).

3.3.2. Natureza e Fonte dos Elementos Estruturais

Os métodos convencionais de síntese freqüentemente usam soluções de silicatos e aluminatos alcalinos, que ao mesmo tempo são fontes de cátions de compensação. Os cátions de compensação freqüentemente utilizados são os cátions alcalinos, alcalino-terrosos ou cátions derivados de aminas e íons amônio quaternários. Eles são introduzidos na forma de bases, o que permite ajustar ao mesmo tempo o pH, ou na forma de sais.

A natureza e a carga dos cátions presentes na mistura reagente são fatores muito importantes na síntese de zeólitas, pois uma pequena modificação de um desses parâmetros pode alterar completamente a reação de cristalização, devido aos cátions presentes em solução interagir com as associações de moléculas de água de modo diferente de acordo com seu tamanho e sua carga. A razão Si/Al também sofre influência dos cátions de compensação: os cátions monovalentes conduzem a zeólitas mais ricas em silício que os cátions bivalentes.

As zeólitas metaestáveis são preparadas com fontes de sílica e alumina mais reativa. Os principais componentes utilizados nesta síntese estão apresentados na Tabela 3.1.

Barrer e colaboradores verificaram o efeito das fontes de silício e alumínio na síntese de zeólitas. O mesmo procedimento de síntese realizado com o caulim, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e com o metacaulim, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (obtido por aquecimento do caulim a 500°C), conduziu a produtos

cristalinos completamente diferentes, apesar das condições de pressão, temperatura, pH e composição química terem sido as mesmas (GIANETTO, 2000).

Tabela 3.1 – Componentes usados na síntese de zeólitas (GIANETTO, 2000).

Fontes de alumínio	Fontes de silício	Fontes de cátions de compensação
Aluminatos metálicos Al(OH) ₃ ; Al ₂ O ₃ ; AlO(OH) Sais de alumínio Vidros Sedimentos Minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas)	Silicatos Vidros solúveis Sílica sol Sílica gel Ésteres de silício Minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas) Basaltos e misturas de minerais Mistura de duas ou mais fontes acima mencionadas	Hidróxidos de metais alcalinos Óxidos e hidróxidos de metais alcalino-terrosos Outros óxidos e hidróxidos Sais (fluoretos, boratos, carbonatos, fosfatos, sulfatos) Bases orgânicas e NH ₄ OH, especialmente bases quaternárias Silicatos e aluminatos solúveis Mistura de duas ou mais fontes acima mencionadas

3.3.3. Padrão

Estes direcionadores ou também chamados de padrões são espécies catiônicas adicionadas ao meio da síntese para guiar na organização da polimerização dos blocos de construção aniônicos que formam a estrutura (FERNANDES, 2006). São empregados principalmente na síntese de zeólitas muito ricas em silício. São usados como padrões sais

minerais ou moléculas orgânicas (álcoois, cetonas, aminas, por exemplo) que complementam ou, em alguns casos, substituem os cátions de compensação.

Apesar do desenvolvimento de toda uma teoria relacionada com o efeito orientador de estrutura dessas espécies orgânicas, não há como explicar alguns efeitos: como uma molécula orgânica orienta a tantas estruturas diferentes; como pode tantas moléculas orgânicas, diferentes em forma e tamanho, conduzirem todas à mesma estrutura; a síntese dessas mesmas zeólitas sem a presença dessas moléculas orgânicas.

3.3.4. Temperatura, Pressão e Tempo

As primeiras investigações sobre síntese de zeólitas foram realizadas sob elevadas temperaturas e pressões, a fim de aproximar as condições naturais de ocorrência desses minerais.

A temperatura de cristalização pode alterar alguns fatores na síntese de zeólitas, como a natureza da fase zeolítica. Temperaturas mais altas geralmente conduzem à produção de fases mais densas, enquanto temperaturas mais baixas formam estruturas mais abertas. A cinética de cristalização também pode ser variada com a variação da temperatura utilizada, particularmente o período de nucleação, que se torna mais curto sob elevada temperatura.

A pressão é um parâmetro de menor importância na síntese de zeólitas, já que a cristalização se desenvolve frequentemente sob pressão autógena. Entretanto, a pressão pode ter grande importância na síntese quando o procedimento for desenvolvido na presença de um reagente volátil (NH_3 , N_2 , CH_4), e seu efeito terá influência sobre o pH e a concentração das espécies dissolvidas (NAGY et al., 1998).

A cristalização de uma zeólita é geralmente acompanhada por uma curva de cristalização, sendo assim, o tempo é um parâmetro muito importante para o controle da síntese de zeólitas. Como as zeólitas desejadas geralmente são fases metaestáveis, que podem sofrer uma nova dissolução, enquanto uma fase mais estável se forma, é necessário conhecer a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras. Para isso, o tempo necessita ser otimizado. Dependendo do tipo de zeólita a ser sintetizada e das condições do processo escolhidas, em particular a temperatura, o tempo de cristalização pode variar de dias a minutos.

3.3.5. pH

O controle da cristalização durante a síntese de uma zeólita depende da alcalinidade do meio em que está sendo sintetizada, sendo este um parâmetro de extrema importância para o controle da cristalização.

Na síntese das zeólitas o pH é usualmente entre 8 e 12. O maior papel do pH é juntar na solução, os óxidos de Al e Si ou hidróxidos, a uma taxa adequada (BYRAPPA E YOSHIMURA, 2001).

O pH influencia a supersaturação, cinética, morfologia, tamanho e cristalinidade do material, com os ânions OH⁻ preenchendo um papel fundamental como agente mineralizador. Um aumento na concentração das hidroxilas geralmente irá acelerar o crescimento do cristal (aumenta a velocidade de cristalização) e diminuir o período de indução na formação de um núcleo viável (FERNANDES, 2006). O teor de OH⁻ no meio reacional pode alterar o tipo de estrutura formada ou ainda sua composição. Isso é possível porque as espécies silicato são mais solúveis do que as espécies aluminato.

Quando o pH é aumentado, a formação de zeólitas com baixa razão sílica/alumina é favorecida. Mudanças na razão sílica/alumina de uma zeólita por meio de variações na razão Si/Al na mistura de síntese frequentemente conduzem à formação das estruturas desejadas, mas com impurezas cristalinas, ou à formação de fases amorfas, ou ainda conduzem a produtos completamente diferentes. Isso porque a mudança na razão sílica/alumina da mistura reacional resulta na modificação da natureza das espécies presentes no meio e nas diferentes estruturas cristalinas (NAGY et al., 1998).

3.3.6. Água

A maioria dos processos de síntese é realizada na presença de água. No caso da síntese de zeólitas, a água é o constituinte essencial da mistura reagente. É o meio que contém as espécies que vão cristalizar, permitindo a transformação da fase amorfa (gel) na fase cristalina (zeólita). A água também intervém diretamente na formação da estrutura zeolítica por meio de dois fatores:

- A água ocupa os canais e cavidades zeolíticos e contribui, a partir de suas interações com os cátions e elementos estruturais, com a estabilidade termodinâmica da zeólita;

- A estruturação da água e das soluções aquosas é um dos fatores responsáveis pela edificação da estrutura: ligações tipo ponte de hidrogênio podem associar moléculas de água seguindo as direções de um tetraedro, com o oxigênio no centro do mesmo. Há analogias entre as estruturas dessas associações de moléculas de água e sílica, com o silício ocupando o centro do tetraedro (GIANETTO et al., 2000).

3.3.7. Nanocristais

Recentemente tem-se desenvolvido muitos estudos relacionados ao novo conceito tecnológico chamado nanotecnologia. Este novo ramo de estudos visa à exploração da funcionalidade de diferentes materiais a partir do planejamento molecular consistindo na manipulação da matéria em escala quase-atômica; conduzindo à síntese de materiais nanoestruturados funcionais.

Recentemente a síntese de zeólitas nanocristalinas tem recebido muita atenção, isto é em parte devido ao interesse no crescimento do cristal. Entretanto, a principal razão é que a síntese de zeólitas nanocristalinas pode ser usada, por exemplo, em filmes ultrafinos, membranas e nanocompósitos (RAKOCZY e TRAA, 2003).

3.3.8. Impurezas

A presença de impurezas nos materiais de partida para a síntese de zeólitas pode causar perturbações no processo. Essas impurezas podem permanecer insolúveis durante a cristalização e causar posteriormente a nucleação de espécies indesejadas, ou até mesmo a precipitação de silicatos insolúveis.

A maioria dos laboratórios na síntese da zeólita usa aluminatos de um metal para prover o alumínio na mistura reacional. Algumas sínteses usam sais de alumínio (particularmente sulfato) ou mesmo fontes naturais de alumínio de vidros, sedimentos, feldspatos e feldspatóides. A desvantagem de usar sais é que, após o ajuste do pH ou adição de soluções de silicato alcalino, sais alcalinos são formados no qual tem um forte efeito eletrolítico na formação do gel. Assim, alguns sais podem causar a cristalização de uma determinada substância ao invés de outra. Por

esta razão é vantajoso, particularmente em misturas de baixa relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, introduzir o alumínio na forma aniônica. (FERNANDES, 2006).

3.3.9. Aspectos Cinéticos

Vários mecanismos têm sido propostos para descrever a cinética do crescimento de cristais em soluções. A equação abaixo foi proposta por *Daves e Jones* (FERNANDES, 2006):

$$\frac{dL}{dt_c} = k_2 (C - C^*)^n \quad [1]$$

Onde $n = a+b$ para o retículo cristalino A_aB_b .

Aplicando os argumentos cinéticos convencionais para o crescimento superficial controlado do sólido A_aB_b , isto é:



leva a:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_3 [C^n - (C^*)^n] \quad [2]$$

A relação entre a taxa de crescimento do cristal (dL/dt_c) e a dependência da concentração na equação [1] pode ser explicada pelo modelo de *Davis e Jones* de dissolução e crescimento, que prediz a formação de uma monocamada de íons solvatados com uma composição constante na superfície do cristal que está crescendo/dissolvendo. Em conformidade com este modelo, a taxa de crescimento do cristal de um sólido A_aB_b é proporcional ao produto de fluxo dos íons (ou moléculas) que participa na reação superficial. Então:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_4 (C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b \quad [3]$$

Tal crescimento de cristal controlado pela reação superficial é característico de sistemas bem agitados, no qual o gradiente de concentração de espécies reativas não pode ser formado em torno do cristal em crescimento. Entretanto, em muitos sistemas de cristalização o incremento é dependente do tamanho, que pode ser calculado pela relação empírica de *Bransom* (FERNANDES, 2006).

$$\frac{dL}{dt_c} = k_g f(C) / L_m \quad [4]$$

onde:

$f(C)$ = termo de concentração

k_g = taxa constante de crescimento

m = constante relacionada às condições hidrodinâmicas da suspensão

Existem abundantes evidências experimentais que o tamanho do cristal de zeólita aumenta linearmente durante a maior parte do processo de cristalização, tanto do gel como da solução de aluminossilicato, isto é:

$$L = K_g t_c \quad [5]$$

Onde K_g é a taxa constante.

Entretanto, a taxa de crescimento do cristal começa a decrescer no final do processo de cristalização, e o cristal alcança o seu tamanho final quando o aluminossilicato amorfo é completamente dissolvido e as concentrações de alumínio, silicato e aluminossilicatos na fase líquida alcançam seus valores característicos para a solubilidade da zeólita formada sob uma dada condição de síntese (FALAMAKI et al., 1987). O perfil específico da curva $L \times t_c$ é causado pela constância da mudança relativamente pequena na concentração do alumínio e silício na fase líquida (isto é, $f(C)$ constante durante a maior parte do processo de cristalização), e sua rápida mudança no final do processo de cristalização (FERNANDES, 2006).

Levando em consideração as particularidades do sistema de crescimento das zeólitas, o crescimento cristalino pode estar de acordo com o modelo de *Davies e Jones*. Então, levando-se em consideração as particularidades do sistema de crescimento das zeólitas, a cinética de seu crescimento pode ser definida como:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_g (C_{Al} - C_{Al}^*) (C_{Si} - C_{Si}^*)^r \quad [6]$$

onde:

C_{Al} e C_{Si} = concentração de alumínio e silício na fase líquida

C_{Al}^* e C_{Si}^* = concentração de alumínio e silício na fase líquida que corresponde à solubilidade da zeólita em uma dada condição de cristalização

r = relação molar Si/Al da zeólita cristalizada

3.4. Caulins

O caulim é o nome comercial dado a um tipo de argila, de coloração branca, composta principalmente do mineral caulinita. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O (GRIM, 2005).

O caulim possui vários usos em papel, cerâmicas, borracha, plásticos, tinta, catalisadores, fibra de vidro, etc. Produtos de valor agregado do caulim incluem caulim para pigmento, cerâmicas de alta qualidade, zeólitas de baixa sílica e catalisadores de craqueamento.

Duas das propriedades mais importantes que ele deve ter são alvura e opacidade elevadas, pois tais propriedades estão intimamente relacionadas às características físico-químicas, estruturais e de textura do caulim.

A presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim, por exemplo, tem um efeito altamente negativo, para isso é necessário obter um produto com alto valor de alvura para tornar o mesmo comercialmente competitivo na síntese de zeólita.

As zeólitas de baixa sílica como a 4A (também conhecida como NaA), podem ser convenientemente preparadas por reação hidrotermal do caulim desidroxilado com hidróxido de sódio. Entretanto, zeólitas produzidas desta forma são levemente inferiores as sintetizadas de silicatos puros. Isto devido ao fato de impurezas do caulim afetar o brilho e brancura da zeólita (apesar disto não prejudicar suas propriedades de troca catiônica).

Zeólitas A com alta brancura não podem ser sintetizadas com qualquer tipo de metacaulim de alta brancura. Apesar de um metacaulim muito branco poder ser obtido pela calcinação com NaCl e turfa, a zeólita A sintetizada deste tem uma redução do brilho e tom amarelado (ORTIZ, 1993).

3.5. Adsorção

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido tendem a aderir em uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece

ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

Este fenômeno de transporte está intimamente ligado à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsortivo).

Como um processo de minimização de controle da poluição por metais pesados como o arsênio, a adsorção pode desempenhar um importante papel ambiental. Para tanto, muitos adsorventes podem ser usados como alternativas eficientes, dentre estes se destacam as zeólitas sintéticas, que vêm sendo testadas para adsorver diferentes metais pesados de efluentes industriais, em distintas condições físico-químicas.

As propriedades de adsorção das zeólitas resultam de sua capacidade de troca iônica (BAILEY et al., 1999). Os cátions presentes nos canais são livres para trocar com cátions em solução como os de arsênio.

Atualmente, com o acentuado desenvolvimento da indústria petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Ela é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

3.5.1. Tipos de Adsorção

O fenômeno de adsorção pode ser classificado conforme as forças responsáveis, em adsorção química e adsorção física.

3.5.1.1. Adsorção química

A adsorção química, ou também chamada de quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida. O adsorbato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente e admite-se que há combinação das espécies a serem adsorvidas com a superfície do sólido através de interações fortes (ligações iônicas ou covalentes polares). O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física (geralmente

acima de 20 kcal/mol). As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos. Geralmente envolvem apenas uma única camada (CIOLA, 1981).

3.5.1.2. Adsorção física

A adsorção física, ou também chamada de fisissorção, ocorre entre a superfície sólida e as moléculas do adsorvato, onde as interações são devido às forças de van der Waals entre moléculas: são, portanto, forças relativamente fracas e o processo pode ser revertido mais facilmente. O calor de adsorção é geralmente baixo (entre 2 e 6 kcal/mol). As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e não se limita apenas a uma camada. O equilíbrio é alcançado em menor tempo que na adsorção química (CIOLA, 1981). A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de separação.

Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (NASSAR E MAGDY, 1997).

Na Tabela 3.2 são apresentadas as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 3.2 – Comparação entre as adsorções físicas e químicas (SOARES, 1996).

Adsorção física	Adsorção química
<ul style="list-style-type: none">- Forças de Van der Waals.- Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol.- A espécie adsorvida conserva sua natureza.- A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.- Especificidade baixa.- Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.- Energia de ativação baixa.- Adsorção possível em multicamadas.- Fácil dessorção.	<ul style="list-style-type: none">- Ligações químicas.- Calor de adsorção superior a 20 kJ/mol.- A espécie adsorvida sofre uma transformação dando origem a uma espécie diferente.- A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.- Especificidade elevada.- A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas.- Energia de ativação pode ser elevada.- Adsorção no máximo em monocamadas.- A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

3.5.2. Cinética de adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes (CIOLA, 1981)

Vários estudos encontrados citados na literatura descrevem o comportamento da difusão do adsorbato no processo de adsorção que ocorre em duas etapas: a primeira, difusão rápida que ocorre na camada limite, a qual é de grande importância na adsorção de gases e vapores sobre os sólidos. Na segunda etapa, difusão dos solutos dentro das cavidades e capilares da estrutura dos adsorventes, que ocorre em velocidade menor que a primeira devido à resistência

interna à difusão. Em soluções aquosas esta etapa geralmente domina o processo de transferência de massa (McCABE et al., 1993).

3.5.3. Isotermas de adsorção

Para análise de processos de adsorção costumam-se apresentar os dados do comportamento cinético em forma de curvas de ruptura e de isotermas de adsorção, que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluida e nas partículas do adsorvente. Essas isotermas de adsorção são, a uma dada temperatura, as relações entre a quantidade de substância adsorvida e a concentração de equilíbrio de uma solução. Este equilíbrio de adsorção pode ser monocomponente ou multicomponente, de acordo com a quantidade de sorbatos.

O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contato entre um sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do sorbato na fase fluida.

Quando dois ou mais sorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância (SCHWANKE, 2003).

Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 3.8. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BARROS, 2005).

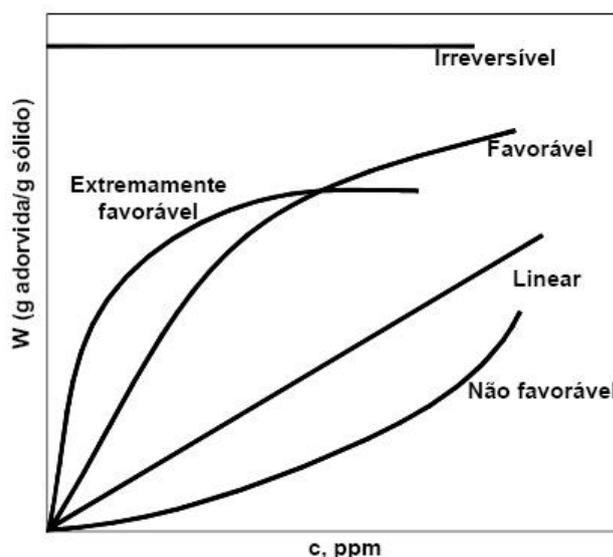


Figura 3.8. Isotermas de adsorção.

Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (BARROS, 2005).

3.5.4. Modelos teóricos de isotermas de adsorção

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, normalmente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer-Emmet-Teller).

3.5.4.1. Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir se baseia no fato da adsorção ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independente da quantidade de material adsorvido (ATKINS, 1994).

O modelo da isoterma de Langmuir segue as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.

- Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada).
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras espécies em sítios vizinhos (CIOLA, 1981).

É o modelo mais simples das isotermas de adsorção, e pode ser expressa pela equação abaixo:

$$q_e = \frac{q_{MAX} \cdot bCe}{1 + bCe} \quad [7]$$

onde:

q_{max} = representa a máxima capacidade de cobertura na monocamada (capacidade máxima de adsorção).

b = representa o grau de afinidade (intensidade de adsorção).

Os parâmetros b e q_{max} servem para avaliar a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente. E são estimados através da linearização da equação de Langmuir (FÁVERE, 1994).

3.5.4.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser mais bem representados por este tipo de isoterma, que é expressa pela equação abaixo:

$$q = K \cdot C^n \quad [8]$$

onde:

q = quantidade de metal adsorvido (mg) por g de adsorvente.

C = concentração do metal em solução no equilíbrio.

Os parâmetros K e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção de líquidos (FERREIRA et al., 2007). São indicativas da extensão da adsorção e do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração, respectivamente.

Esse modelo de isoterma considera a adsorção em multisítios e tem sido utilizada para descrever a adsorção de metais em solução aquosa (BARROS, 2001). O expoente n indica se a

isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (SOARES, 1998).

3.5.4.3. Modelo de BET

Este tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões. O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir.

Cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subseqüentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontra em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado; a entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção; a entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do sorbato (CAVALCANTE, 1998).

A isoterma BET é expressa pela equação:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b \cdot \left(\frac{p}{p_s} \right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right) \left(1 - \frac{p}{p_s} + \frac{bp}{p_s} \right)} \quad [9]$$

Onde:

q_m = cobertura da primeira camada,

b = constante de equilíbrio de adsorção,

p_s = pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema.

Este modelo tem sido freqüentemente utilizado para determinação da área específica de meios porosos, pelo acompanhamento da adsorção de nitrogênio líquido sob condições controladas (SCHWANKE, 2003).

3.6. Técnicas de Caracterização

3.6.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-X é uma técnica de caracterização não-destrutiva, rápida e multi-elementar, capaz de determinar desde os principais constituintes até traços de elementos presentes em amostras finas e espessas, de vários tamanhos e formas. Sua utilização compreende aplicações ambientais, químicas, geológicas e industriais.

Uma análise de espectroscopia de fluorescência de raios-X consiste em bombardear a amostra a ser analisada com raios-X primários, procedentes de um anticátodo. Esse bombardeio provoca na amostra a emissão de raios-X fluorescentes, ou secundários, os quais incidem sobre um cristal que atua como analisador e dispersa o espectro de fluorescência em suas linhas componentes, difratando cada comprimento de onda l com um ângulo distinto q , dado pela Lei de Bragg:

$$nl = 2d \cdot \text{sen}q. \quad [10]$$

O espectro de raios-X difratado é registrado em uma placa fotográfica por meio de um detector ou um tubo contador. Assim, localizando as posições dos raios-X difratados, podem-se determinar os ângulos de difração q , cujos valores, substituídos na fórmula de Bragg, juntamente com a distância reticular d do cristal e o número de ordem da reflexão n , permitem obter os comprimentos de onda l das linhas características. Esses comprimentos de onda servem de base para a identificação dos elementos presentes na amostra que emite os raios-X. A quantificação de um determinado elemento é feita pela medida exata das intensidades de uma ou de várias linhas espectrais emitidas pelo elemento em questão (BROWN e SALLEE, 1977).

3.6.2. Difração de Raios -X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão W.C.Rontgen e foi dado esse nome pelo desconhecimento da sua natureza naquela época. Diferente da luz normal, esses raios são invisíveis, mas podem se propagar em linhas retas e afetar um filme fotográfico assim como a luz visível. Esses raios são mais penetrantes que a luz visível e podem facilmente atravessar o corpo humano, madeira, metal e outros objetos opacos (ALONZO, 2004). Em 1912 o fenômeno de DRX por cristais foi descoberto por Von Laue e colaboradores e esta descoberta pode mostrar a natureza dos raios-X e assim um novo método de investigação de estrutura da

matéria nasceu. A difração pode indiretamente mostrar detalhes de estrutura interna da ordem de 10^{-8} cm de tamanho.

O termo sólido cristalino é utilizado para definir substâncias sólidas cujas partículas constitutivas estão distribuídas regularmente no espaço, isto é, um sólido constituído microscopicamente por uma repetição ordenada tridimensional. Cada arranjo atômico de um sólido cristalino apresenta picos característicos de difração, referentes a determinados planos cristalinos, que contribuem para a figura de difração observada numa experiência de raios-X. Isso indica que o difratograma é característico de cada material e que pode ser utilizado para sua identificação (FIGUEIREDO, 1987).

Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, elas apresentam padrões de DRX característicos, os quais podem ser utilizados qualitativamente, para identificar as zeólitas e detectar a existência de outras formas cristalinas, e quantitativamente, para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária, além de determinar as fases zeolíticas e não-zeolíticas.

As determinações por difração de raios-X se fazem de forma relativa, por comparação das intensidades de certos picos de difração da zeólita em questão com as intensidades de uma amostra padrão, a qual se considera perfeitamente pura e cristalina. Para uma avaliação quantitativa, deve-se ter cuidado na seleção dos picos de difração cujas intensidades vão ser comparadas, uma vez que alguns sinais, especialmente os que se encontram a baixos ângulos de difração, variam sensivelmente de intensidade com o grau de hidratação da zeólita (GIANETTO et al., 2000).

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a

identificação de praticamente qualquer elemento presente (LABORATÓRIO DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS, 2009).

A captura e processamento posterior dos elétrons secundários, os quais são elétrons característicos do material, arrancados pelo efeito da colisão com o feixe primário, permitem a formação de uma imagem da superfície da amostra, que caracteriza a técnica de microscopia eletrônica de varredura (ESQUIVEL, 2001). A MEV tem grande aplicação no estudo de zeólitas e peneiras moleculares, por meio da caracterização morfológica das suas estruturas. Tamanho de partícula, morfologia dos cristais, formação de cluster e intercrescimento de fases são algumas das informações retiradas das micrografias obtidas nessa técnica (GIANETTO et al., 2000).

3.6.4. Espectroscopia de Absorção Atômica

Na espectrometria de absorção atômica, o material a ser analisado é vaporizado e as concentrações atômicas são determinadas pela medida da absorção de comprimentos de onda característicos. Devido à sua elevada sensibilidade e à facilidade com que muitas amostras podem ser analisadas, essa técnica é a principal ferramenta da química analítica, especialmente a nível industrial.

Durante a análise de absorção atômica, a amostra líquida é aspirada sob a forma de aerosol em uma chama apropriada, cuja temperatura pode variar entre 2000°C e 3000°C. A energia térmica da chama provoca a vaporização e atomização da amostra. Em seguida, é incidido sobre a amostra um feixe de radiação de comprimento de onda específico para o elemento a ser analisado. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento em questão. Para analisar constituintes desconhecidos de uma solução, geralmente dilui-se a amostra a níveis de partes por milhão (mg/L), determinando-se as concentrações por meio de curvas de calibração, buscando sempre uma faixa linear de trabalho (HARRIS, 1995).

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e metodologias realizados para a síntese de zeólitas tipo A, partindo de um caulim comercial e de um metacaulim comercial, e as técnicas de caracterização utilizadas para caracterizar estes materiais. Somando-se a isso, a metodologia aplicada para a obtenção de zeólita 5A e a descrição dos ensaios de adsorção com arsênio usando esta zeólita 5A sintetizada.

Os procedimentos experimentais contidos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais e Corrosão (LABMAC) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR); as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e as Espectrometrias de Absorção Atômica foram feitas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.1. Matérias-primas

A matéria-prima para a síntese de zeólita tipo A usada foi o caulim. Os tipos utilizados foram um caulim e um metacaulim comerciais. O caulim passou pela etapa de metacaulinização, para se transformar em um metacaulim; e este metacaulim assim como o metacaulim comercial passou pela etapa de zeolitização para a obtenção das zeólitas, que será visto posteriormente.

Quando a metacaulinita (obtida a partir da calcinação da caulinita acima de 550 °C) reage com NaOH a uma temperatura entre 70 e 105 °C, zeólita A é geralmente o produto obtido. A síntese da zeólita A, assim como de todas aquelas zeólitas de baixa sílica, consiste essencialmente de duas etapas: (i) ativação térmica da caulinita para obtenção da metacaulinita; (ii) reação hidrotérmica da metacaulinita com um meio alcalino aquoso (MAIA, 2007).

Neste estudo, a metacaulinização envolveu a calcinação do caulim comercial a uma temperatura de 925°C por 2 horas, onde a desidroxilação fornece um produto amorfo na DRX, perdendo totalmente a natureza cristalina. O metacaulim é mais reativo que o caulim e os minerais assistentes podem ser convertidos a óxidos. Entretanto, o controle da temperatura e tempo de calcinação são cruciais na formação do tipo de zeólita que se quer obter. Se tais propriedades físicas são alteradas, como exemplo o uso de uma temperatura muito alta ou um tempo reduzido, outros compostos são formados.

Usamos uma temperatura relativamente elevada, de 925°C, para conseguirmos a máxima transformação do caulim em metacaulim e a obtenção de uma estrutura amorfa. Mas esta foi a temperatura limite para não obtermos outros compostos indesejáveis.

Sendo assim temos duas matérias-primas. Chamamos de Metacaulim 1 o caulim comercial de partida após a calcinação, e de Metacaulim 2 o metacaulim comercial de partida.

4.2. Metodologia

4.2.1. Síntese de Zeólita Tipo A a Partir de Metacaulim

A zeólita A é especialmente atrativa em suas aplicações devido a possuir cavidades de tamanho efetivo que podem ser facilmente variados pela troca do cátion de compensação. Ela pode comportar-se como um cristal de cavidades de dimensões variáveis, dependendo da forma do íon trocável: K^+ (3 Å), Na^+ (4 Å) e Ca^{2+} (5 Å).

Para a obtenção das zeólitas desejadas, fez-se uma reação hidrotermal, misturou-se o metacaulim com água destilada, adicionou-se hidróxido de sódio e a mistura foi agitada, com agitador mecânico, em diferentes tempos (2; 3 e 3,5 horas), à temperatura que variou entre 80 e 90°C. Após a agitação, a solução foi filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. O tipo de agitador utilizado pode ser visto na figura abaixo.



Figura 4.1: Agitador mecânico semelhante ao usado no experimento.

Variando-se o tempo de agitação e o metacaulim utilizado, foram obtidos seis tipos de zeólitas diferentes, conforma apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características diferentes de tipo de metacaulim e tempo de agitação para obtenção das zeólitas.

Zeólita Obtida	Metacaulim usado e quantidade	Tempo de agitação
A1	Metacaulim 1 42,9g	2 horas
A2	Metacaulim 1 42,9g	3 horas
A3	Metacaulim 1 42,9g	3,5 horas
A4	Metacaulim 2 42,9g	2 horas
A5	Metacaulim 2 42,9g	3 horas
A6	Metacaulim 2 42,9g	3,5 horas

A concentração de NaOH foi de 3,9M. A relação metacaulim/NaOH empregada foi de 1,8 e a de metacaulim/H₂O foi de 286. Estas relações foram usadas para todas as sínteses realizadas. Elas foram calculadas a partir das relações teóricas para se obter uma zeólita tipo 4A comercial.

4.2.2. Técnicas de Caracterização dos Metacaulins e das Zeólitas Obtidas

4.2.2.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

As análises químicas semi-quantitativas dos metacaulins e das zeólitas sintetizadas foram obtidas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. O pó foi prensado e analisado através do Espectrômetro Philips PW 2400.

Esta análise semi-quantitativa possui certo caráter subjetivo e interpretativo. São aceitáveis variações na ordem de $\pm 10\%$ nas concentrações indicadas, assim como falsas indicações positivas e/ou negativas de elementos em baixas concentrações (traços).

Através desta análise pode-se obter a composição de cada metacaulim e das zeólitas obtidas, para poder analisar se serão bons materiais de partida para a síntese de zeólitas.

4.2.2.2. Difração de Raios-X

Para a realização das Difrações de Raios-X, as amostras foram prensadas e analisadas por um Difrator Philips PW 1830.

Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, elas apresentam padrões de DRX característicos, os quais podem ser utilizados qualitativamente, para identificar as zeólitas e detectar a existência de outras formas cristalinas, e quantitativamente, para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária, além de determinar as fases zeolíticas e não-zeolíticas.

As determinações por difração de raios-X se fazem de forma relativa, por comparação das intensidades de certos picos de difração da zeólita em questão com as intensidades de uma amostra padrão, a qual se considera perfeitamente pura e cristalina.

4.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das Microscopias Eletrônicas de Varredura, realizadas no equipamento PHILIPS XL30, fez-se uma análise química dos metacaulins e das zeólitas obtidas, caracterizando-as quanto à composição mássica e atômica. Pode-se observar através dessa análise as estruturas D4R pela MEV. E pela composição atômica, é possível ver quais elementos estão presentes na amostra.

4.2.3. Obtenção de Zeólita 5A por Troca Iônica

A síntese de zeólita do tipo 5A foi feita através de trocas iônicas com a zeólita tipo A obtida anteriormente. O cátion trocável da zeólita tipo NaA é o sódio. Neste caso, foram feitas trocas iônicas com cloreto de cálcio. Assim, os íons Na^+ se “desprendem” da zeólita NaA e os íons Ca^{2+} se “fixam” nas zeólitas. Obtendo-se uma zeólita do tipo A, onde os cátions de troca são íons de cálcio a qual chamamos de zeólita 5A.

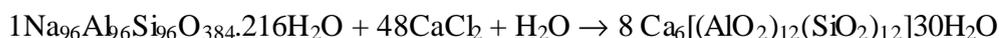
A metodologia utilizada foi baseada no trabalho de Silva *et. al.*, 1999, modificando-se o que se achou necessário. As trocas foram realizadas em reator em batelada contendo água, onde foi adicionada a zeólita tipo A e em seguida o cloreto de cálcio, mantendo o reator sempre sob agitação. Foram feitos quatro experimentos diferentes, a fim de avaliar a eficiência de porcentagem de sódio trocado variando-se a temperatura e o tempo de agitação.

O primeiro experimento foi feito à 70°C, por 4 horas. O segundo à temperatura ambiente (aproximadamente 24°C) por 4 horas também. O terceiro experimento foi realizado em duas etapas, a primeira troca iônica foi feita à temperatura ambiente por 24 horas, seguida de outra troca iônica a 70°C por 4 horas. O quarto foi a 70°C por 24 horas.

As suspensões, após os tempos estipulados, foram filtradas com filtro à vácuo e a torta foi lavada com água deionizada na mesma temperatura de troca, em um volume de cerca de duas vezes maior que o volume de água utilizada no reator para síntese. Após, foi feita a secagem em estufa a 110°C por 24 horas.

A quantidade de íons para a troca foi calculada através do número de equivalentes-gramas dos elementos presentes na zeólita NaA sintetizada, cuja fórmula é

$\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ necessários para obter uma zeólita 5A com a seguinte fórmula: $\text{Ca}_6[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, como pode ser visto através da reação abaixo:



Os cálculos partiram dos valores das massas moleculares de cada elemento:

Na: 22,9g/mol

Al: 26,9g/mol

Si: 289,1g/mol

O: 15,9g/mol

Cl: 35,4g/mol

Ca: 40,0g/mol

H: 1g/mol

Massa molecular da zeólita NaA: 42579g/mol

Massa molecular do $\text{CaCl}_2 = 110\text{g/mol}$

Assim, para 100g de zeólita NaA, tem-se $2,35 \times 10^{-3}$ mols de NaA e 0,11 mols de CaCl_2 , seguindo reação acima. Se é necessário 0,11 mols de CaCl_2 para cada 100g de zeólita NaA, então são necessários 12,5g de CaCl_2 .

E as quantidades de zeólita, água e cloreto de cálcio foram calculadas para resultar em 15% de sólidos no reator. Se temos no reator 100g de zeólita NaA e 12,5g de CaCl_2 , temos ao todo 112,5g de sólidos no reator. Para se ter 15% de sólidos, foi acrescentado cerca de 638mL de água.

4.2.4. Ensaios de Adsorção com Arsênio usando a Zeólita 5A obtida

O pré-tratamento do aluminossilicato altera a sua densidade e a capacidade de troca catiônica. Por exemplo, a zeólita na forma sódica apresenta uma maior capacidade de troca catiônica do que na forma cálcica. Isto se deve principalmente ao fato dos íons Ca^{2+} estarem fortemente fixados na estrutura da zeólita, em preferência aos íons Na^+ , provavelmente devido à

posição específica do cálcio na estrutura, aliada ao seu elevado raio iônico em soluções aquosas, o que acarreta menor difusão deste cátion através das cavidades da estrutura zeolítica (GIANETTO, 2000).

Para deslocar íons cálcio da matriz zeolítica é necessária uma exposição prolongada de outro cátion em elevadas concentrações. Segundo estudos de Semmens (1998), foi observada a seguinte seqüência de seletividade para os cátions mais facilmente permutáveis: Na^+ , NH_4^+ > K^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} .

Assim sendo, foram feitos ensaios de adsorção com tempos relativamente longos, para testar a capacidade de troca iônica da zeólita 5A obtida. Foi utilizado o arsênio como metal pesado para a troca iônica, pois muitas indústrias têm este metal como composto de seus efluentes. Há indústrias de grande porte que negligenciam o tratamento de seus efluentes, tendo neles uma composição de arsênio que atinge valores de 60mg/L, sendo este valor muito acima do permitido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Ele é um elemento que está presente naturalmente no solo, água e ar. A contaminação por arsênio das águas subterrâneas usadas como fonte de água potável tem sido um risco para a saúde das pessoas que a consomem em muitas partes do mundo. Por conseguinte, existe uma urgente necessidade de desenvolver métodos eficazes em termos de custos para a remoção desse metal das águas subterrâneas e águas residuais (LI, 2007).

O arsênio (As) é um elemento semi-metálico que pertence ao Grupo 15 (5A) da Tabela Periódica. Possui número atômico 33 (33 prótons e 33 elétrons), seu peso atômico é de 74,32g/mol e sua densidade é de 5,7g/cm³. Este elemento químico apresenta-se em vários estados alotrópicos, originados por diferentes configurações cristalinas.

O arsênio está entre os metais mais nocivos à saúde humana, como o mercúrio, o chumbo e o cádmio. Em concentrações elevadas (acima de 10 microgramas por litro de água potável, segundo a Organização Mundial de Saúde), pode provocar vários tipos de cânceres, como o de pele, pâncreas e pulmão, além de abalos ao sistema nervoso, malformação neurológica e abortos (JORNAL DA UNICAMP, 2002).

A toxicidade dos metais pesados é muito alta. Sua ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (VULLO, 2003).

Foram feitos ensaios de adsorção com soluções de arsênio de 50mg/L. Misturou-se cerca de 300mg de zeólita 5A com 60mL de solução de arsênio, na concentração indicada anteriormente. Fez-se as trocas iônicas à temperatura ambiente, com agitação mecânica, com pH = 7,5, por 2, 7 e 12 horas. Após o tempo determinado, cada solução foi filtrada com papel filtro e a solução límpida foi analisada por Espectrometria de Absorção Atômica.

O fluxograma de toda a parte experimental pode ser visualizado na Figura 4.2.

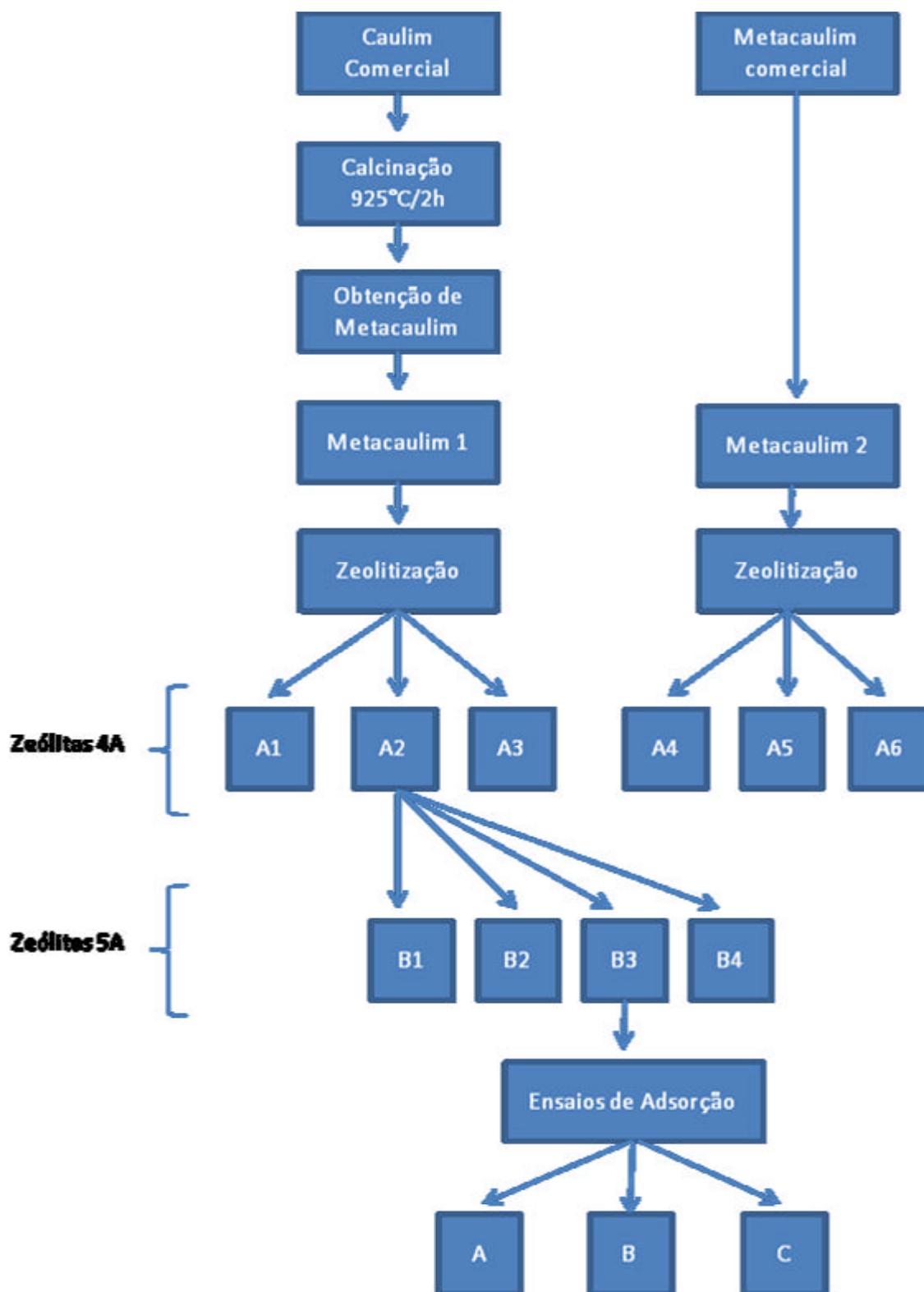


Figura 4.2: Fluxograma da parte experimental.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise das matérias-primas

Na Tabela 5.1 foram apresentados os dados das Análises Químicas, através da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, dos dois tipos de metacaulins comerciais utilizados. Pode-se observar que o metacaulim 1 possui menos ferro (0,25%) quando comparado ao metacaulim 2, de 1,98%. Como já foi citada anteriormente, a presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim tem um efeito altamente negativo, para isso é necessário obter um produto com alto valor de alvura para tornar o mesmo comercialmente competitivo na síntese de zeólita.

À princípio, é possível descartar o metacaulim 2 como matéria-prima para obtenção de uma zeólita NaA altamente cristalina.

Tabela 5.1 – Análise química dos metacaulins 1 e 2.

Elemento/ Composição	Metacaulim 1 (%)	Metacaulim 2 (%)
SiO ₂	53,37	51,55
Al ₂ O ₃	45,56	40,76
TiO ₂	0,02	1,48
Fe ₂ O ₃	0,25	1,98
CaO	0,02	0,03
MgO	< 0,01	0,21
K ₂ O	0,56	0,80
Na ₂ O	0,04	0,02
MnO	< 0,01	0,01
P ₂ O ₅	0,10	0,06
Perda ao Fogo	0,57	3,05
Soma	100,49	99,94

Os Difratomogramas de Raios-X para as duas amostras de metacaulim podem ser visualizados nas Figuras 5.1 e 5.2. É possível observar que os dois são compostos amorfos e os picos mais altos das difrações corresponde à presença de quartzo (SiO_2) nas amostras, o que é muito comum. Ambos também apresentam Ilita ($\text{KA}_2\text{S}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$).

No metacaulim 1 é possível observar a presença de Tridimita (SiO_2). E no metacaulim 2 a presença de Anatásio (TiO_2).

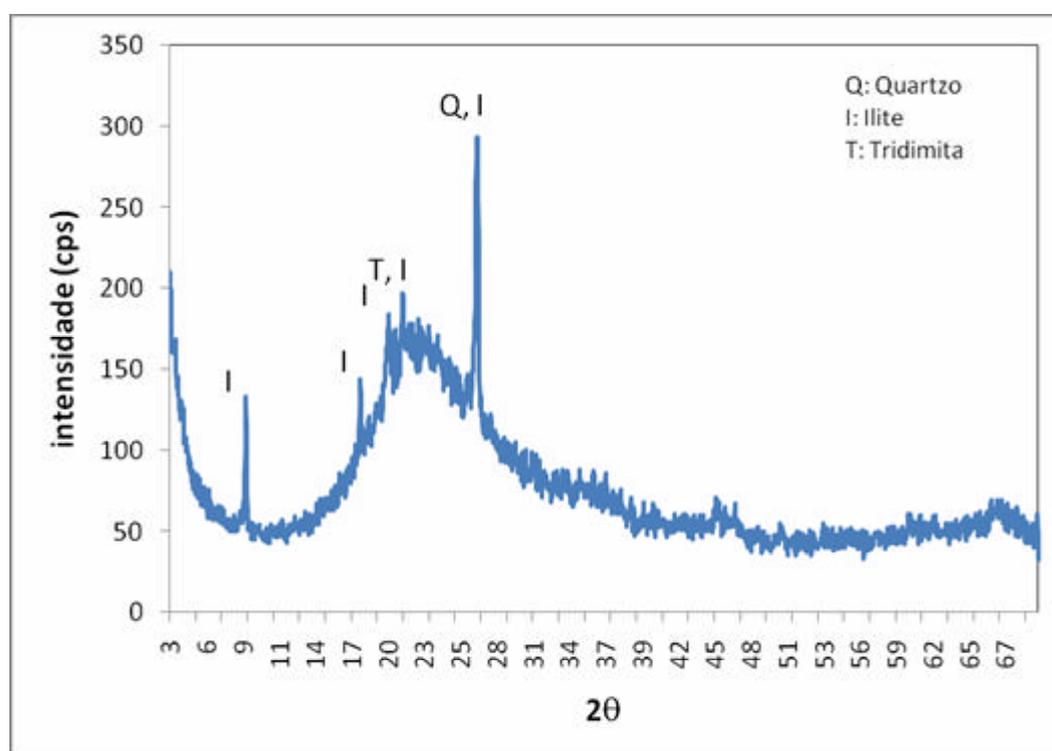


Figura 5.1. Difração de Raios-X do metacaulim 1.

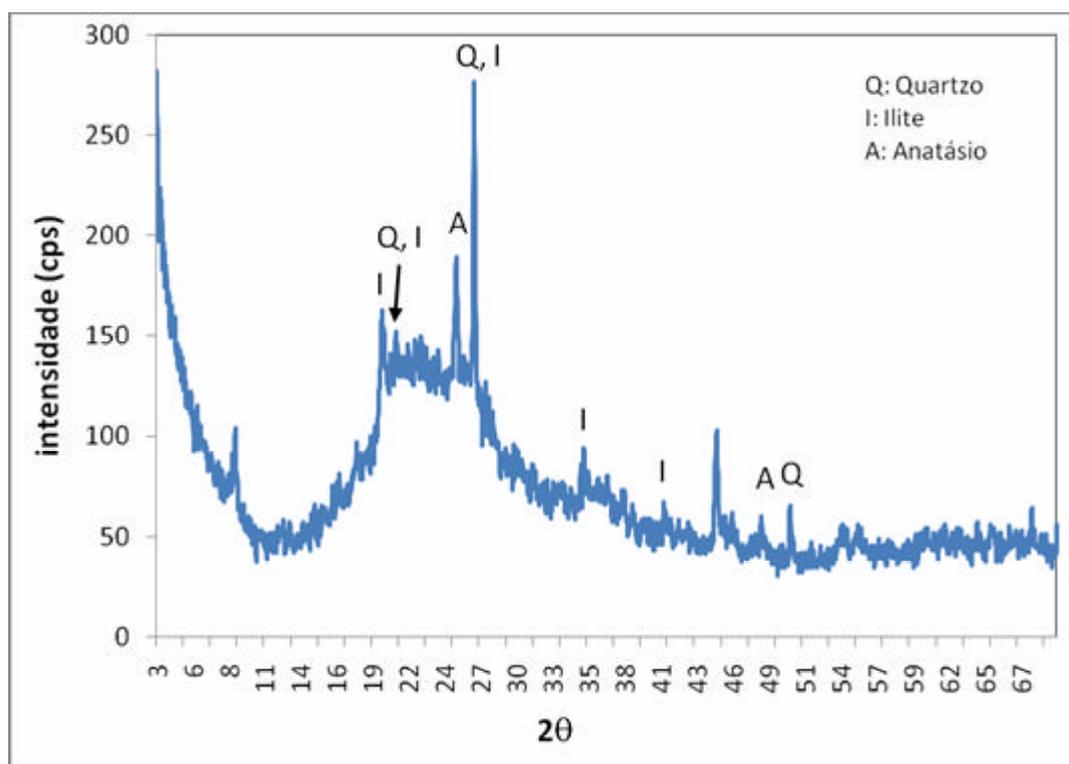


Figura 5.2. Difração de Raios-X do metacaulim 2.

Nas figuras 5.3 a 5.6 é possível visualizar as microscopias e as análises dos elementos presentes nos metacaulins 1 e 2, feitos através do Sistema de Energia Dispersiva (EDS). Como pode ser visto, existe grande aglomeração de partículas. E através das análises dos elementos, é confirmada a presença de ferro no metacaulim 2.

O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado.

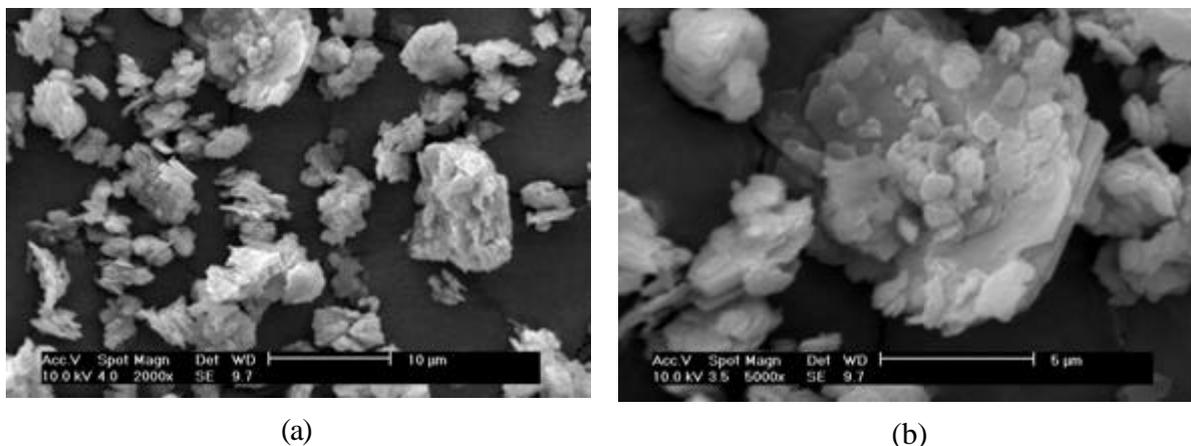


Figura 5.3. MEV do metacaulim 1, com aumento de (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes.

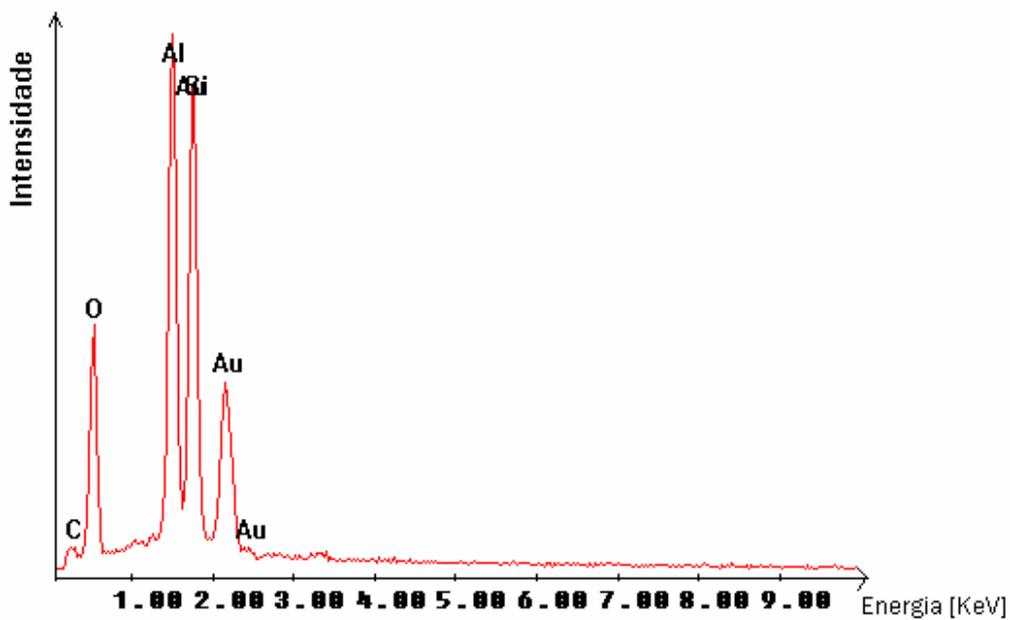


Figura 5.4. Análise dos compostos presentes no metacaulim 1 (MEV/EDS).

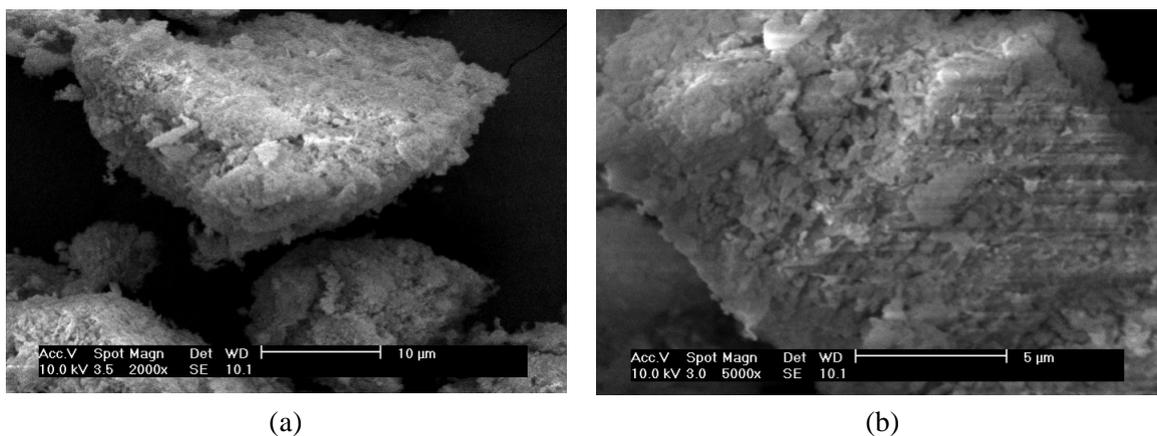


Figura 5.5. MEV do metacaulim 2, com aumento de (a) 2000 vezes e (b) 5000 vezes.

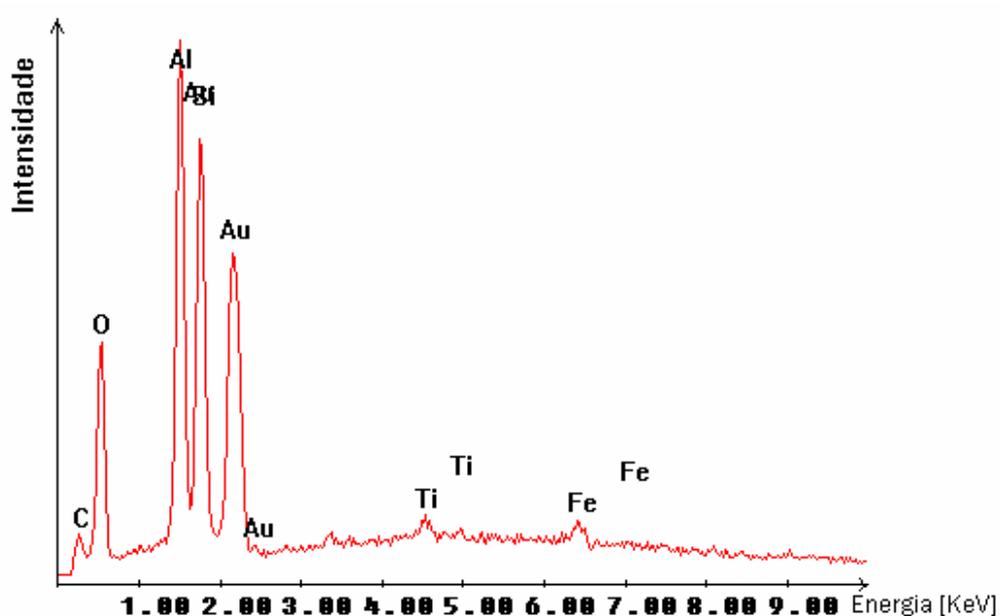


Figura 5.6. Análise dos compostos presentes no metacaulim 2 (MEV/EDS).

A relação Si/Al dos metacaulins 1 e 2 são respectivamente 1,15 e 0,99. Ambos possuem uma razão Si/Al próxima da esperada para conseguir obter uma zeólita tipo A, que é de 1.

5.2. Análise das zeólitas tipo A sintetizadas

É apresentada abaixo a tabela com as análises químicas, obtidas através de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, das zeólitas sintetizadas. As amostras A1 até A6 são amostras de zeólitas sintetizadas a partir de reações hidrotermais com hidróxido de sódio, sendo as amostras A1, A2 e A3 resultantes de reações com o metaculim 1 e as amostras A4, A5 e A6 resultantes de reações com o metaculim 2.

Tabela 5.2 – Análise química das amostras de zeólitas 4A (A1, A2, A3, A4, A5 e A6).

Compostos [%]	Metaculim 1			Metaculim 2		
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
SiO ₂	36,7	35,8	36,2	40,8	39,2	38,8
Al ₂ O ₃	27,7	27,5	27,6	28,3	27,4	27,2
Na ₂ O	15,3	15,6	15,5	13,3	14	14,1
K ₂ O	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	1,3	1,3	1,2
P ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SO ₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
CaO	< 0,1	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PbO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	-
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Y ₂ O ₃	< 0,1	-	-	< 0,1	-	-
Rb ₂ O	< 0,1	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
ZrO ₂	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cl	-	< 0,1	-	< 0,1	-	-
Nb ₂ O ₅	-	-	-	< 0,1	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	< 0,1	< 0,1	< 0,1
TiO ₂	-	-	< 0,1		1,1	1,1
MgO	-	-	-	0,1	0,1	0,1
NiO	-	-	-	-	< 0,1	< 0,1
P.F.	19,78	20,63	20,17	14,53	16,31	16,95

P.F.: Perda ao fogo

Através das análises químicas, foi realizado o cálculo da relação molar sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a relação óxido de sódio/sílica ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) das zeólitas obtidas (Tabela 5.3), para assim ser possível fazer uma comparação com estas mesmas relações molares teóricas das zeólitas tipo NaA padrões.

Tabela 5.3 – Relações molares das zeólitas sintetizadas.

Zeólita	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
A1	1,325	0,417
A2	1,302	0,436
A3	1,312	0,428
A4	1,442	0,326
A5	1,430	0,357
A6	1,426	0,363

Sendo as relações teóricas das zeólitas tipo NaA de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,179$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,5151$; conclui-se que a zeólita que mais se aproxima destes valores é a amostra A2. Sendo assim ela será uma boa precursora para a obtenção da zeólita tipo 5A, que é o objetivo deste trabalho.

As Figuras 5.7 até 5.12 mostram as DRX's das amostras de zeólitas obtidas a partir dos metacaulins 1 e 2 comerciais usados para a síntese das mesmas.

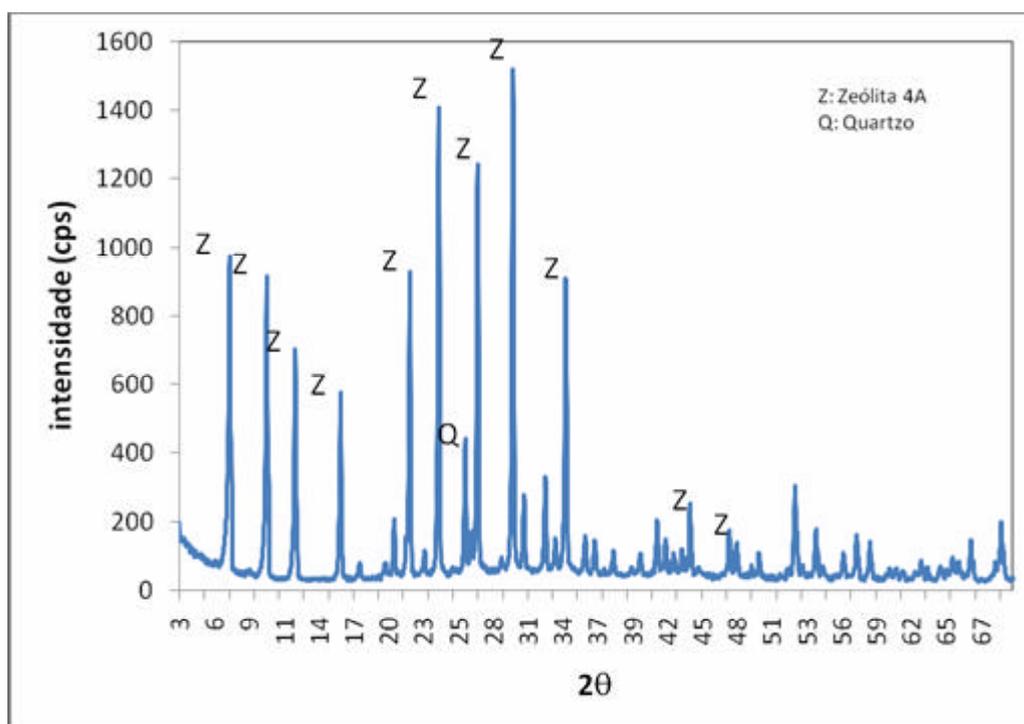


Figura 5.7. Difração de Raios-X da zeólita A1.

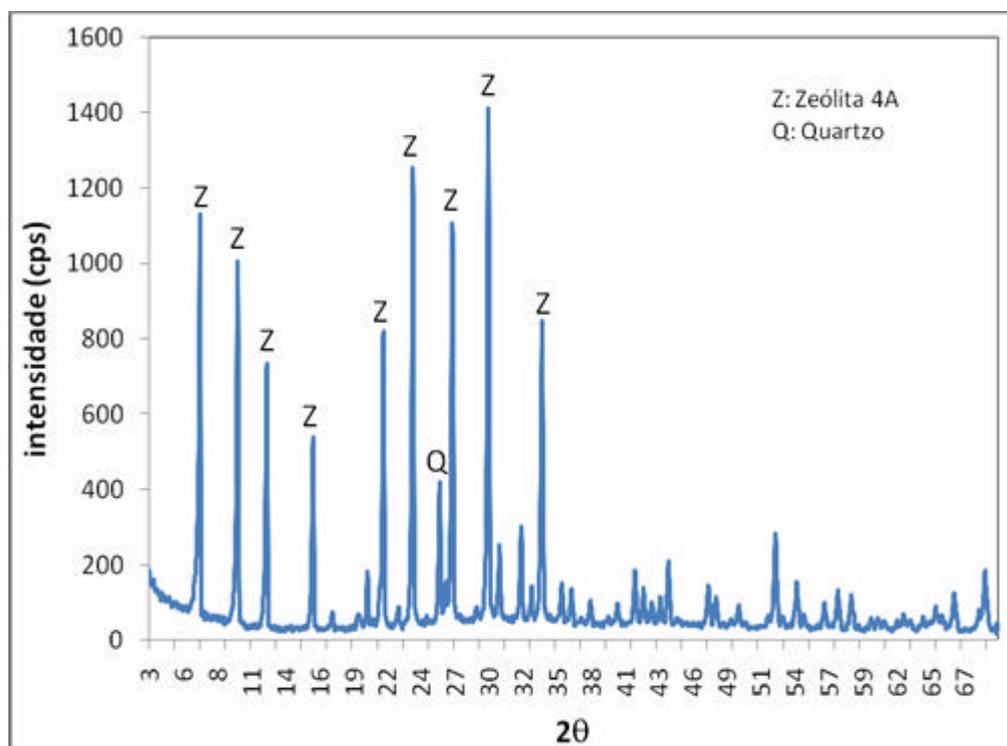


Figura 5.8. Difração de Raios-X da zeólita A2.

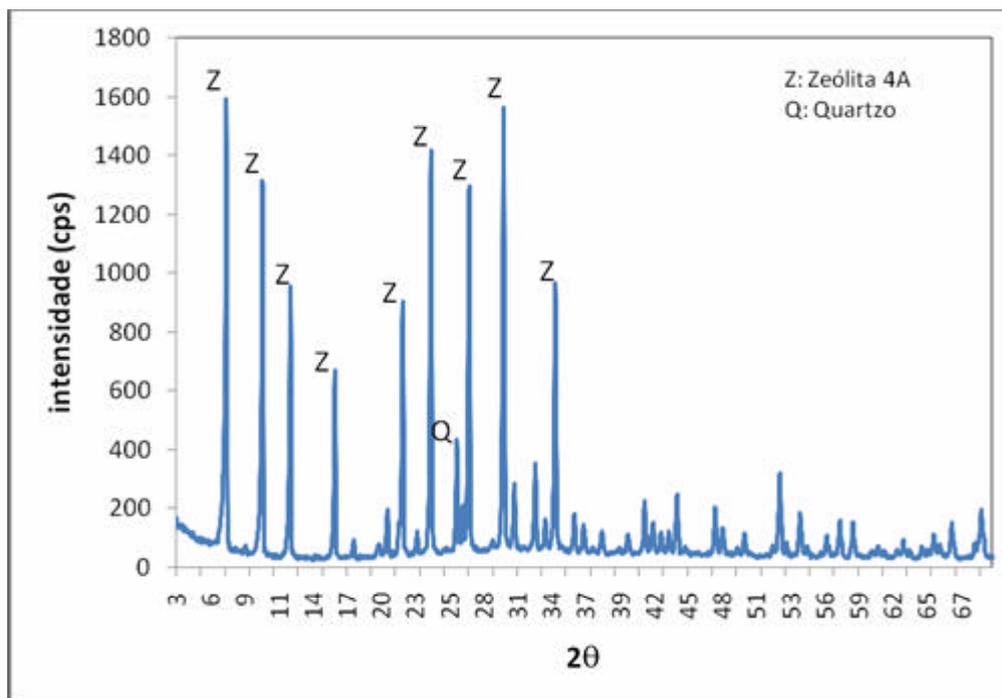


Figura 5.9. Difração de Raios-X da zeólita A3.

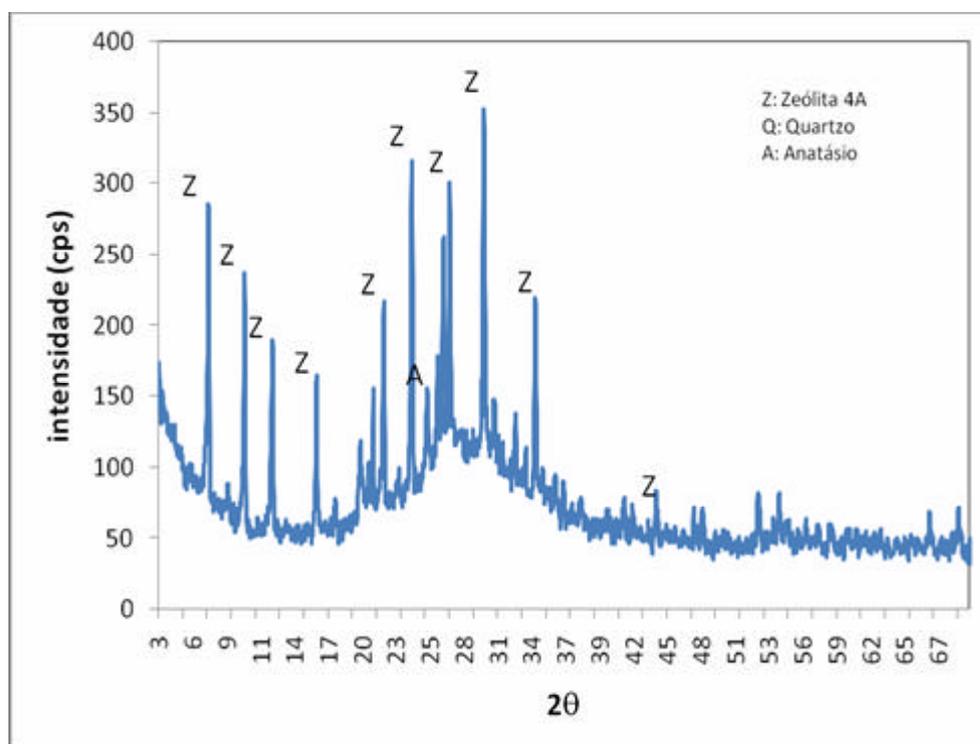


Figura 5.10. Difração de Raios-X da zeólita A4.

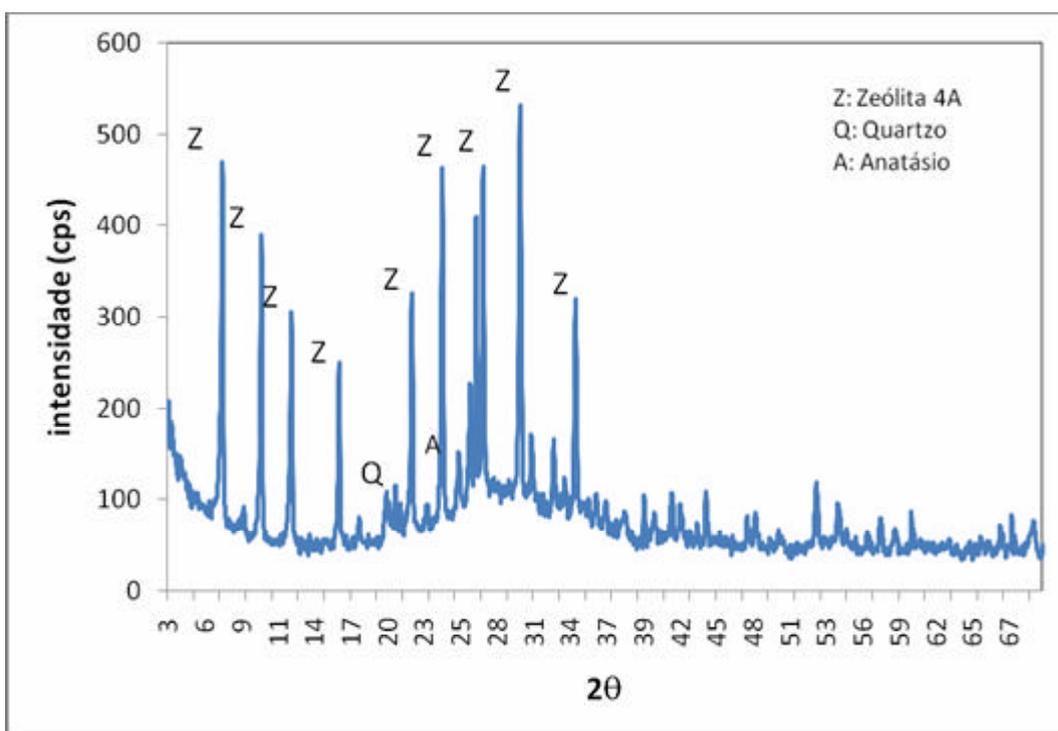


Figura 5.11. Difração de Raios-X da zeólita A5.

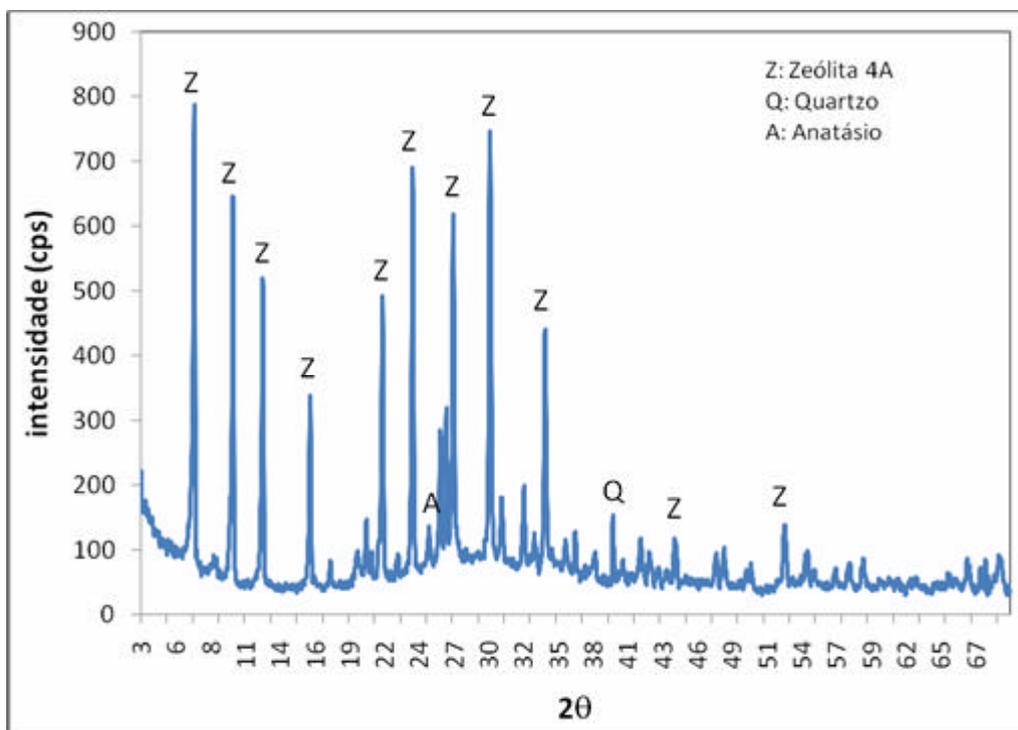


Figura 5.12. Difração de Raios-X da zeólita A6.

As zeólitas sintetizadas a partir do metacaulim 1 foram as amostras A1, A2 e A3, e apresentaram em suas DRX's como composição mineralógica zeólita A ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$) e quartzo (SiO_2). As outras amostras (A4, A5 e A6), sintetizadas a partir do metacaulim 2, apresentaram também zeólita A e quartzo, porém ocorreu também a presença de anatásio (TiO_2).

A aplicação mais difundida da técnica de difração de raios-X é a análise da composição de fases cristalinas. A difração ocorre, fundamentalmente, pela existência de diferença de fases bem definidas entre duas ou mais ondas espalhadas, sem mudança de comprimento de onda (espalhamento de Bragg), pelos elétrons dos átomos. A intensidade de radiação espalhada pelos diferentes ângulos dá lugar a um padrão característico, correlacionado ao arranjo dos átomos no cristal que provocou o espalhamento.

A intensidade espalhada em um dado ângulo somente será elevada, se forem satisfeitas algumas condições geométricas. Essas condições são usualmente expressas através da Lei de Bragg, que diz que, para um feixe de radiação com comprimento de onda λ incidente sobre um cristal somente será observada radiação difratada em ângulos de espalhamento θ , em relação à direção de incidência do feixe, que cumpram a seguinte relação: $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar de uma dada família de planos cristalinos (hkl), orientada convenientemente no espaço de maneira a que θ seja também o ângulo de incidência do feixe em relação aos planos dessa família. Os valores de d_{hkl} dependem da estrutura do cristal, e, conseqüentemente, o padrão de difração, uma vez obtido, será característico do cristal que o produziu.

É possível observar que a zeólita A2 apresenta o maior grau de cristalinidade, sendo esta a amostra sintetizada mais propícia para a obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. As amostras apresentam um alto grau de cristalinidade caracterizado pelo claro estreitamento das reflexões de Bragg.

Também foram feitas as microscopias eletrônicas de varredura das zeólitas sintetizadas. As Figuras 5.13 até 5.18 mostram essas microscopias, juntamente com as análises dos elementos.

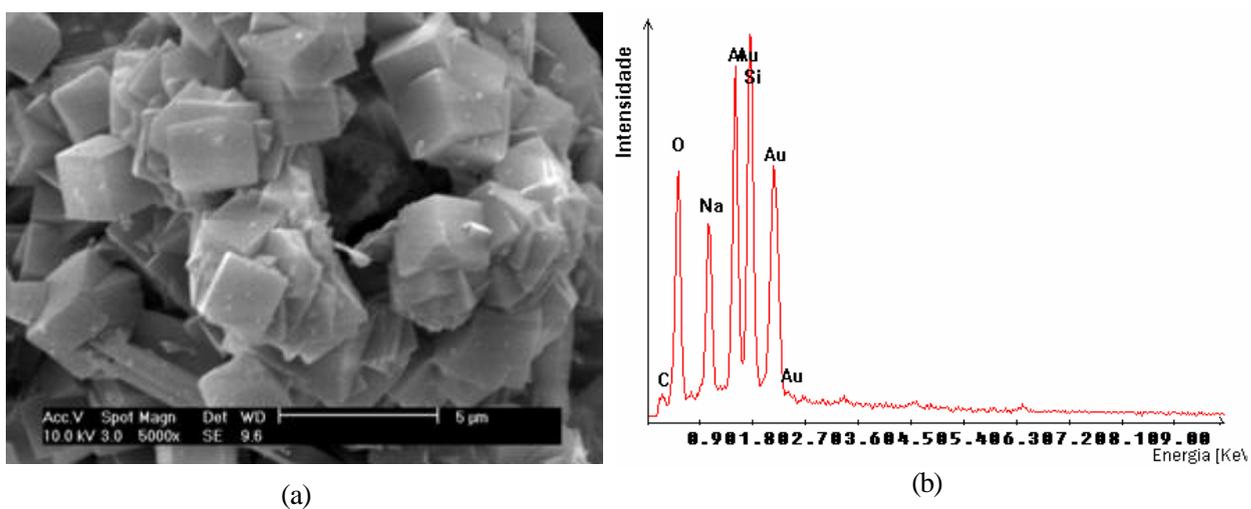


Figura 5.13. (a) MEV da amostra de zeólita A1, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A1 (MEV/EDS).

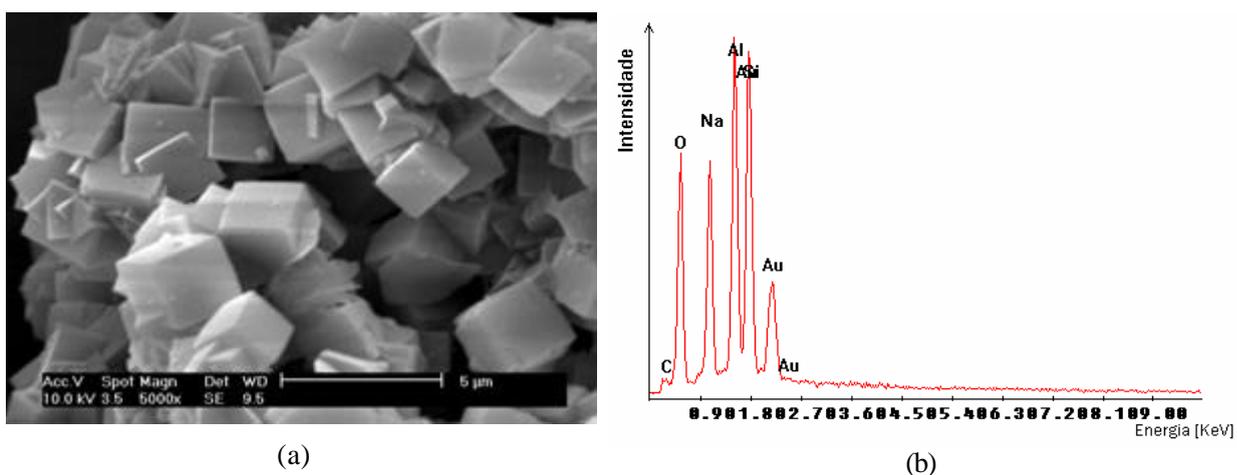


Figura 5.14. (a) MEV da amostra de zeólita A2, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A2 (MEV/EDS).

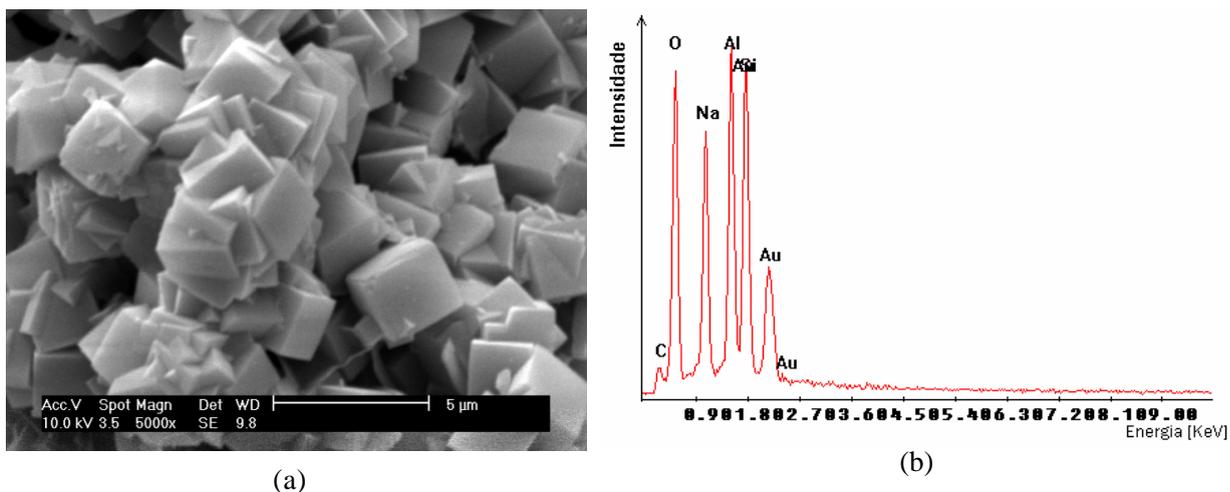


Figura 5.15. (a) MEV da amostra de zeólita A3, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A3 (MEV/EDS).

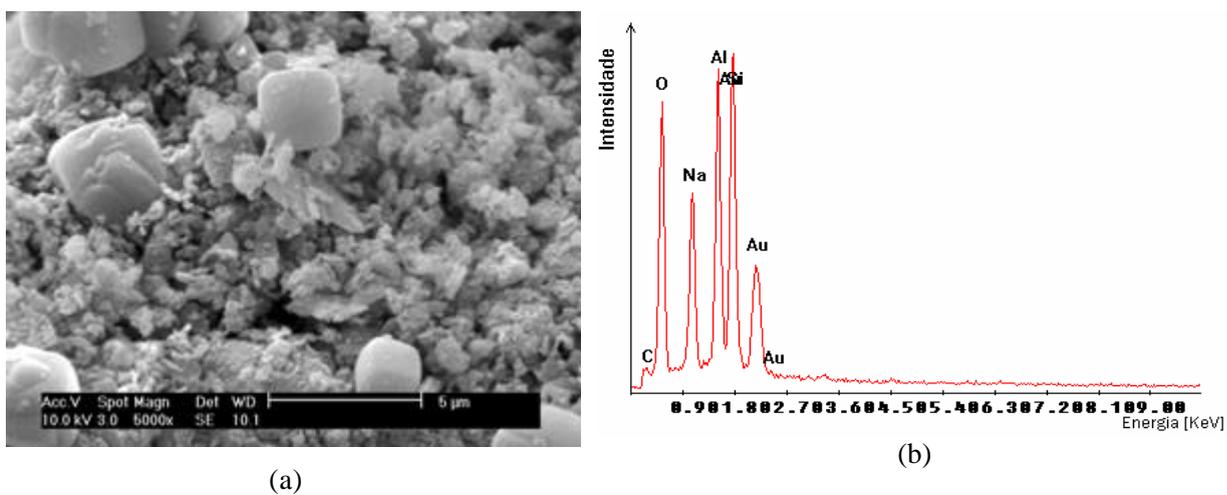


Figura 5.16. (a) MEV da amostra de zeólita A4, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A4 (MEV/EDS).

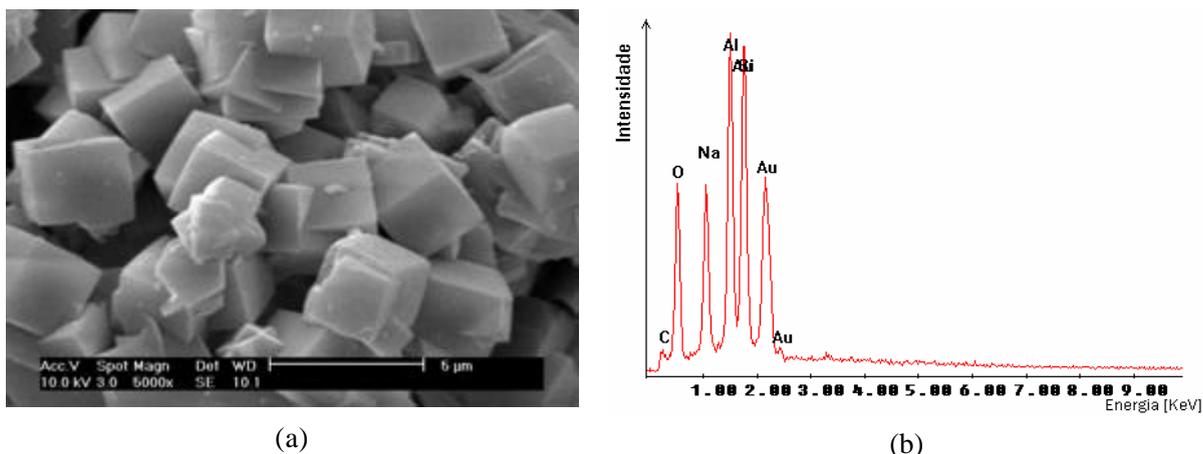


Figura 5.17. (a) MEV da amostra de zeólita A5, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A5 (MEV/EDS).

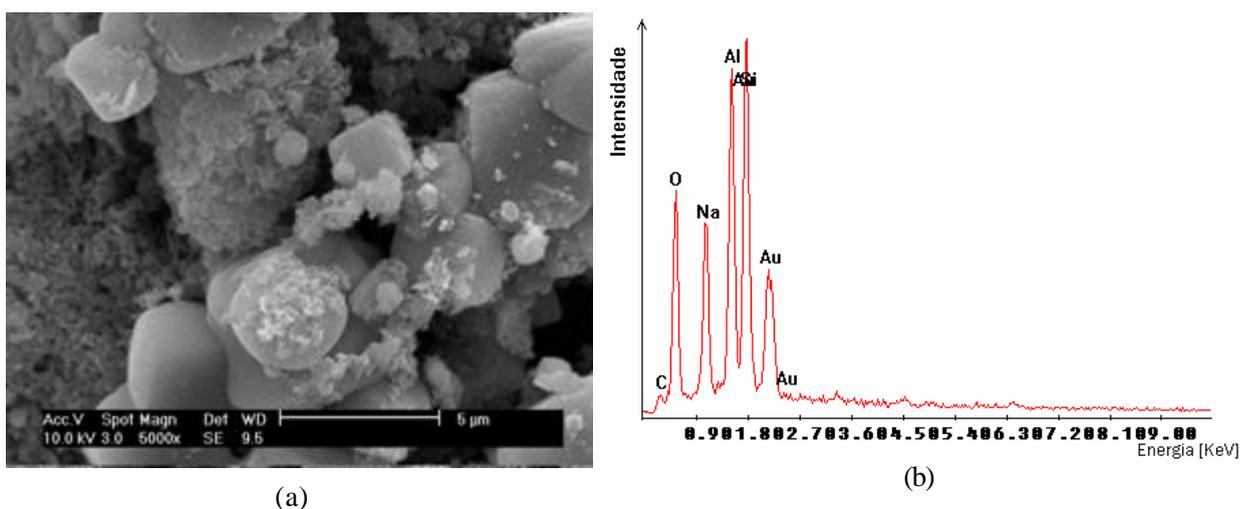


Figura 5.18. (a) MEV da amostra de zeólita A6, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na zeólita A6 (MEV/EDS).

As amostras de zeólita A1, A2, A3 e A5 foram as que mais apresentaram cristais cúbicos bem formados, que mostram uma morfologia típica da zeólita A. Quase não se pode visualizar a presença de material amorfo, que é possivelmente metacaulinita que não reagiu. As amostras A4 e A6 apresentaram-se amorfas.

Podemos visualizar que ocorreu um aumento significativo da quantidade de sódio da amostra A1 para a A2, evidenciando que a amostra A2 de zeólita tipo 4A se mostra uma boa precursora para a obtenção de zeólita 5A através de trocas iônicas.

Na Tabela 5.10 estão apresentados os valores das quantidades de cada elemento, em porcentagem de massa, presentes nas zeólitas obtidas.

Tabela 5.4 – Quantidades em massa dos elementos nas zeólitas sintetizadas.

Zeólitas	Elementos (% massa)				
	C	O	Na	Al	Si
A1	3,43	21,3	12,47	26,44	36,36
A2	2,61	20,37	15,03	28,6	33,39
A3	3,81	25,09	15,77	25,74	29,6
A4	3,17	24,67	13,23	25,35	33,57
A5	4,22	17,86	13,29	29,21	35,43
A6	0,23	19,95	12,97	28,73	38,12

5.3. Caracterização das zeólitas 5A obtidas através de troca catiônica

Os quatro tipos de zeólitas 5A obtidas através de troca catiônica foram muito semelhantes. Todas as amostras deste tipo de zeólita foram resultados de trocas iônicas com a amostra de zeólita A2 obtida anteriormente.

O primeiro experimento foi feito à 70°C, por 4 horas, que foi chamado de B1. O segundo à temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) por 4 horas também, B2. O terceiro experimento, B3 foi realizado em duas etapas, a primeira troca iônica foi feita à temperatura ambiente por 24 horas, seguida de outra troca iônica a 70°C por 4 horas. O quarto e último, B4, foi a 70°C por 24 horas.

Abaixo a tabela com as análises químicas, obtidas através de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, das zeólitas 5A obtidas.

Tabela 5.5 – Análises químicas das amostras B1, B2, B3 e B4.

Compostos [%]	B1	B2	B3	B4
SiO ₂	33,5	34	33,9	32,9
Al ₂ O ₃	17	16,9	16,1	16,2
Na ₂ O	0,4	0,4	0,3	0,4
K ₂ O	0,5	0,6	0,5	0,5
Fe ₂ O ₃	1	0,6	0,6	0,6
P ₂ O ₅	0,7	0,7	0,7	0,7
CaO	25,9	26	27	27,6
SrO	0,1	0,1	0,1	0,1
CO ₂	20,5	20,4	20,6	20,6
Cl	0,3	0,2	0,1	0,3
TiO ₂	-	0,1	-	-

É possível observar que os compostos presentes e suas quantidades nas amostras acima são muito semelhantes.

As Figuras 5.19 até 5.22 mostram as DRX's das amostras de zeólitas 5A obtidas através das trocas catiônicas.

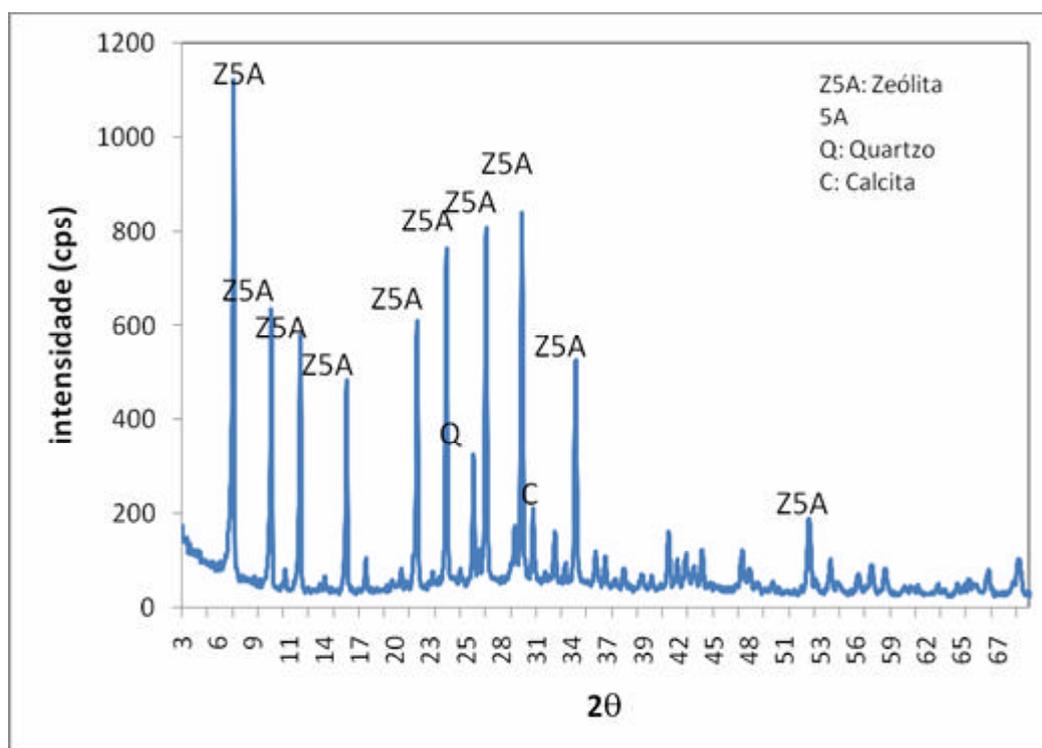


Figura 5.19. Difração de Raios-X da amostra B1.

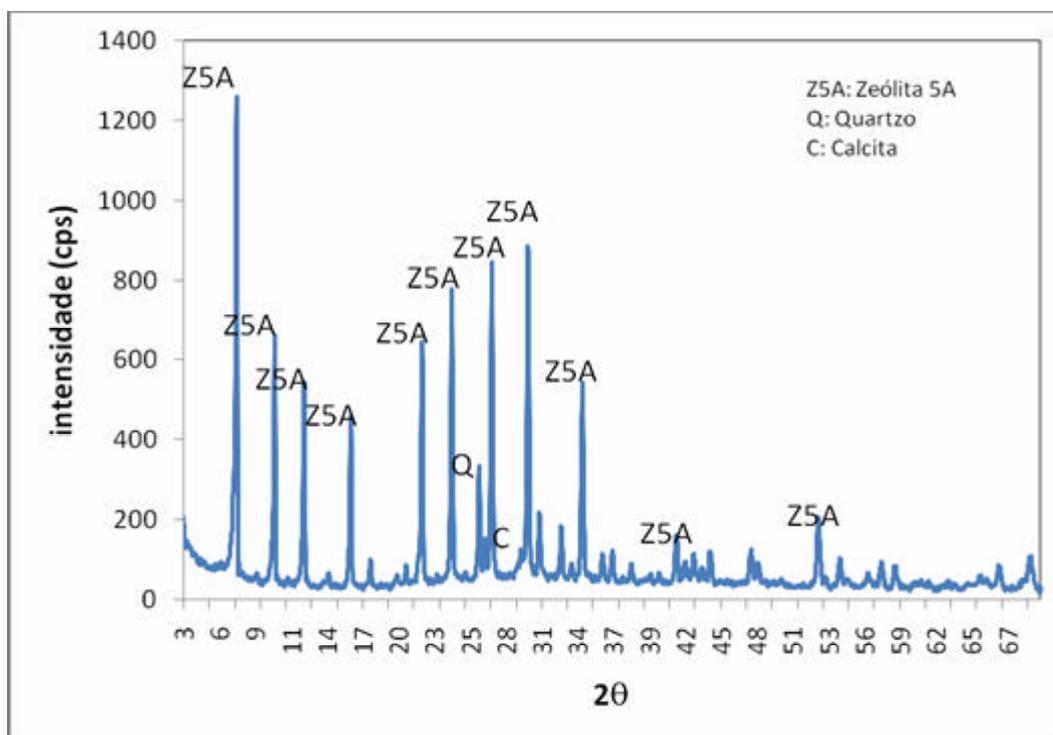


Figura 5.20. Difração de Raios-X da amostra B2.

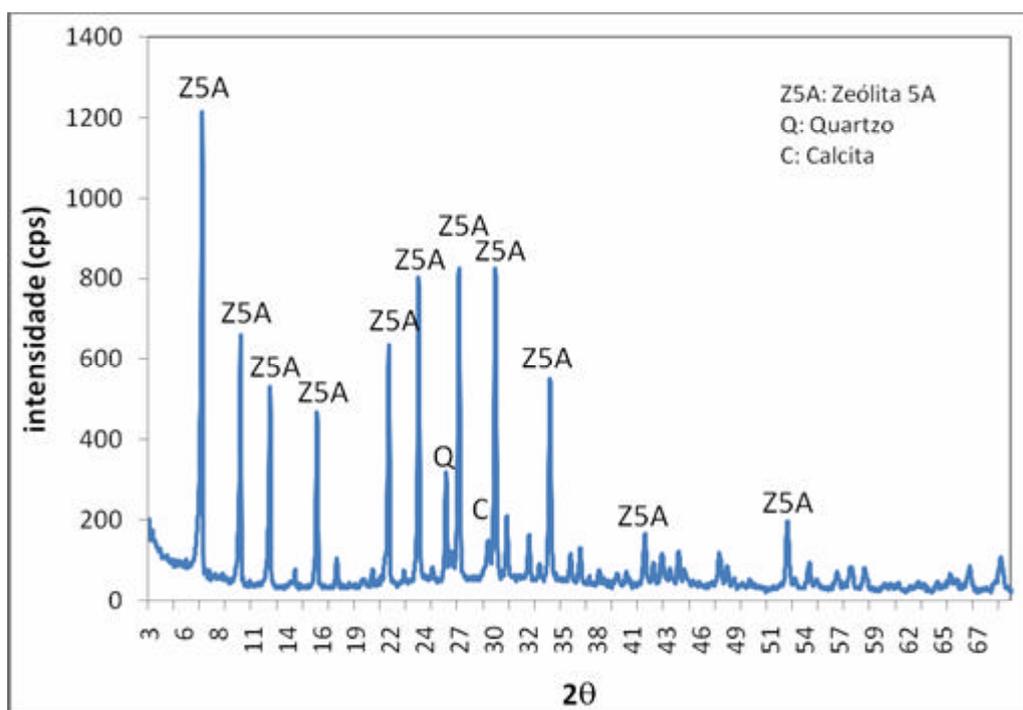


Figura 5.21. Difração de Raios-X da amostra B3.

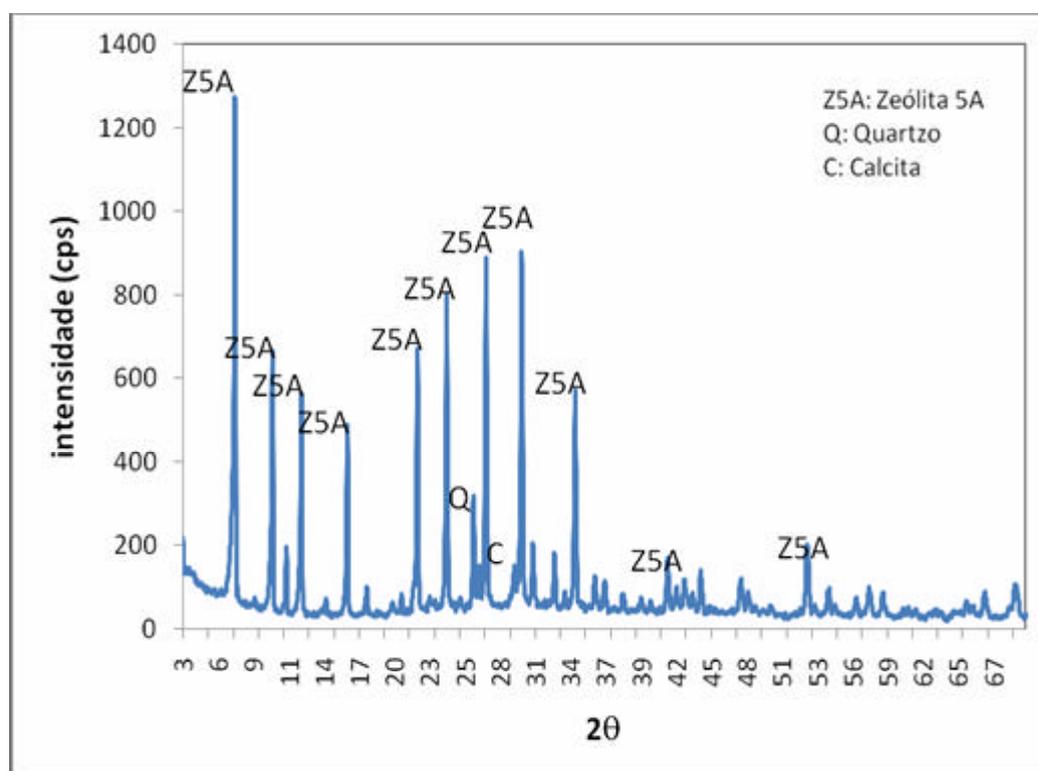


Figura 5.22. Difração de Raios-X da amostra B4.

Através das Difrações de Raios-X, os compostos que foram obtidos em todas as amostras estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.6 – Compostos presentes nas amostras B1, B2, B3 e B4.

Nome dos Compostos	Fórmula Química
Aluminossilicato de Sódio Hidratado (Zeólita 4A)	$\text{Na}_{96} \text{Al}_{16} \text{Si}_{96} \text{O}_{384} 216 \text{H}_2\text{O}$
Aluminossilicato de Cálcio Hidratado (Zeólita 5A)	$\text{Ca}_6 (\text{Al Si O}_4)_{12} 30\text{H}_2\text{O}$
Quartzo	SiO_2
Calcita	CaCO_3

Também foram feitas as microscopias eletrônicas de varredura das zeólitas sintetizadas. As Figuras 5.23 até 5.26 mostram essas microscopias, juntamente com as análises de elementos das mesmas.

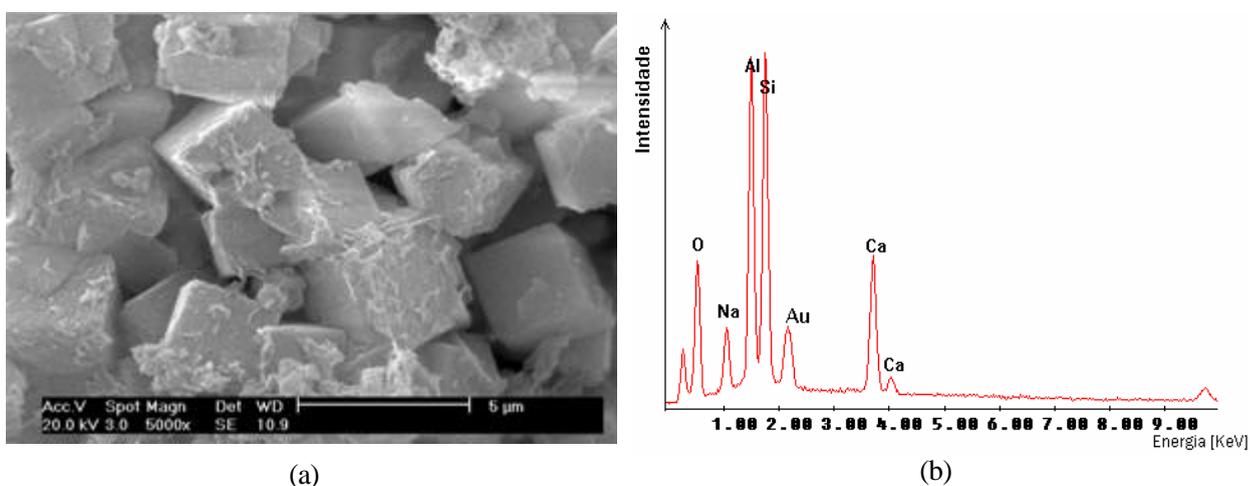


Figura 5.23. (a) MEV da Amostra B1, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na Amostra B1 (MEV/EDS).

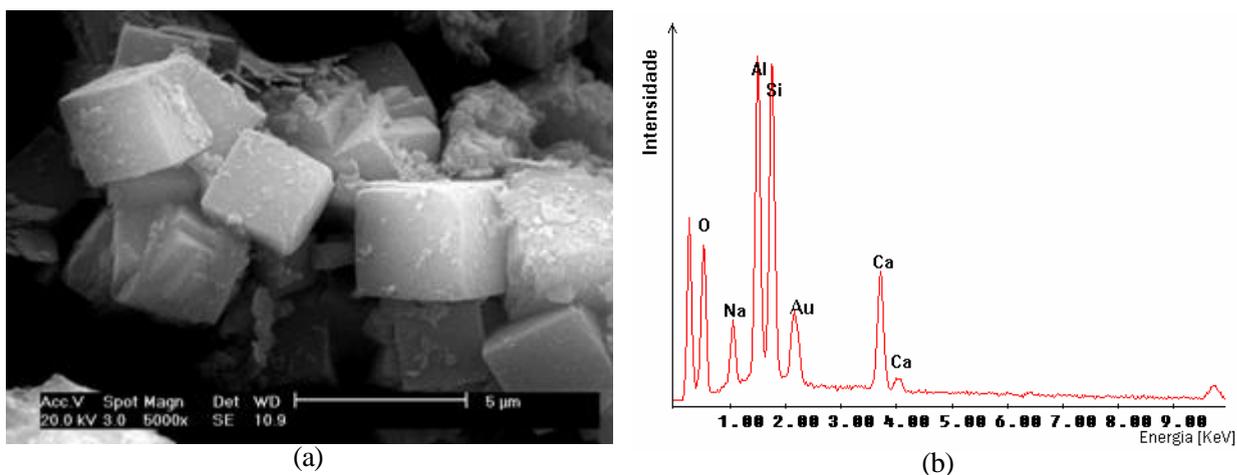


Figura 5.24. (a) MEV da Amostra B2, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na Amostra B2 (MEV/EDS).

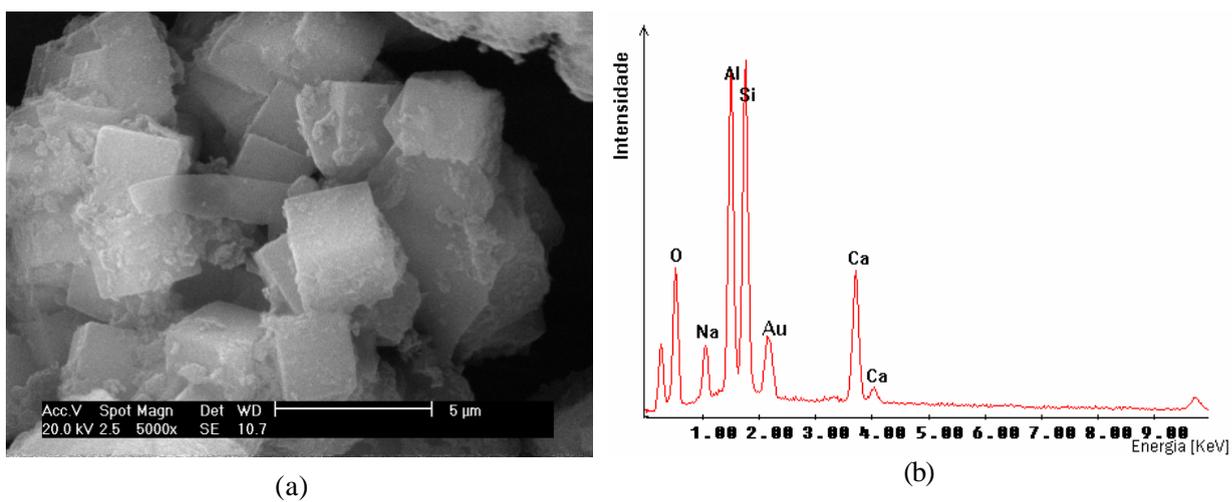


Figura 5.25. (a) MEV da Amostra B3, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos elementos presentes na Amostra B3 (MEV/EDS).

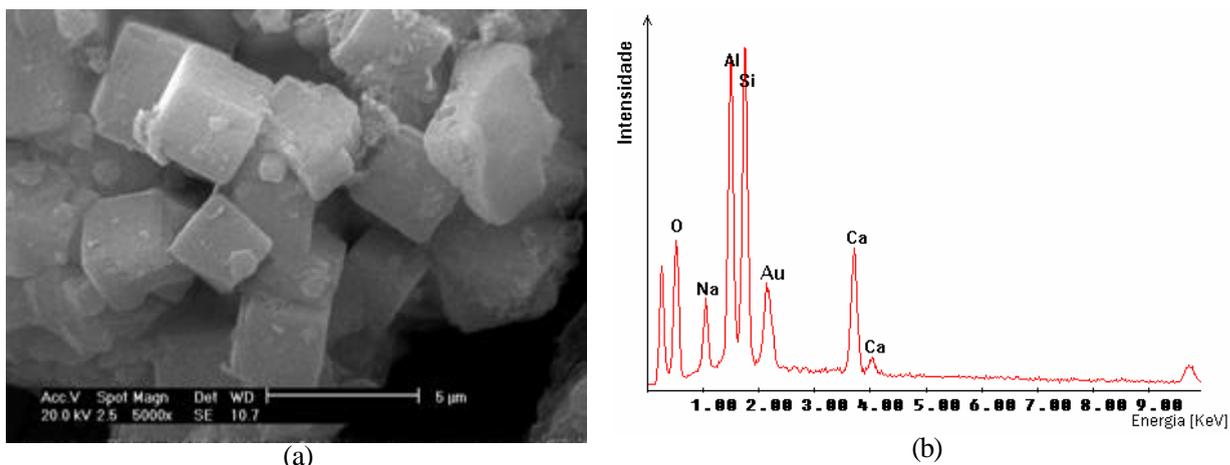


Figura 5.26. (a) MEV da Amostra B4, com aumento de 5000 vezes; (b) Análise dos compostos presentes na Amostra B4 (MEV/EDS).

É possível visualizar que, de um modo geral, todas as quatro amostras apresentam estrutura cúbica, que nada mais são que isomorfos das zeólitas NaA obtidas anteriormente.

Na Tabela 5.16 estão os valores das quantidades dos elementos, em porcentagem de massa, das zeólitas 5A obtidas.

Tabela 5.7 – Quantidades em massa dos elementos nas zeólitas sintetizadas.

Zeólitas	Elementos (% massa)				
	Ca	O	Na	Al	Si
Amostra B1	15,03	31,52	6,42	21,35	25,67
Amostra B2	13,35	33,16	6,54	21,60	25,35
Amostra B3	14,66	31,29	5,80	21,92	26,34
Amostra B4	14,38	32,15	6,71	21,13	25,63

A partir dos resultados das análises químicas é possível calcular a Porcentagem de Sódio Trocada (PST), definida pela seguinte equação:

$$PST = \frac{C^{inicial} - C^{final}}{C^{inicial}} \times 100$$

Onde $C^{inicial}$ e C^{final} são as concentrações de sódio inicial (antes da troca) e final (depois da troca iônica), respectivamente.

Os valores das PST das quatro amostras estão apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.8 – Porcentagem de Sódio Trocada.

ZEÓLITA 5A	PST (%)
Amostra B1	57,3
Amostra B2	56,5
Amostra B3	61,4
Amostra B4	55,4

Não há grande diferença entre os valores de sódio trocado nas zeólitas 5A obtidas. Pelas zeólitas tipo A apresentarem baixa razão Si/Al, elas apresentam valores relativamente altos de PST, pois têm facilidade para a troca iônica. Mas, como a amostra B3 foi a que apresentou o maior valor de PST (61,4%), esta foi a amostra utilizada para fazer ensaios de adsorção com arsênio.

5.4. Ensaios de adsorção de arsênio usando zeólita 5A como adsorvente

Através dos ensaios de adsorção com arsênio, utilizando a zeólita 5A obtida anteriormente (amostra B3), após as trocas iônicas, obteve-se a quantidade de arsênio presente na solução através de análise por Espectrometria de Absorção Atômica, realizada no IPEN. As soluções iniciais de arsênio estavam na concentração de 50mg/L. As trocas iônicas foram feitas com pH de 7,5, sob agitação, por 2, 7 e 12 horas. A Tabela 5.18 apresenta as concentrações de arsênio na solução no final destes tempos, para cada ensaio.

Tabela 5.9 – Concentração final de arsênio nas trocas iônicas.

Solução	Concentração inicial de arsênio na solução [mg/L]	Tempo sob agitação (troca iônica) [h]	Concentração final de arsênio na solução [mg/L]
A	50	2	27 ± 0,5
B	50	7	18 ± 0,5
C	50	12	3 ± 0,5

Verificando os valores obtidos (Tabela 5.17), podemos obter o seguinte gráfico:

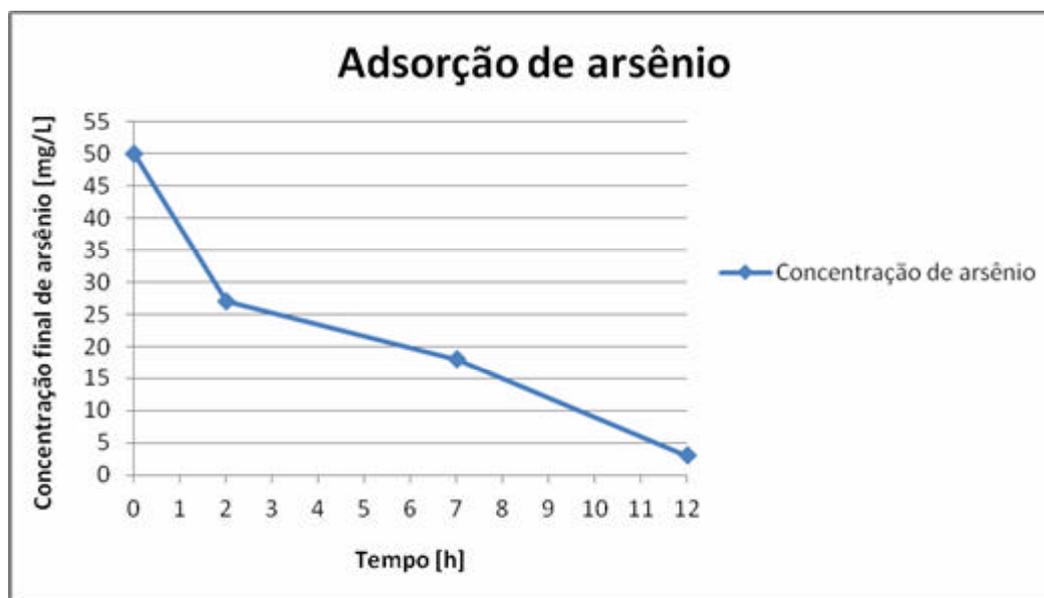


Figura 5.27. Curva obtida nos ensaios de adsorção de arsênio.

Quanto mais tempo em contato com a solução aquosa, maior foi a adsorção de arsênio pela zeólita 5A sintetizada.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O metacaulim mais apropriado para obtenção de uma zeólita cristalina é o que possui uma menor quantidade de compostos ferruginosos, por isso o metacaulim 1 foi o que obteve as melhores condições iniciais para a síntese de zeólitas, como pôde ser observado através das análises químicas.

Através desses metacaulins, fez-se a síntese de zeólitas A, procurando obter a que se aproximasse mais da relação molar sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e a relação óxido de sódio/sílica ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) das zeólitas teóricas tipo NaA padrões. A partir dos resultados, concluiu-se que a amostra A2 foi a que apresentou as relações molares mais parecidas com as teóricas. E através das difrações de raios-x, é possível observar que realmente ela é a amostra com maior cristalinidade, assim como a microscopia eletrônica de varredura que só veio a confirmar este resultado.

Como a amostra A2 foi a que se aproximou mais da zeólita NaA, esta foi a zeólita utilizada para obter as zeólitas 5A, através de trocas iônicas. Com as quantidades dos elementos presentes nas amostras obtidas, foi possível calcular a Porcentagem de Sódio Trocado em cada ensaio. A que obteve maior troca foi a amostra B3. Como esta se apresentou como tendo maior quantidade de sódio trocado em sua estrutura, ela foi escolhida para fazer as trocas iônicas com o arsênio. Pois na verdade quanto mais íons Na presente para a troca iônica, melhor. Pois estes íons que estão ligados à estrutura zeolítica irão se desprender do esqueleto cristalino deixando o 'lugar vago' para que os íons de arsênio possam se ligar à zeólita.

Através das trocas iônicas com arsênio, que é o alvo deste trabalho, foi possível observar que a zeólita 5A sintetizada é eficiente para adsorver arsênio de soluções aquosas. Esta zeólita 5A obtida apresentou um forte potencial na adsorção deste metal pesado. Quanto mais tempo em contato com a zeólita, maior foi a quantidade que a mesma conseguiu adsorver de arsênio.

As zeólitas tipo 5A sintetizadas apresentaram-se como uma alternativa eficaz na tentativa de evitar impactos ambientais. Tais zeólitas mostraram-se muito viáveis como adsorventes de arsênio de soluções aquosas. A elevada eficiência de remoção desses metais pesados por estes aluminossilicatos mostra a potencialidade deste material.

Seria interessante investigar se este tipo de zeólita é eficaz na adsorção de outros metais pesados. Também um estudo sobre a reciclagem desse material após usá-lo como trocador iônico,

para poder medir qual a “vida útil” de um aluminossilicato que é usado potencialmente após várias trocas iônicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONZO, C. C. Difração de Raios-X. BIOMOL, 2004. Disponível em: <<http://www.biomol.org/historia/difracao.shtml>> Acesso em 13 jan. 2008.

ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 5.ed. Oxford: Oxford University Press, 1072p., 1994.

BARATA, M. M. **Auditoria ambiental no Brasil: Uma nova ferramenta de gestão empresarial**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Problemas ambientais com soluções catalíticas**. Monografia. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá-PR-Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/>>. Acesso em 16 jan. 2008.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, 105 p., 2001.

BASALDELLA, E. I. **‘Síntesis en el sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O a baja temperatura’**. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 37-52, São Carlos, S.P. 1995.

BAILEY, S. E. et al. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**. Water Research, v.33, nº11, p.2469-2479, 1999.

BRAGA; A.A.C.; Morgon, N.H.; **Descrição Estruturais Cristalinas de Zeólitos**, Quim. Nova, 30 (1), 178, 2007.

BRECK, D.; **“Zeolite Molecular Sieves”**, Robert E. Krieger Publishing Company – Malabar, Florida, 1984.

BROWN, G. H., SALLEE, E. M.; **Química Cuantitativa**. Barcelona, Editorial Reverté S. A., 1977.

BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M.; “Handbook of hydrothermal technology” William Andrew Publishing, LLC – Norwich, New York. U.S.A.; 2001. In: FERNANDES, Alberto de Andrade. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

CAVALCANTE JR, C. L.; **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 188p. 1998.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Ed. 1, São Paulo, Editora da USP. Moderna. 1981.

DYER, A.; **An Introduction to Zeolite Molecular Sieves**, John Wiley & Sons – University of Salford, Reino Unido, 1988.

ESQUIVEL, J. M. D. **Catalizadores y Microscopia Electronica**. In: 2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, p. 64-91, São Carlos, SP. 2001.

FALAMAKI, et al. Zeolites 19, p – 2 (1987). In: FERNANDES, Alberto de Andrade. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$** . In: XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, 13 a 14 de jul. 2005. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/serie_anais_XII_jic.htm>. Acesso em 15 dez. 2007.

FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, p.28-33, 1994.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz.** São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FERNANDES, J. C. T. **Seletividade da clinoptilolita natural por metais tóxicos em sistemas aquosos.** Tese (Doutorado em Exatas) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 152p., 2004. Disponível em: <http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/id/3277139.html>. Acesso em 12 dez. 2007.

FERNANDES, N. R. C., MIOTTO, D. M. M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retornado na remoção de arsênio em águas contaminadas.** Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. Química Nova, Vol 30, nº5, p. 1108 – 1114, 2007. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/007/vol30n5/index.htm>>. Acesso em 16 jan. 2008.

FERREIRA, J. M., *et al.* **Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*.** Química Nova, Vol. 30, nº 5, pg. 1188-1193, 2007.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** 1ªed., Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

GIANETTO *et al.* **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales.** 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. **Arsênio – Uma revisão histórica**. Minas Gerais, 2003. Disponível em: <http://www.anaisdedermatologia.org.br/artigo.php?artigo_i=16>. Acesso em 10 jan. 2008.

GRIEKEN R. et al. "**Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5**", Microporous and Mesoporous Materials - n° 39, p-135-147, 2000.

GRIM, R.E. Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New, 596 pp., 1968. In: FALCÃO, Gabriela F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de (NH₄)₂SO₄**. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, Rio de Janeiro, 13 a 14 de jul., 2005.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 4ª ed., New York, W. H. Freeman and Company, 1995.

HOLMES, D.; **“Zeolites”**, Industrial Minerals and Rocks, p-1129-1158, 1997.

HUI K.S.; CHAO C.Y.H.; KOT S.C. **Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite NaA and residual products from recycled coal fly ash**. Journal of Hazardous Materials B127, pg, 89–101, 2005.

JORNAL DA UNICAMP. 198 - ANO XVII - 11 a 17 de novembro de 2002. Disponível em:<http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/novembro2002/unihoje_ju198pag10a.html>. Acesso em 16 jan. 2008.

LCM, **Laboratório de Caracterização Microestrutural**. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/o_MEV_introducao.htm>. Acesso em 15 jan. 2008.

LI Z.; BEACHNER R.; McMANAMA Z.; HANLIE H. **Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite**. Microporous and Mesoporous Materials (105), pg. 291–297, 2007.

LIMA, R. M. F., LUZ, J. A. M. **Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes**. Revista Escola de Minas, vol.54, nº.2, Ouro Preto, abril/junho de 2001. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672001000200014&script=sci_abstract&tlng=pt >. Acesso em 15 jan. 2008.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, Vol. 24, nº. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPp (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995. Disponível em: < www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF >. Acesso em 07 dez. de 2007.

MAIA A. A. B. et. al. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. Cerâmica vol. 53, n.327, São Paulo, 2007. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132007000300017&lng=in&nrm=iso&tlng=in > Acessado em 13 de setembro 2008.

McCABE, W. L. et al. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw-Hill International, 4º Ed., 1993.

MONTE, M. B., RESENDE, N. G. A. M. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro, dezembro de 2005. Disponível em < www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/MatCon/apresenta%E7%E3o%20ze%F3litas.ppt > Acessado em 09 de julho 2007.

MONTEIRO, J. L. F., **“Introdução a peneiras moleculares”**. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, pp. 1-18, São Carlos, S.P., 1995.

NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H.; **Removal of Different Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles**. Chem. Eng. Journal, p. 223-226, 1997.

NAGY, J. B. et al. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1^a ed., Szeged, DecaGen Ltd., 1998.

ORTIZ, Nice. **Determinação de Ferro Estrutural e na Forma de Compostos em Caulins**. Dissertação de mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, 1993.

OUKI, S. K.; Kavannah, M.; **Wat. Sci. Technol.**, 1999.

PÉRSIO, S. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, 2^o Ed., vol. 3, Ed. Edgard Blücher, São Paulo (1992). In: P. M. Pimentel, C. N. Silva Jr., D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, G. Maldonado, D. M. Henrique. “Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução.” Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Cerâmica, p. 194 – 199, 2006. Disponível em: < www.scielo.br/pdf/ce/v52n323/32089.pdf>. Acesso em 13 dez. 2007.

PERGUER, S. B. C *et. al*, **Química Nova**, vol. 28, número 5, São Paulo, 1995. Disponível em: < <http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v28n5/25894f1.gif&imgrefurl=http://www.scielo.br/scielo.php>>.

PETROBRÁS. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/>>. Acesso em 10 dezembro, 2007.

PIMENTEL P. M. *et al*. “**Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução.**” Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Cerâmica, p. 194 – 199, 2006. Disponível em: < www.scielo.br/pdf/ce/v52n323/32089.pdf>. Acesso em 13 dez. 2007.

PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Rio de Janeiro, 2005. 113p. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-J, 2005. Disponível em: < http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/db2www/PRG_0651.D2W/SHOW?Cont=7596;pt&Mat=&Sys=&Nr=&Fun=&CdLinPrg=pt>. Acesso em 12 dez 2007.

RABO, J. **“Zeolite Chemistry and Catalysis”**, American Chemical Society – Washigton D.C., 1976.

RAKOCZY, R.; TRAA Y.; **Nanocrystalline zeolite A: synthesis, íon exchange and dealumination”**. Microporous and Mesoporous Materials – Vol. 60, p 69 – 78, 2003. In: FERNANDES, Alberto de Andrade. Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz. São Paulo, 2006. Tese (Doutorado em Exatas) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

SALLA I.; MONTANARI T.; BUSCA G. **Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation**. Microporous and Mesoporous Materials (109), pg. 216–222, 2007.

SEMMENS, M. J.; MARTIN, W. P.; **The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite for Metal Ions**, Wat.Res., 1998.

SILVA C. F. *et. al.* **Efeito do tempo de troca iônica de metais alcalinos na acidez/basicidade de zeólitas**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Acta Scientiarum, ISSN 1415-6814, 1999.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 100p, 1998.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal de Santa Catarina, 115p, 2003.

SOARES, R. A. R.; **Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato**. Dissertação de Mestrado, DCMM, PUC-Rio de Janeiro, 1996.

THOMPSON, R.; **Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis**. Verified Synthesis of Zeolitic Material – p-21-23, 2001.

VULLO, D.L.; **Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente**. Química Viva, v. 2, nº 3, 2003.

WELLER, M. T., DANN, S. E., **Hydrothermal synthesis of zeolites**. Solid State & Materials Science, v. 3, pp. 137-143, 1998. Disponível em: < [http://www. sciencedirect. com/science](http://www.sciencedirect.com/science)>. Acesso em 16 jan. 2008.

WILSON, S.; “Templating in molecular sieve synthesis”, **Verified Synthesis of Zeolitic Material** – p-27-31, 2001.

