

## **PRODUÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DE CAULIM PARA ADSORÇÃO DE COBRE**

E. C. RODRIGUES<sup>1</sup>, H. S. ALMEIDA<sup>2</sup>, J. C. F. REIS JR<sup>1</sup>, A. C. P. A. SANTOS<sup>1</sup>, P. R. O. BRITO<sup>1</sup> e J. A. S. SOUZA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA/ITEC – UFPA).

<sup>2</sup> Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental (FAESA/ITEC – UFPA).

E-mail para contato: [ecr@ufpa.br](mailto:ecr@ufpa.br)

**RESUMO** – O caulim é um material rico em silico-aluminatos e pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de adsorventes denominados de zeólitas. O trabalho objetivou sintetizar a zeólita A em sistema agitado para adsorver cobre de uma solução de Sulfato de Cobre estabilizada com Hidróxido de Amônia. Os materiais de partida e de síntese das zeólitas foram caracterizados por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Para a síntese do material zeolítico utilizou-se, como fonte de sílica e alumínio, o metacaulim, calcinado na temperatura de 600 °C por 2 horas em um forno cilíndrico e uma solução de NaOH 5 M. A síntese do material zeolítico ocorreu a 95°C em um reator composto por: balão volumétrico, manta aquecedora, agitador, controlador de temperatura e condensador. O processo de adsorção foi realizado em coluna de vidro com bomba de recirculação. Os resultados, obtidos por análise em ICP, comprovam a eficiência das zeólitas como adsorventes de metais pesados.

**Palavras-chave:** Caulim; Metacaulim; Zeólitas, remoção de cobre, adsorção.

### **1. INTRODUÇÃO**

O objetivo do trabalho foi sintetizar a zeólita tipo A em sistema agitado para avaliar a capacidade de adsorção de cobre de uma solução de Sulfato de Cobre estabilizada com Hidróxido de Amônia. As zeólitas foram produzidas a partir de caulim calcinado em sistema agitado.

Segundo Santana et al. (2012), a Região Norte possui uma das maiores reservas brasileiras de Caulim, com destaque para as minas da região do Rio Capim, nordeste do estado do Pará, com duas minas em operação e a outra região a do Rio Jarí, com a mina localizada no Estado do Amapá com o processo de beneficiamento de caulim realizado no Estado do Pará.

O processo de beneficiamento de caulim, assim como vários outros processos industriais, necessita de tratamentos físicos ou físico-químicos para a eliminação de impurezas, gerando com isso quantidade significativa de rejeito, muitas vezes exposto de forma inadequada ao meio ambiente. O rejeito do beneficiamento de Caulim, mesmo não sendo um produto tóxico, é objeto de discussões ambientais devido ao grande volume gerado, devendo ser dada uma destinação final adequada a esse tipo de resíduo (RODRIGUES, 2013).

Segundo Luz (1999), as Zeólitas são aluminosilicatos hidratados com uma estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva.

A zeólita A apresenta uma proporção Si/Al de 1:1, a mesma proporção é característica do caulim e do metacaulim, assim sendo sua fórmula oxida pode ser representada da seguinte maneira:  $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ .

A Zeólita A possui uma morfologia cúbica e geralmente é sintetizada na forma sódica. É conhecida por LTA, zeólita NaA e zeólita 4A (BRECK, 1973).

Com o propósito de encontrar uma solução para este resíduo é proposta a sua utilização na síntese de zeólitas, neste trabalho zeólita tipo A, a fim de utilizá-la como adsorvente de metais pesados. Ou seja, a utilização de um rejeito para compor um sistema de tratamento de águas residuárias.

## 2. METODOLOGIA

O procedimento de preparação da Zeólita a partir de rejeito de caulim consistiu, basicamente, em duas etapas apresentadas na Figura .



Figura 1 – Fluxograma simplificado das etapas da pesquisa.

## **2.1. Etapa 1 – Produção do material zeolítico**

A etapa de produção da Zeólita foi realizada em três fases: Moagem e calcinação do rejeito de caulim, preparação da solução de NaOH e preparação da Zeólita, conforme apresentado a seguir.

### Fase 1- Moagem e calcinação do rejeito de caulim

Nesta etapa, um determinado volume de rejeito de caulim foi introduzido em moinho de bolas durante um tempo médio de 20 min, a fim de obter a granulometria ideal. Em seguida o rejeito moído, foi calcinado em um forno a uma temperatura de 600 °C durante 120 min.

### Fase 2 – Preparação da solução de NaOH

### Fase 3 – Preparação da Zeólita

Para a preparação da Zeólita foi realizada pesagem de 150 g de caulim calcinado, e aferido 700 mL de solução de NaOH. Em seguida foi utilizado um agitador mecânico para a mistura dessas substâncias durante uma hora. A temperatura de agitação foi 95°C.

Decorrido o tempo de agitação e mistura dos componentes citados, o produto desses foi transferido para um Becker para a realização da lavagem e estabilização do pH em neutro (sete). O procedimento de lavagem ocorreu por separação de fase pelo processo de sedimentação. Conforme a parte líquida era separada dos sedimentos, procedia-se com a troca do líquido até o alcance da faixa de pH desejado, próximo a neutralidade. Depois da fase de lavagem e estabilização de pH, o produto obtido foi introduzido em estufa, para secagem durante 24 horas e então finalização da produção de Zeólita. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DR X) e Microscopia Eletônica de Varredura (MEV).

## **2.2. Etapa 2 – Adsorção da solução de Cobre**

A Etapa 2 foi realizada por meio da preparação da solução de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  e de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , da montagem da coluna filtrante e da adsorção da solução de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  em meio filtrante (zeólitas sintetizadas), conforme apresentado a seguir.

### Fase 1 – Preparação da solução de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ e de $\text{NH}_4\text{OH}$

### Fase 2 – Montagem da coluna filtrante

Na montagem da coluna filtrante foram utilizados materiais como coluna graduada, cap de 50 mm de esgoto, peneira, mangueiras de 5/16", T metálico e adaptadores como apresentado na Figura 2.

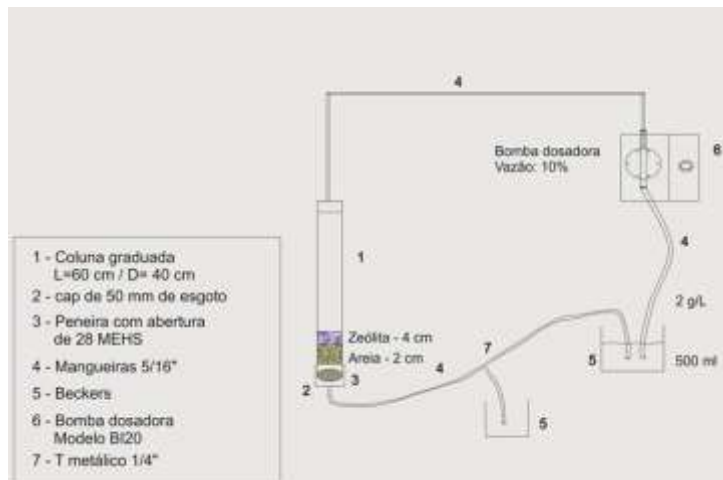


Figura 2 – Representação esquemática do sistema de adsorção.

Na Figura 3 são mostradas fotografias da montagem da coluna filtrante, com destaque para a peneira com abertura de 28 MESH utilizada no fundo da coluna.



Figura 3 – Fotografias da Coluna de adsorção e da peneira utilizada como meio suporte.

### Fase 3 – Adsorção da solução de $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ através do meio filtrante de zeolítico

Para a definição dos procedimentos e relação de materiais a serem utilizados no processo de adsorção da solução de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  sintetizado, foram realizados dois testes preliminares para verificação do comportamento hidráulico e químico dos elementos envolvidos no processo, conforme descrito no Quadro 1.

Quadro 1 – Testes preliminares das unidades do sistema de adsorção.

Teste	Características	Observações
01	Bomba hidráulica operando com 50% de capacidade, relação areia calcinada: Zeólita de 6:4 (%)	Neste primeiro teste ocorreu o empacotamento das moléculas, tendo como consequência o bloqueio da passagem de solução pela camada filtrante, assim como elevado tempo de coleta das amostras iniciais.
02	Bomba hidráulica operando com 10% de capacidade, relação areia calcinada: Zeólita de 7:3 (%)	Neste segundo teste com a proporção de zeólita reduzida, o processo de filtração ocorreu de forma gradual, porém lenta, o que possibilitou a coleta de onze amostras do líquido filtrado, para posterior análise em laboratório.

### 2.3. Método de análise das amostras de Cu

O método utilizado para a leitura das amostras de cobre, foi o da cromatografia iônica, onde os constituintes iônicos são separados quando passam por uma coluna de troca iônica e a medida é realizada por detector adequado.

A cromatografia é um método físico-químico para separar misturas de substâncias. A separação é baseada na distribuição dos componentes entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel. A amostra contendo as substâncias é colocada na fase móvel e essas substâncias se moverão com maior ou menor rapidez, dependendo da sua afinidade com as duas fases.

O princípio do método é: uma quantidade relativamente pequena de amostra (25µL) é introduzida no cromatógrafo de íons. Os ânions de interesse são separados e medidos, usando um sistema composto de uma coluna cromatográfica supressora e um detector de condutividade.

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo modelo ICS-2000 (Dionex). O volume de injeção da amostra era de 25 µL, as colunas analíticas incluíam uma pré-coluna Dionex IonPac AG19 (2X50 mm) e uma coluna analítica Dionex IonPac AS19 (2x250 mm). Detecção obtida por um detector de condutividade – célula DS3 Dionex com volume interno de 1,0 µL. A condutividade do eluente foi suprimida através do supressor aniônico CSRS300 2-mm) no modo de regeneração por autosupressão, aplicando-se uma corrente ao supressor de 72 mA. A aquisição e tratamento de dados foi obtida através do software Chromeleon 7.0 (Dionex).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 4 apresenta o difratograma de Raios X do material zeolítico produzido com os picos característicos de zeólita tipo A bem definidos. Há também a presença do pico da zeólita sodalita. As fichas teóricas do Banco de Dados de ICDD (International Center for Diffraction Data) da ficha PDF 089-8015 provam que os picos principais da difração de raios X apresentados são da zeólita tipo NaA.

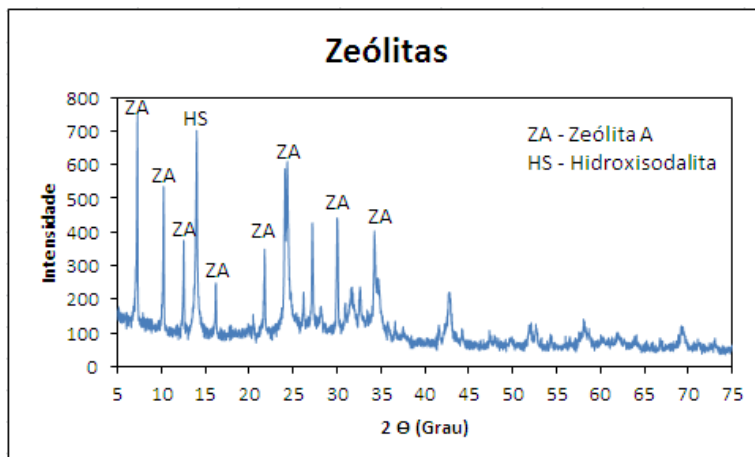


Figura 4 – Difratoograma de Raios X do material zeolítico obtido.

A Figura 5 mostra a morfologia das zeólitas sintetizadas, os cristais cúbicos são característicos da zeólita A e a Hidroxisodalita possui morfologia esférica, assim como apresentado na imagem.

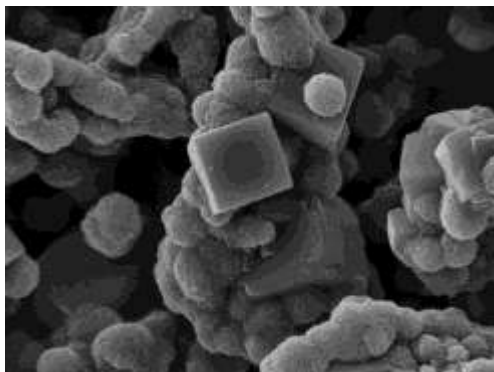


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura do material zeolítico obtido.

Foram realizadas 11 coletas de amostras na coluna de adsorção, sendo uma a cada 30 min, o que possibilitou a análise da concentração de  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$  em cada ponto coletado, o que indica o grau de adsorção de Cu na amostra utilizada. A quantidade inicial de Cu foi de 2 g/L.

Na Tabela 1 são mostrados os resultados da estatística descritiva dos dados obtidos no experimento, ou seja, das concentrações de cobre nos 11 pontos amostrados e na Tabela 2 as taxas de remoção de cobre.

Tabela 1 - Estatística descritiva dos dados obtidos no experimento.

Estatística Descritiva	Valor
Mínimo	0,46
Máximo	1,08
Amplitude Total	0,62
Mediana	0,51
Primeiro Quartil (25%)	0,48
Terceiro Quartil (75%)	0,56
Média	0,57
Desvio Padrão	0,18

 Tabela 2 - Taxas de remoção de Cu em mg/L para solução de 2 g/L de Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Amostra	Concentração de Cu mg/L	Remoção %
1	1,08	99,95
2	0,58	99,97
3	0,46	99,98
4	0,47	99,98
5	0,47	99,98
6	0,49	99,98
7	0,49	99,98
8	0,51	99,97
9	0,51	99,97
10	0,67	99,97
11	0,54	99,97
	Média	99,97

De acordo com a análise descritiva dos dados de concentração de Cu, a média observada foi de 0,57, com desvio padrão de 0,18 unidades para mais e para menos. A concentração máxima observada no experimento foi de 1,08 mg/L e a mínima de 0,46 mg/L, o que resultou numa amplitude total de 0,62. É importante ressaltar que o primeiro valor observado, que foi a máxima concentração obtida, resultou, possivelmente, do arraste de zeólita através da peneira suporte da coluna, fato que foi verificado visualmente no primeiro frasco de coleta.

Dos valores de concentração de Cu, 50% estão abaixo de 0,51 (mediana), e 25% das observações estavam abaixo de 0,48 unidades (1º Quartil) e 75% estavam acima de 0,56 (3º Quartil).

No que se refere a capacidade de adsorção, verificou-se que o experimento resultou em taxas de remoção de Cu, superiores a 99 %, sendo a média de 99,97%, o que corrobora para a eficiência da zeólita A na remoção de cobre.

## 5. CONCLUSÕES

O caulim mostrou-se como excelente matéria-prima na síntese de zeólitas, o que pode ser comprovado pelas técnicas de caracterização (DRX e MEV).

As taxas de remoção de cobre obtidas foram superiores a 99 %, o que comprova a capacidade de remoção do metal presente em uma solução, tal característica sugere a possível utilização deste material em sistemas de tratamento de efluentes líquidos onde se visa à remoção de metais pesados.



O processo de adsorção de cobre apresentou resultados satisfatórios, uma vez que, o material zeolítico não estava pelotizado e por isso houve empacotamento durante a realização do ensaio de adsorção.

## **6. REFERÊNCIAS**

BRECK, D. W. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use**. Wiley, N. Y., (ed.), 1974 .

CORREA, Edinelson Saldanha. Síntese e caracterização de analcina obtida a partir o rejeito caulim com aplicação em adsorção. Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia (Dissertação de Mestrado). Belém, 2006.

LUZ, A. B. **Zeólitas**: Propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/cnpq, 1995.

RODRIGUES E. C. 2013. **Influência do Tempo de Ração e da Concentração de Sódio na Síntese de Zeólitas**. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 2013.

SANTANA, D. L.; SARAIVA, A. C. F.; NEVES, C. F.; Silva, D. L. **Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim**. Cerâmica, 2012. 238-243.