

HYDROTHERMAL SYNTHESIS BY ALKALINE FUSION OF ZEOLITE NA-P1 OF KAOLIN TAILINGS FROM AMAZON AND ITS APPLICATION IN METHYLENE BLUE RETENTION

G. A. LIMA¹, B. A. M. FIGUEIRA², C. S. S. ARAUJO³, A. M. S. SOARES⁴

Universidade Federal do Oeste do Pará¹

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-0509>¹

gisele.lima@ufv.br¹

Submetido 14/01/2022 - Aceito 01/12/2023

DOI: 10.15628/holos.2023.13911

ABSTRACT

The use of waste from the mineral industry to obtain materials of technological importance has intensified in the last two decades, with the aim of reducing the environmental impact generated by them and adding value to an unwanted product. In the case of kaolin tailings from the Amazon, it is already being used for the production of zeolites. In this study, the results of the synthesis and characterization of P1-type zeolite and its application as an adsorbent for methylene blue dye are

presented. Obtaining zeolite P1 was monitored by X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. The results showed that the zeolite was obtained without impurities, high degree of crystallinity, thermal stability above 300° C and very distinct and defined morphology. It was able to adsorb up to 90% dye. Showing that kaolin waste can be transformed into utility products..

KEYWORDS: Zeolite P1, Amazon, Kaolin tailings, Adsorption.

SÍNTESE HIDROTÉRMICA POR FUSÃO ALCALINA DE ZEÓLITA NA-P1 DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA RETENÇÃO DE AZUL DE METILENO

RESUMO

O uso de rejeitos da indústria mineral para obtenção de materiais de importância tecnológica vem se intensificando nas últimas duas décadas, com a finalidade de se reduzir o impacto ambiental gerado por eles e agregar valor a um produto indesejado. No caso dos rejeitos de caulim da Amazônia, já se observa seu emprego para produção de zeólitas. Neste estudo, apresentam-se os resultados de síntese e caracterização de zeólita do tipo P1, e sua aplicação como adsorvente de corante azul de metileno. A obtenção da zeólita P1 foi monitorada por difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e Raman, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a zeólita foi obtida sem impurezas, alto grau de cristalinidade, estabilidade térmica acima de 300° C e morfologia bem distinta e definida. Ela conseguiu adsorver até 90% corante. Mostrando que os rejeitos de caulim podem ser transformados em produtos de utilidade.

Palavras chave: Zeólita P1, Amazônia, Rejeito de caulim, Adsorção.



1. INTRODUÇÃO

A economia brasileira possui grande contribuição das indústrias de extração de minérios, segundo o Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral de 2018, o Brasil encontra-se entre os 10 principais produtores de Caulim no mundo, sua produção interna está alocada principalmente no norte do país, e é possível que essa produção tenha crescido nos anos posteriores, pois a demanda por caulim mostrou-se crescente. O caulim é usado pelas indústrias na composição de diversos produtos, como: catalisadores, tintas, cimento, plásticos em geral, cosméticos, cerâmicas, rações e principalmente na produção de papel (DNPM, 2018).

Juntamente com a grande produção de minérios, no processo de beneficiamento, há a consequente geração de rejeitos, materiais não interessantes para a produção industrial, que são depositados em reservatórios extensos. Hoje eles são motivos de grande preocupação, principalmente após o rompimento de grandes reservatórios de rejeitos de minério, como o caso da represa da mineradora Samarco, localizada em Mariana/MG (2015), e o recente desastre da barragem de rejeitos em Brumadinho/MG (2019), ambas causadoras de catástrofes ambientais e sociais alarmantes. Com isso faz-se necessário que esses rejeitos ganhem uma finalidade afim de diminuir a criação de reservatórios de grandes proporções e com isso reduzir os riscos de problemas como contaminação do solo e da água, comprometimento da biodiversidade e problemas sociais que o rompimento destes podem acarretar.

No beneficiamento do Caulim são gerados dois tipos de rejeitos: o primeiro formado por quartzo (10% da produção bruta) e o segundo formado por caulinita (26% da produção bruta), geralmente alocados em lagoas para sedimentação (Maia *et al.*, 2008). O segundo tipo possibilita a produção de zeólitas sintéticas de baixo custo, pois são ricos em Si e Al (Santana *et al.*, 2012). Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos terrosos ou alcalinos, composto por SiO₂ e Al₂O₃ (Wasem *et al.*, 2015). Sua estrutura possui cavidades e canais de dimensões moleculares que lhe proporcionam uma superfície interna grande em relação a sua massa (Wasem *et al.*, 2015).

As zeólitas são muito utilizadas no mercado devido sua capacidade de adsorção única, troca iônica, peneira molecular e outras propriedades, podendo ser encontradas comercialmente em forma natural ou sintética (Polat *et al.*, 2004). Na área ambiental as zeólitas sintéticas tem chamado atenção como adsorventes de baixo custo, principalmente quando sintetizadas a partir de subprodutos (Bertolini, 2019). Na literatura podem ser observados alguns estudos de aplicação de zeólitas na recuperação e despoluição ambiental, como: adsorção de metais pesados (Dal-Bosco *et al.*, 2004; Oliveira, 2011; Ferreira, 2018; Andrades, 2018) e adsorção de pesticidas (Bajuk-Bogdanović Et Al., 2017; Jevremović *et al.*, 2019; Mojiri *et al.*, 2020).

Este estudo busca proporcionar uma utilização sustentável aos rejeitos de caulim, visando contribuir com o cumprimento de objetivos estabelecidos pela agenda 2030 do desenvolvimento sustentável, como o objetivo 9 – “Industria, inovação e infraestrutura”, em construir infraestruturas resilientes, industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação; objetivo 11 – “cidades e comunidades sustentáveis”, em tornar as cidades e comunidades inclusivos, seguros e sustentáveis; objetivo 12 – “consumo e produção sustentáveis”- assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis; e objetivo 15 – “vida sobre a terra” – proteger, recuperar e promover o uso sustentável



dos ecossistemas terrestres, usar as florestas de forma sustentável, eliminar a desertificação, deter a degradação da terra e combater a perda da biodiversidade.

Destarte, este estudo teve como objetivo realizar a síntese e caracterização da zeólita P1 utilizando rejeitos de caulim provenientes da região amazônica. Adicionalmente, foi conduzida uma investigação sobre a aplicação desta zeólita como adsorvente para o corante azul de metileno, com o propósito de atenuar os riscos associados aos problemas socioambientais decorrentes de corantes poluentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Caulim como material de partida para produção verde de zeólitas

Buscar métodos de síntese de zeólitas de maneira mais sustentável e verde vem se tornando uma preocupação para cientistas. Meng, Wang e Xiao são exemplos de pesquisadores que procuraram sintetizar zeólitas de forma mais ecológica, eliminando o uso de solventes, reduzindo os modelos orgânicos de síntese e utilizando modelos não tóxicos. Partindo da ideia de produção sustentável, alguns produtos podem servir de matéria-prima mais barata e ecológica para a síntese de zeólita, tais como minerais argilosos, cinzas de carvão, cinzas de incineração de resíduos sólidos das zonas municipais e escórias industriais (Meng *et al.*, 2016). Essas alternativas contribuem não apenas para a eficiência da síntese, mas também para a redução do impacto ambiental, alinhando-se com a busca por práticas mais sustentáveis na pesquisa científica.

O caulim, um tipo de argila composta essencialmente por minerais do grupo caulinita (Ribeiro, Egreja Filho, Fabris, Mussel & Novais, 2007) é um dos recursos naturais mais usados como matéria-prima para sintetizar zeólitas, devido ter estrutura em camadas, composta por sílica e alumina como principais constituintes (Luz, 1995; Hartati *et al.*, 2020). Os rejeitos gerados na mineração de caulim geram impactos ambientais consideráveis, visto que necessitam de grandes áreas para permanecerem os descartes (Longhi, Rodrigues, Bernal, Provis, & Kirchheim, 2016).

Tendo como matéria prima os rejeitos de caulim, por exemplo, podem ser sintetizadas zeólitas do tipo faujasita, sodalita, zeólita A, analcima, chabazita e outras, que são usadas com diferentes finalidades, como: uso em produtos cosméticos, medicamentos, detergentes, adsorção de materiais pesados e agricultura (Moraes, 2014). Portanto é notável que os rejeitos de caulim podem ser promissores na indústria de síntese de diversos tipos de zeólitas, contribuindo para uma síntese mais verde e sustentável, buscando atender as três demandas da sustentabilidade.

A produção de zeólitas a partir dos rejeitos de caulim não apenas atende aos princípios da sustentabilidade, mas também contribui para alcançar diversos objetivos da Agenda 2030. Nesse contexto, os objetivos 9, 11, 12 e 15 se destacam. O objetivo 9, "Indústria, inovação e infraestrutura", é beneficiado pela contribuição para o desenvolvimento de novos métodos de síntese mais sustentáveis. O objetivo 11, "Cidades e comunidades sustentáveis", é promovido pela utilização responsável de recursos locais. O objetivo 12, "Consumo e produção sustentáveis", é diretamente abordado ao utilizar rejeitos para a produção de zeólitas. Por fim, o objetivo 15, "Vida sobre a terra", é favorecido pela promoção de práticas ambientalmente amigáveis na indústria, reduzindo os impactos negativos sobre o ecossistema. Essa abordagem integrada não apenas

contribui para a sustentabilidade, mas também se alinha com os esforços globais para atingir metas mais amplas de desenvolvimento sustentável.

2.2. Zeólitas

2.2.1. Estrutura e composição

O termo zeólito ou zeólita vem do grego *zeo* e *lithos*, que significa pedra que ferve. Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, com composição cristalina de geometria precisa e poros de tamanhos iguais, que formam canais de dimensões moleculares, compostas de tetraedros TO₄, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, em que T pode ser um átomo de Si ou Al, ligado a átomos de oxigênio (Abdullahi, Harun & Othman; 2017; Ilić & Wettstein, 2017; Luz, 1995; Payra & Dutta, 2003; Weitkamp, 2000) como mostra a figura 1. Sua estrutura possui cavidades abertas semelhantes a canais e gaiolas, que geralmente podem estar ocupadas por moléculas de água ou cátions (Hartati *et al.*, 2020).

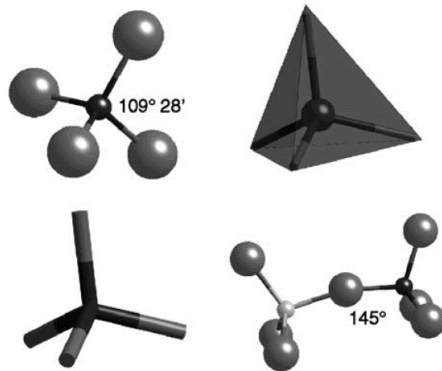


Figura 1: Unidade básica de uma zeólita. Fonte: Lobo, 2003.

Uma zeólita é formada por três componentes: componente estrutural (*framework*), componente extraestrutural (*extraframework*) e componente adsorvido (molécula de água) (Lobo, 2003). A parte de cátions extraestrutural é mutável por íons e com isso permite a propriedade de rica troca de cátions que as zeólitas possuem (Payra; Dutta, 2003), visto que as ligações entre os íons e as moléculas dos poros são fracas e podem ser rompidas facilmente, sem comprometer a estrutura do material zeolítico (Jha & Singh, 2011; Yoldi, Fuentes-Ordoñez, & Korili, 2019).

Unidades de construção compostas complexas ou unidades de construção secundárias podem ser formadas através da ligação de unidades básicas de construção (Baerlocher, Mccusker & Olson, 2007; Lobo, 2003). Essas unidades secundárias podem conter até 16 átomos, em que são formados anéis simples ou duplos, de quatro, seis ou oito tetraedros, (Luz, 1995; Braga e Morgon, 2007). As subunidades podem ser agrupadas em diferentes combinações permitindo a construção de unidades terciárias, abrangendo unidades com cadeias diversas e propiciando a formação de vários zeólitos, como a zeólita A, X, Y, sodalita e outras diversas (Braga e Morgon, 2007).

2.2.2. Zeólita P1

As zeólitas P1 apresentam um sistema cristalino de tipo ortorrômbico e compartilham uma estrutura semelhante à das zeólitas Gis (Gismondine). Topologicamente, estão relacionadas com a zeólita natural gobbinsite (Hansen, Håkansson e Fälvh, 1990), conforme ilustrado na figura 2.

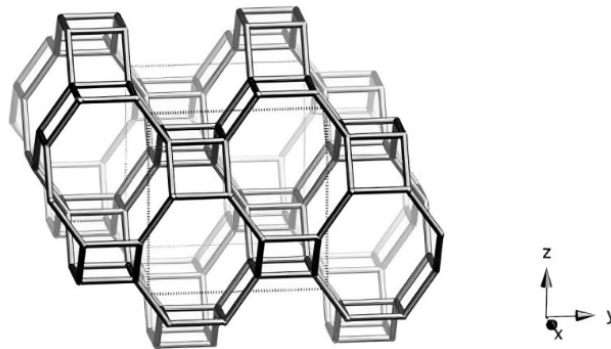


Figura 2: Zeólita do tipo Gis, semelhante a P1. Fonte: Fonte: Baerlocher et al., 2007.

Há ampla aplicação de zeólitas do tipo P em diferentes tipos de estudos. Contudo estudos com a aplicação de zeólitas do tipo P1 são mais escassos quando comparados com zeólitas P, exemplos de aplicações de zeólitas P1 são: como adsorventes de corantes (Tsai, Hsien & Hsu, 2009) e metais pesados (Barkat, Nibou, Amokrane, Chegrouche, & Mellah, 2015), como removedoras de amônio da água (Liu et al., 2018) e como estabilizadoras de solos (Fungaro & Silva., 2004).

2.2.3. Aplicação de zeólitas

Zeólitas são minerais utilizados em diversas aplicações, devido a suas características específicas como alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina, propriedade de troca de cátions, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (Luz, 1995). Sua grande área de superfície interna, lhe confere utilidade em áreas distintas de aplicação, desde a utilização em composição na indústria petroquímica à adsorção de metais pesados.

Na agricultura as zeólitas são utilizadas como condicionadores de solo, como carreadores de nutrientes, além de servirem como substrato em produção de mudas (GRUGIKI, 2007) e como fertilizantes naturais (Aainaa, Ahmed & Majid, 2018). Com as crescentes preocupações ambientais, esses materiais porosos também têm ganhado espaço importante em aplicação nessa área. As zeólitas são amplamente conhecidas pela sua capacidade de adsorção de diversos materiais. Elas são utilizadas na separação de espécies poluentes e recuperação de espécies úteis (Ng et al., 2013), como adsorventes de agrotóxicos (Barbosa, Moura & Aouada, 2018) e metais pesados (Mgbemere, Ekpe, Lawal &, 2017).

2.3. Corante azul de metileno

O azul de metileno é um corante comum, perigoso e amplamente utilizado (Muniyandi, Govindara & Bharath, 2021), principalmente para tingir seda, algodão e madeira (Zamel & Khan, 2021). Ele é uma tiazina catiônica, utilizado em diversas aplicações, desde como corante a aplicações na área medicinal (Subaihl & Naglah, 2022), sua estrutura é apresentada na figura 3.

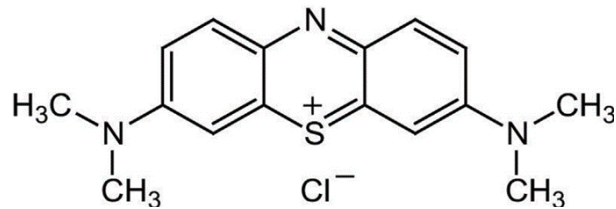


Figura 3: Estrutura do corante azul de metileno

A exposição excessiva a esse corante tem efeitos nocivos, como: náuseas, diarreia, necrose, vômitos, diarreia e problemas oculares (Subaihi & Naglah, 2022). Sua inalação pode causar o surgimento de curtos períodos de batimentos cardíacos acelerados ou dificuldade de respirar (Zamel; Khan, 2021).

3. METODOLOGIA

3.1. Área de estudo

Os rejeitos de caulim utilizados nesse estudo foram coletados na bacia de rejeitos da mina de caulim localizada na cidade de Vitória do Jari, no extremo sul do estado do Amapá. A extração do caulim nessa região ocorre desde 1976 pela empresa CADAM S/A (Costa, 2019). A coleta de caulim nesta região ocorreu sem contabilização de quantidades, sendo retiradas para este estudo somente partes necessárias para o experimento.

3.2. Rota de síntese da zeólita P1

O material inicial, foi submetido a um processo de calcinação a 700 °C por um período de 2 horas, resultando na formação de uma fase amorfa denominada metacaulim. Para realizar a síntese da zeólita P1, utilizou-se o metacaulim por meio de um método de fusão alcalina, seguindo um tratamento hidrotermal com adaptações baseadas na metodologia de Ma *et al.* (2014). O processo começou pela obtenção de um material fundido, que resultou da combinação de 4 gramas de NaOH com 1 grama de rejeito, submetidos a uma temperatura de 200°C no equipamento mufla ao longo de 4 horas. O produto gerado foi resfriado, pulverizado e misturado com 50 mL de H₂O para obtenção de um gel branco que foi agitado e tratado hidrotermalmente por 48 h a 90°C em estufa. O produto final foi lavado com água deionizada, secado a 70°C e pulverizado para caracterização mineral. A rota de síntese pode ser ilustrada na figura 4.

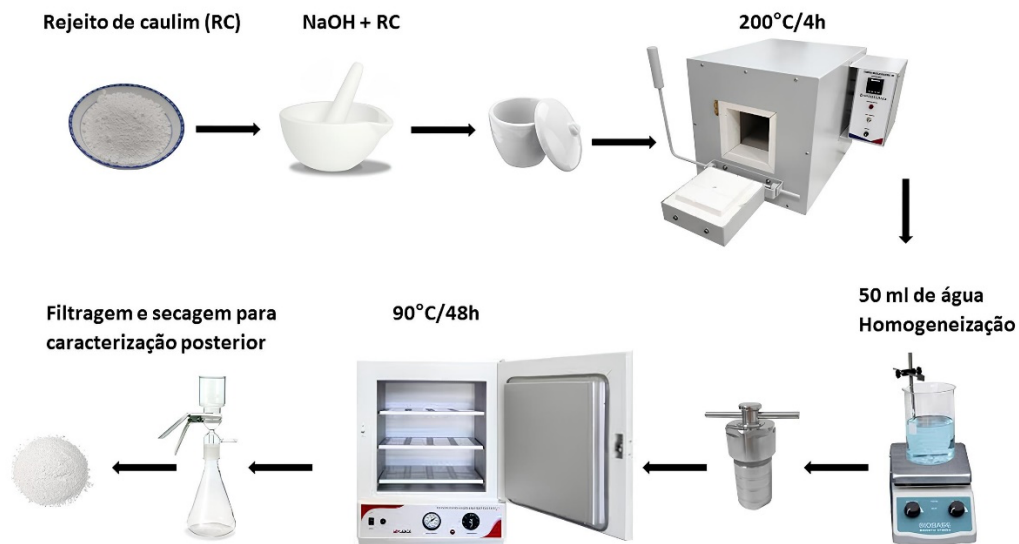


Figura 4. Rota de síntese da zeólita P1. Fonte: autora.

3.3. Caracterização dos materiais

Para realizar a caracterização de zeólitas são necessárias algumas técnicas, como difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica, que são descritos abaixo:

3.3.1. Difração de raios X

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

3.3.2. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho no médio ($4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$) foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier da Bruker, modelo Vertex 70, disponível no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (UFPA).

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura

Para os estudos de MEV as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. O instrumento utilizado foi um microscópio da

marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distancia de trabalho de 11 mm, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

3.3.4. Análise térmica

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termo analisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente, realizada no LCM da UFPA.

3.4. Determinação do ponto de carga zero

O pH_{pzc} da zeólita NaP1 foi medido tendo como base o método de mudança de pH reportado por Liu, Li e Zhou (2021). As etapas de medição específicas são como segue: Uma solução de NaCl (0,01 mol/L) foi preparada e seu pH foi ajustado para 3,0-11,0, com 0,1 mol/L de NaCl e 0,1 mol/L de HCl. Subsequentemente, 20mg de adsorvente (zeólita NaP1) foi adicionado a 20ml de soluções de NaCl com diferentes valores de pH e agitado por um oscilador termostático a 250 rpm e 25°C por 48 horas. O pH final das amostras foi medido e anotado.

3.5. Teste de adsorção

Para os testes de adsorção este trabalho teve como base a metodologia descrita por Liu et al. (2018), com adaptações. Para isso primeiramente foi preparada uma solução estoque, com concentração de 250 mg/L. a partir dela foi construída a curva de calibração, com as seguintes concentrações: 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 7,5 mg/L, 10mg/L e 15mg/L, por meio da lei da diluição. Após o preparo dessas soluções em diferentes concentrações foi realizada a leitura no UV-visível e coletados os valores de absorbância e plotados na planilha do Excel.

A partir da solução mãe foram criadas três concentrações para estudo de tempo x contato com a zeólita P1. Para verificar o efeito do tempo foram estudadas: 1, 2 e 3 horas, em 3 concentrações (3mg/L, 5 mg/L e 15 mg/L). Em tubos de falcon foram adicionadas às soluções de 25 ml de azul de metileno 0.05g de zeólita P1, colocadas em agitação a 200rpm em temperatura ambiente, em tempo determinado. A cada hora uma solução foi retirada, filtrada e lida sua absorvancia em UV-visível, para posterior tratamento dos dados. O teste pode ser ilustrado na figura 5.

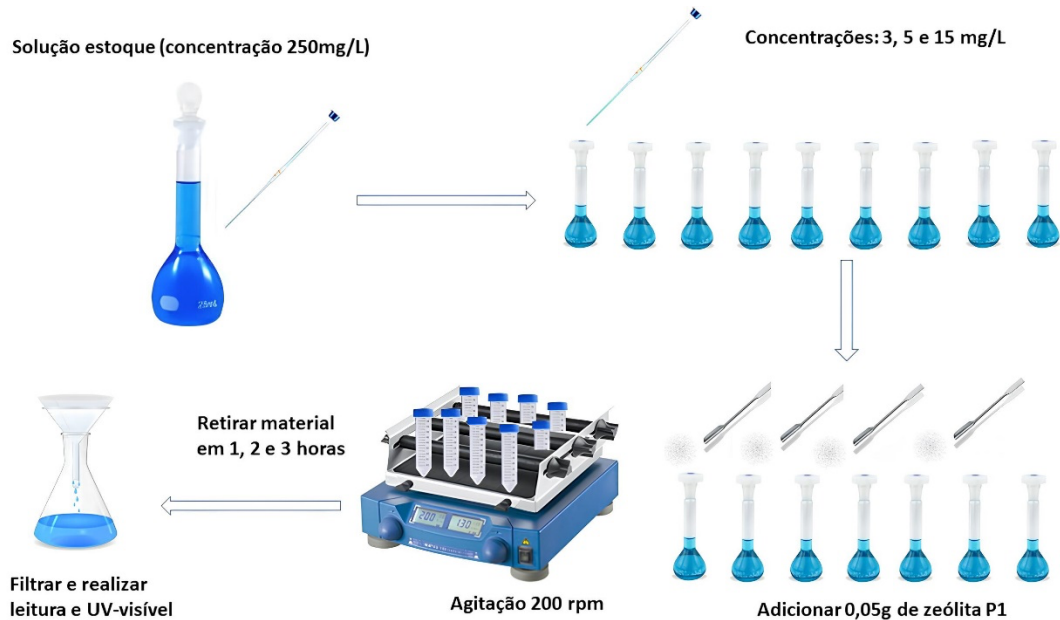


Figura 5. Rota do teste de adsorção do azul de metileno.

A eficiência de remoção do azul de metileno e a quantidade de azul de metileno adsorvida, pela zeólita foram estimadas pelas equações 1 e 2, respectivamente:

Equação 1. Eficiência de remoção do azul de metileno

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%$$

Equação 2. Quantidade de azul de metileno adsorvida

$$qe = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

Em que R: eficiência de remoção, qe : quantidade de azul de metileno adsorvida, C_0 representa a concentração inicial e C a concentração final; V: volume em L; m: massa em g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos materiais

4.1.1. Difração de raios-x

Os difratogramas obtidos para as amostras de rejeitos de caulim (RCJar) e para zeólita sintetizada (Gizeo-P) são apresentados na figura 6.

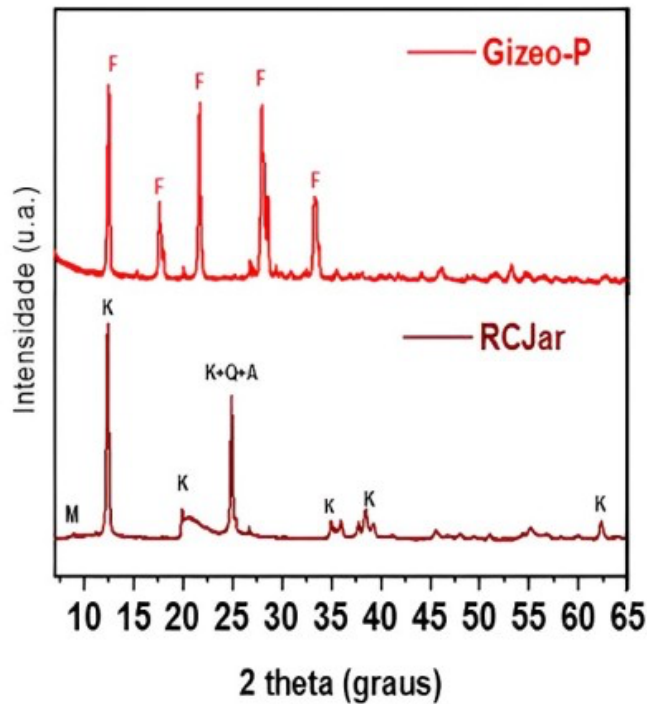


Figura 6. Difratograma do rejeito de caulim e da zeólita Na-P1. Em que: F: Zeólita P1, K: caulinita, M: muscovita, Q: quartzo, A: Anatásio. Fonte: autora.

O padrão DRX da amostra RCJar mostrou picos em torno de 12° e 24° (theta) que são referentes ao mineral caulinita, sendo a fase principal na amostra. Picos adicionais de minerais como quartzo (segundo a denominação de materiais PDF 01-082-0511), anatásio (PDF 01-086-1157) e muscovita (PDF 00-007-0042) foram identificados em 25,3°, 26,67° e 8,8° (2 theta), respectivamente. Esses resultados estão de acordo com a mineralogia destes rejeitos de caulim da Amazônia, descrita por Maia, Angélica, & Neves, (2008), que mostrou em seus resultados que os rejeitos de caulim possuem em sua maior parte caulinita, com os principais picos nos planos (001) e (002) em que também reportaram uma mineralogia composta por quartzo, anatásio e muscovita em pequena quantidade. Os picos encontrados neste estudo também corroboram com os resultados encontrados por Silva, Cancio, Couto, Lima, Marinho & Figueira (2019) na caracterização de rejeitos de caulim da região do Jari.

No padrão DRX da amostra Gizeo-P1 foram observados picos mais intensos nas posições 12,3°, 17,5°, 21,6°, 27,9°, 28,5°, e 33,2° (theta), que correspondem respectivamente aos planos: (011), (002), (112), (031), (301) e (123), tais representantes da estrutura de zeólita do tipo P.

4.1.2. Composição química média do caulim

A composição química média dos rejeitos é apresentada na Tabela 1. Conforme observado, há um predomínio de SiO₂ com média em torno de 44,85%, que pode ser relacionada a fase minerais pertencente ao grupo dos silicatos, como a caulinita e quartzo. Outro elemento que também se destaca é o Al₂O₃ com um percentual de 36,91% em média referente aos minerais caulinita e muscovita. Fe₂O₃ com 2,02%. E finalmente, o TiO₂ com média de 1,89%, correspondente ao mineral anatásio, que constituem minerais contaminantes do caulim na Amazônia (Sabadot et al., 2013).

Esses valores são semelhantes aos encontrados no estudo de Santana, Saraiva, Neves & Silva, (2012), em que foram encontradas maiores porcentagens de SiO₂ e Al₂O₃, sendo eles os componentes principais dos rejeitos de caulim da Amazônia.

Tabela 1. Composição química média da amostra de caulim por análise de FRX. P.F: perda ao fogo. Fonte: autora.

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

4.1.3. Infravermelho

Para complementar a caracterização dos materiais zeolíticos, foi realizada análise de espectroscopia na região do infravermelho, como mostra a figura 7.

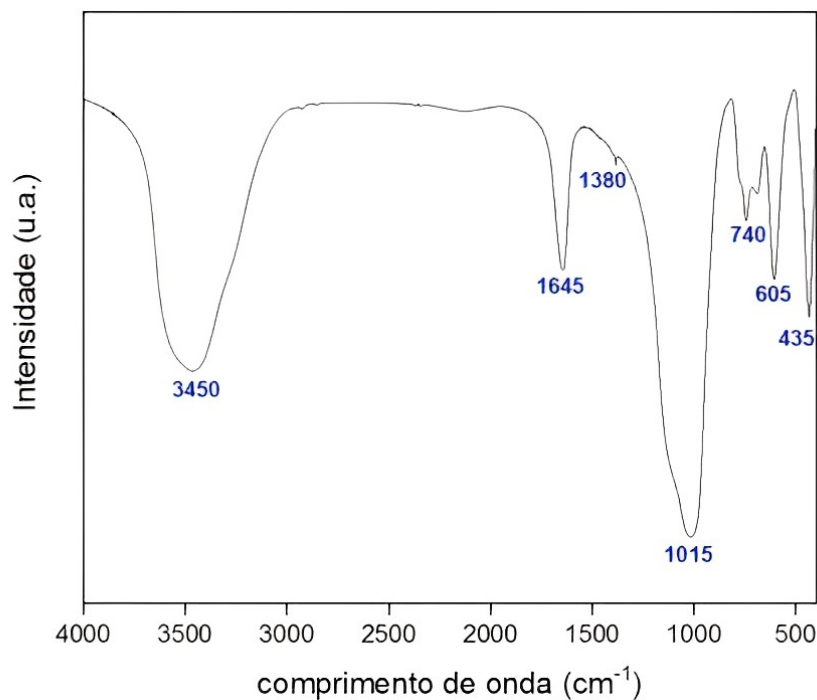


Figura 7. Espectros de Infravermelho da zeólita P1. Fonte: autora.

Na espectroscopia de infravermelho foram observadas 7 bandas presentes na zeólita P1. O primeiro pico é encontrado aproximadamente em 3450 cm⁻¹. Em zeólitas, as bandas em torno de 4000 a 3000 cm⁻¹ correspondem ao alongamento da vibração dos grupos OH e moléculas de água que podem estar presentes nos poros das zeólitas (Byrappa; Kumar, 2007).

Os picos em torno de 1600 cm⁻¹ podem indicar picos de absorção de água (YUZAY et al., 2010). Os espectros infravermelhos em torno de 1500 a 400 cm⁻¹ indicam características estruturais de cada zeólitas, funcionando como uma “impressão digital” de cada uma (Byrappa; Kumar, 2007). Como observado neste estudo, em que a partir do pico 1600 os picos de cada amostra possuem diferenças notáveis. Picos em torno de 1000 são característicos de materiais zeolíticos, como visto nas três amostras (975, 980 e 1015 cm⁻¹), associados ao modo de alongamento assimétrico do tetraedro.

Na zeólita P1 o pico em torno de 740 cm^{-1} , corresponde a vibrações de alongamento simétrico relacionado a ligações externas à zeólita, a banda em 605 cm^{-1} corresponde ao anel duplo presente na estrutura da zeólitas P1 e a vibração do tetraedro é encontrada no pico 435 cm^{-1} (Sharma, Song, Han & Cho, 2016).

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de rejeito de caulim (RCJar) e das zeólitas obtidas são apresentados na figura 9.

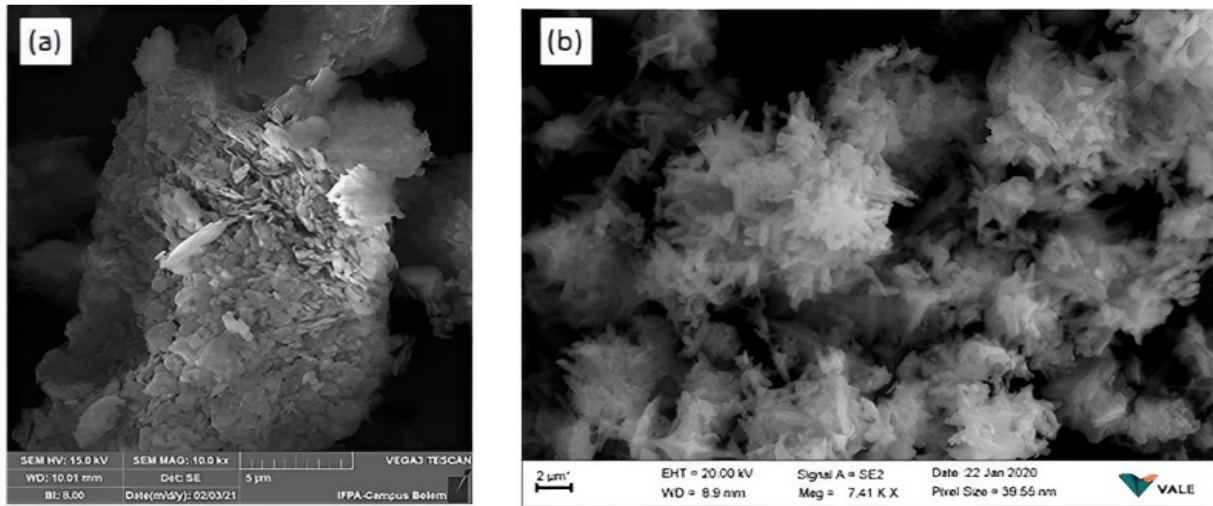


Figura 8. Imagens de Microscopia Eletrônica de varredura de rejeito de caulim (a) e da zeólita P1 (b)

A microscopia eletrônica de varredura é importante para caracterizar zeólitas, pois evidencia morfologicamente as diferenças entre a sua matéria-prima e o produto formado (Bessa, 2016). Os resultados das análises de MEV da amostra RCJar mostram estruturas semelhantes a placas empilhadas, que confirmam os resultados de difração de raios-x, composto majoritariamente por caulinita, ela por sua vez possui estrutura em forma de placas pseudo-hexagonais que podem ocorrer de forma empilhada ou não, como nas estruturas de caulim amazônico, descritas por Santos, Rocha Junior, Silva, Angélica & Neves. (2013). Que são, por sua vez semelhantes aos resultados de MEV encontrados por Bertolino et al. (2013) em caulim na Bahia, Brasil.

A amostra Gizeo-P1 apresentou morfologia semelhante à das estruturas zeólitas do tipo GIS, onde está inserida a zeólitas P1. Na literatura foi observado que há dificuldade ao diferenciar morfologicamente as zeólitas P1 e P2, devido à alta semelhança visual entre ambas, por isso ressalta-se a importância de analisá-las por meio de difração de raios-x, afim de diferenciá-las sem erros (Oleksiak et al. 2016). As zeólitas do tipo apresentam diferentes morfologias, dependendo da razão Si/Al e condições sintéticas (Liu et al., 2018).

4.1.5. Análise térmica

Os resultados de fluxo de calor das zeólitas durante o aquecimento são mostrados na figura 9:

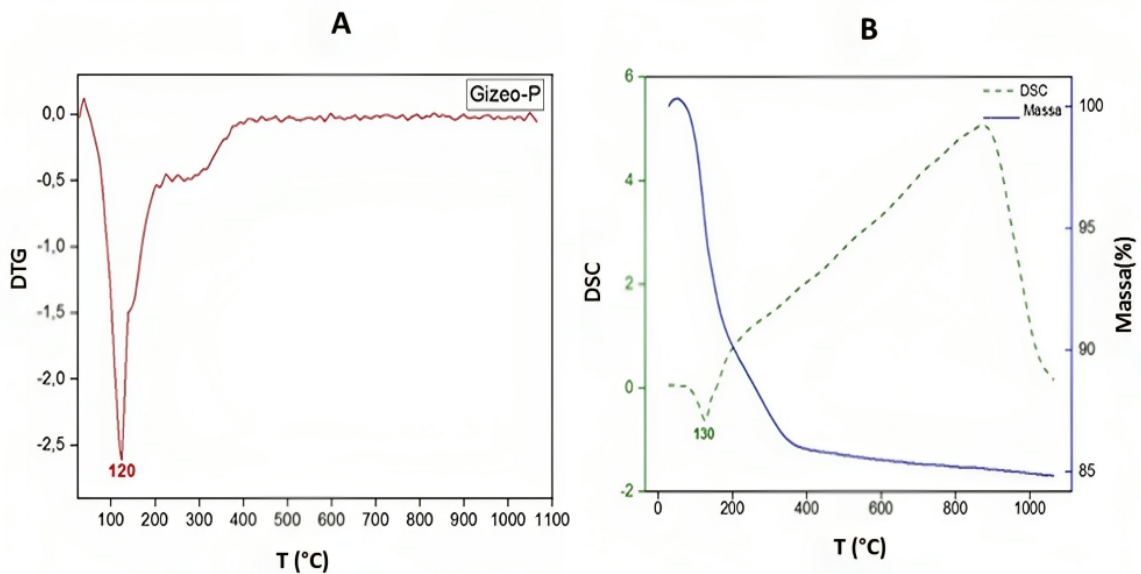


Figura 94: A: DTG (Termogravimetria Derivativa) e B: TG (Termogravimetria) e DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) da Zeólita P1.

A DSC da zeólita P1 mostrou único pico agudo, em 130°C e a DTG em 120°C. Esse pico endotérmico corresponde a perda de água adsorvida pela estrutura da zeólita (LIU et al., 2018). Em relação a perda de massa, essa amostra apresentou perda significativa de 15% do seu peso, em torno de 400°C. Essa perda em torno de 400 °C se dá devido a decomposição e remoção do grupo OH. O pico exotérmico em aproximadamente 900°C, sem relação com a perda de massa da estrutura, corrobora com os estudos de Xiao, et al., (2015) e Liu et al., (2018), em que explicam que esse pico está relacionado a transformação da estrutura da zeólita P1 e sua decomposição, sendo possível concluir que sua resistência ao calor se dá em torno dessa temperatura.

4.6.1. Zeólita como adsorvente

4.6.1.1. Ponto de carga zero

Medidas de pH foram realizadas para considerar a influência do pH na adsorção, pela determinação do ponto de carga zero (pzc) da zeólita P1. O pzc é definido como o pH da solução em que a carga dos sítios de superfície positivos são iguais aos dos negativos, sendo a carga da superfície do adsorvente zero, dessa forma a carga superficial é negativa se o pH for maior que o pH_{pzc} e positiva se o pH for menor que o pH_{pzc} (Gulicovski, Čerović & Milonjić, 2008). As características de carga superficial de adsorventes, como as zeólitas, em diferentes valores de pH influenciam na capacidade de adsorção, por isso é importante medir o pH_{pzc} (Liu et al., 2021).

Este estudo determinou que o pH_{pzc} da zeólita P1 é 5,1, como observado na figura 10. Quando o pH do meio for inferior a 5,1, a superfície da zeólita P1 estará predominantemente carregada positivamente. Isso ocorre porque, em condições ácidas (pH baixo), os grupos funcionais na superfície da zeólita aceitam prótons (H⁺), resultando em uma carga líquida positiva. Por outro

lado, quando o pH do meio for maior que 5,1, a superfície da zeólita P1 estará carregada negativamente.

Essa informação é crucial em diversas aplicações, especialmente em processos de adsorção, catálise e interações com íons em solução. O conhecimento do ponto de carga zero ajuda a compreender como a zeólita interage com diferentes espécies químicas em função das condições de pH, sendo essencial para otimizar e controlar seu desempenho em diversas aplicações.

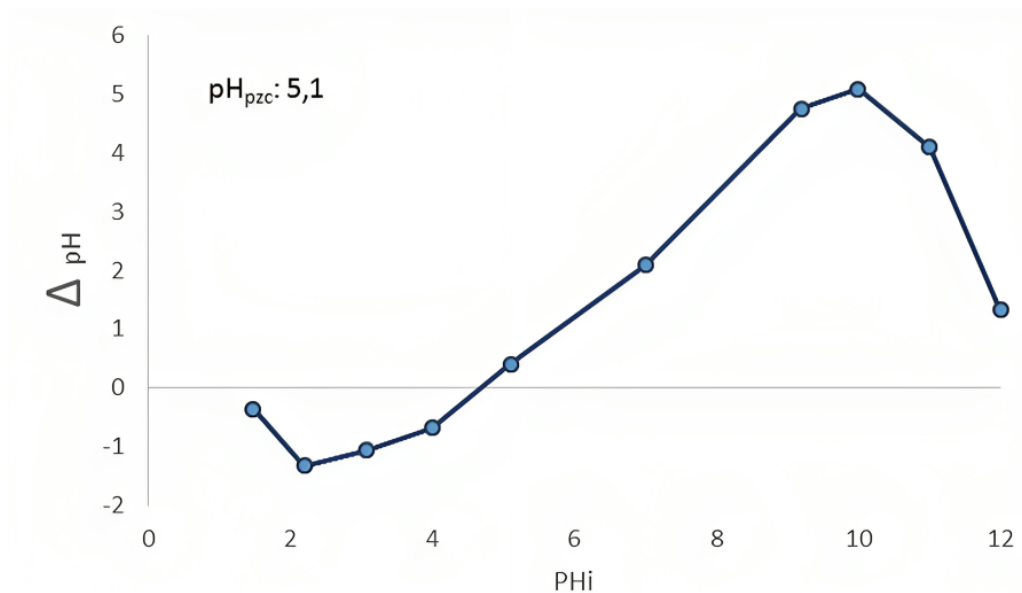


Figura 10: ponto de carga zero da zeólita P1.

4.6.1.2. Adsorção do azul de metileno

A curva de calibração foi realizada com os dados de diferentes concentrações de solução do corante azul de metileno, com relação aos dados de absorvância, em que por meio do gráfico se obteve a fórmula da equação e o R2 para verificar a eficácia e segurança dos resultados, sendo este valor de R2: 0,92, que mostra alta seguridade, sendo este valor próximo a 1.

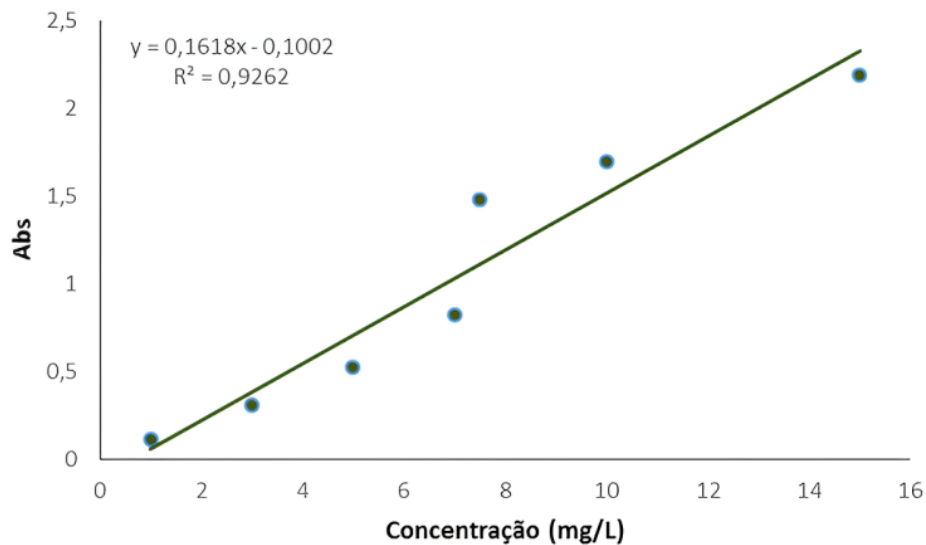


Figura 51: curva de calibração: Parâmetro de erro dos dados de absorbância do azul de metileno.

Os resultados dos testes de adsorção apresentaram as seguintes porcentagens: Para os testes com concentração de 3mg/L a melhor porcentagem ocorreu com 3 horas de contato da zeólita P1 com a solução, sendo 87% de adsorção de azul de metileno, seguido de 80% de adsorção às 2 horas e 37 % a 1 hora. Nos testes de adsorção com concentrações de 5mg/L, as 2 e 3 horas apresentaram resultados semelhantes, com 90% de adsorção do corante, sendo 89% de adsorção às 1 hora de contato. Em concentração de 15mg/L o tempo de contato da zeólita que mais se destacou foi o tempo de 3 horas, com 90% de adsorção, seguido de 86% e 84% de adsorção, às 2 e 1 hora respectivamente.

Esses resultados também podem ser confirmados quando são observados os valores de q_e , em que mostra a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio, como mostra a tabela 2. Em relação aos valores de equilíbrio, observa-se neste estudo que na concentração 3 mg/L a melhor adsorção ocorreu em 3 horas. Na concentração de 5 mg/L os valores de equilíbrio se igualaram em 2 e 3 horas. Na concentração de 15 mg/L o maior valor de equilíbrio se deu às 3 horas, com porcentagem de adsorção também maior.

Os valores de q_e são maiores, visto que quanto maior for a concentração inicial de azul de metileno, maior será a quantidade de adsorção de equilíbrio do adsorvente necessário para atingir o equilíbrio da adsorção (LIU; LI; ZHOU, 2021).

Tabela 2: Influencia do tempo de contato da zeólita P1 e Azul de metileno.

| Conc. (mg/L) | T (h) | q_e (mg/g) | % adsorção |
|--------------|-------|--------------|------------|
| 3 | 1 | 0,57 | 37,87 |
| 3 | 2 | 1,20 | 80,07 |
| 3 | 3 | 1,31 | 87,04 |
| 5 | 1 | 2,25 | 89,85 |
| 5 | 2 | 2,27 | 90,63 |
| 5 | 3 | 2,27 | 90,83 |
| 15 | 1 | 6,30 | 84,04 |
| 15 | 2 | 6,45 | 86,00 |

| | | | |
|----|---|------|-------|
| 15 | 3 | 6,75 | 90,02 |
|----|---|------|-------|

5. CONCLUSÃO

Os rejeitos de caulim da bacia de sedimentos do Jari são compostos majoritariamente por caulinita, com ocorrência de quartzo, anatásio e muscovita. Quimicamente possuem altos teores de SiO₂ (44,85%) e Al₂O₃ (36,91%).

A zeólita P1 pode ser obtida pelo método de fusão alcalina, com pureza e alta cristalinidade, apresentando estabilidade térmica maior que 300°C, e resistência térmica de até 900 °C.

Os estudos de adsorção de azul de metileno tendo a zeólita P1 como adsorvente mostrou que ela pode ser um adsorvente eficaz, com até 90% de adsorção do corante. Sendo o tempo de adsorção com melhores valores às 3 horas de tempo de contato.

Com isso os rejeitos de caulim do Jari se mostraram interessante matéria prima para a obtenção de zeólita de baixo custo, contribuindo para a produção mais sustentável de materiais e reduzindo o despejo desses rejeitos no meio ambiente.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da CAPES e CETENE para o desenvolvimento deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aainaa, H. N.; Ahmed, O. H & MAJID, N. M. A. Effects of clinoptilolite zeolite on phosphorus dynamics and yield of Zea Mays L. cultivated on an acid soil. *PLOS ONE*, 13(9), e0204401, (2018). doi:10.1371/journal.pone.0204401
- Abdullahi, T.; Harun, Z. & Othman, M. H. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*. Vol. 28, Ed. 8, Agosto, Pag. 1827-1840, 2017.
- Barbosa, D. H. O.; Moura, M. R. & Aouada, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. *Quím. Nova* vol.41 no.4, São Paulo, 2018
- Barkat, M., Nibou, D., Amokrane, S., Chegrouche, S., & Mellah, A. Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Comptes Rendus Chimie*, 18(3), 261–269, 2015. doi:10.1016/j.crci.2014.09.011
- Bertolino, L. C., Torem, M. L., Scorzelli, R. B., & Rossi, A. M. (2012). caracterização mineralógica e beneficiamento do caulim de prado (BA). *Holos*, 5, 83-92.
- Bessa, R. A. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. *Dissertação* (mestrado), UFC, 2016.



- braga, a. a. c.; Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. *Química Nova*, 30 (1): 178, 2007.
- Byrappa, K.; Kumar, B. V. S. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry*. 19.4933-4935, 2007.
- Costa, W. J. P. **Plano de Mineração do Estado do Amapá 2019-2030**. Agência de Desenvolvimento Econômico do Amapá, 2019.
- Fungaro, D. A.; Silva, M. G. Utilização da Zeólita Preparada a partir da Cinza Residuária do Carvão como Adsorvedor de Metais em Água. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6B, p.1081-1085, 2002
- Hansen, S., Håkansson, U., & Fälth, L. Structure of synthetic zeolite Na-P2. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 46(8), 1361–1362.1990. doi:10.1107/s010827018901262x.
- Hartati, Prasetyoko, D., Santoso, M., Qoniah, I., Leaw, W. L., Firda, P. B. D., & Nur, H. A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2020.
- Ilić, B., & Wettstein, S. G. A review of adsorbate and temperature-induced zeolite framework flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 221–234, 2017.
- Jha, B.; Singh, D. N. A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *Journal of Materials Education*. Vol.33 (1-2): 65 - 132 (2011).
- Liu, F.; Li, W.; Zhou, Y. Preparation na characterization of magnetic sodium alginate-modified zeolite for the eficiente removal of methylene blue. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 629 (2021) 127403.
- Liu, Y., Yan, C., Zhao, J., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., & Wu, L. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. *Journal of Cleaner Production*, 202, 11–22. (2018). doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.128.
- Lobo, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; dutta, P.K. (Orgs.). *Handbook of zeolite science and technology*. Nova York: Marcel Dekker, 2003. p. 12-30.
- Longhi, M. A., Rodríguez, E. D., Bernal, S. A., Provis, J. L., & Kirchheim, A. P. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. *Journal of cleaner production*, 115, 265–272. 2016.
- Luz, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. *Série Tecnologia Mineral*, 68. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
- Ma, Y., Yan, C., Alshameri, A., Qiu, X.; Zhou, C. Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. *Advanced Powder Technology*, 25(2), 495-499, 2014.



- Maia, A. A. B.; Angélica, R. S.; Neves, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica* 54, 345-350, 2008.
- Meng, X., Wang, L., & Xiao, F.-S. Sustainable Routes for Zeolite Synthesis. *Zeolites in Sustainable Chemistry*, 3–35. 2016.
- Moraes, C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita a utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu^{+2}** . Tese de doutorado. UFPA, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.
- Muniyandi, M.; Govindara, P. G. Bharath Balji. Potential removal of Methylene Blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from Palmyra (Palm) shell. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.468> 2214-7853/ 2021
- Payra, P.; Dutta, P.K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. (Orgs.). *Handbook of zeolite science and technology*. Nova York: Marcel Dekker, 2003. p. 12-30.
- Ribeiro, F. B.; Egreja Filho, F. B.; Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; NOVAIS, R. F. Potential use of a chemical leaching reject from a kaolin industry as agricultural fertilizer. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Vol.31 no.5 Viçosa Sept./Oct. 2007.
- Sabedot, S., Kautzmann, R. M., Petter, C. O., & Sampaio, C. H. (2014). Minerais Contaminantes Do Caulim Da Mina Ipixuna, No Estado Do Pará: Características E Interferências No Beneficiamento Mineral. *Holos*, 3, 349-357.
- Santana, D. L.; Saraiva, A. C. F.; Neves, R. F.; Silva, D. L. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim . *Cerâmica* 58 (2012) 238-243
- Sharma, P.; Song, J.-S.; Han, M. H.; Cho, C.-H. GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. *Scientific Reports*, 6(1). (2016). doi:10.1038/srep22734.
- Silva, E. B.; Cancio, A. K. C.; Couto, N. A. F.; Lima, G. A.; Marinho, K. L. L.; FIGUEIRA, B. A.M.; MAIA, A. A. B. Síntese e caracterização de zeólita 4A dopada com Ba^{2+} a partir de rejeitos de caulim da Amazônia. In: MARTINS, E. (org). *A gestão ambiental e sustentável na Amazônia*. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.1 ed. Cap. 3. Pag. 43-51.
- Subaihi, A.; naglah, A. M. Facile synthesis and characterization of Fe_2O_3 nanoparticles using L-lysine and L-serine for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Arabian Journal of Chemistry* (2022) 15, 103613.
- Tsai, W.-T.; Hsien, K.-J.; Hsu, H.-C. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 635–641. (2009) doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.071
- Weitkamp, J. *Solid State Ionics*. 2000,131,175.



Yoldi, M.; Fuentes-ordoñez, E. G.; Korili, S. A.; Gil, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials* 287, 183–191, 2019.

Xiao, M., Hu, X., Gong, Y., Gao, D., Zhang, P., Liu, Q., Liu, Y., Wang, M. Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash. *RSC Adv.* 5 (122), (2015), 100743e100749

Zamel, D.; Khan, A. U. Bacterial immobilization on cellulose acetate based nanofibers for methylene blue removal from wastewater: Mini-review. *Inorganic Chemistry Communications* 131 (2021) 108766.

COMO CITAR ESTE ARTIGO

De aguiar lima, G., Suellem Sousa Araújo, C., Mayara Soares Miranda, A., & Apolo Miranda Figueira, B. (2023). SÍNTESE HIDROTÉRMICA POR FUSÃO ALCALINA DE ZEÓLITA NA-P1 DE REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA RETENÇÃO DE AZUL DE METILENO. *HOLOS*, 6(39). <https://doi.org/10.15628/holos.2023.13911>

SOBRE OS AUTORES

G. A. LIMA

Estudante de doutorado no Programa de Pós-graduação em Extensão Rural pela universidade Federal de Viçosa. Possui Mestrado pelo Programa de Pós-graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida, pela Universidade Federal do Oeste do Pará. Graduada em Bacharelado em Ciências Agrárias e Bacharelado em Engenharia Florestal, pela Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA).

E-mail: gisele.lima@ufv.br

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-0509>

B. A. M. FIGUEIRA.

Atua como docente pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (UFPA;IFPA). Possui Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Pará (2005), Doutorado Sanduiche (Brasil-Alemanha) em Ciências Geoquímicas pela Universidade Federal do Pará e Martin Luther Universität (2012).

E-mail: brunoufopa@hotmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0507-8662>

C. S. S. ARAÚJO

Possui Mestrado pelo Programa de Pós-graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida, pela Universidade Federal do Oeste do Pará. Graduada em enfermagem.

E-mail: carlaaraujoenfermagemuepa@gmail.com

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6844-4781>

A.M. S. SOARES

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Pará (2012). Atualmente é técnica de laboratório e aluna de Mestrado da Universidade Federal do Oeste do Pará.

E-mail: adriele.soares@ufopa.edu.br

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9763-6897>

Editora Responsável: Francinaide de Lima Silva Nascimento





Submetido 14/01/2022

Aceito 01/12/2023

Publicado 27/12/2023

