



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº510

**POTENCIALIDADE ADSORVENTE DA ZEÓLITA A
DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM NA REMOÇÃO DE
CORANTES**

Dissertação apresentada por:

LEILIANE CRISTINA CARDOSO ARAÚJO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

**BELÉM
2017**

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Araújo, Leiliane Cristina Cardoso, 1989-
Potencialidade adsorvente da zeólita A derivada de
rejeito de caulim na remoção de corantes / Leiliane Cristina
Cardoso Araújo. – 2017.

xiii, 85 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Belém, 2017.

1. Caulim. 2. Zeolitos. 3. Corantes e tingimento. 4.
Adsorção. I. Título.

CDD 22. ed. 553.61



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**POTENCIALIDADE ADSORVENTE DA ZEÓLITA A
DERIVADA DE REJEITO DE CAULIM NA REMOÇÃO DE
CORANTES**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

LEILIANE CRISTINA CARDOSO ARAÚJO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 18 / 10 / 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Prof.ª Dr. Simone Patrícia Aranha da Paz
Membro – UFPA

Prof.ª Ana Áurea Barreto Maia
Membro - UFPA

Dedico este trabalho primeiramente à Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia

À minha filha LETÍCIA, que embora não tivesse conhecimento disto, mas iluminou de maneira especial meus pensamentos levando-me a buscar mais conhecimentos. À minha mãe LEONICE por todo amor e carinho dedicado a mim. E a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me permitir mais essa conquista.

A minha mãe, por nunca medir esforços para que nós filhos tivéssemos acesso à educação e pudéssemos progredir por meio deste.

Ao meu companheiro Francisco pela compreensão e carinhos nos momentos de aflição e angustia.

A minha sogra Cleonice, por todo o carinho, amor, cuidado e dedicação proporcionado à minha filha nos momentos em que tive que está longe dela para realizar esse trabalho.

A amiga Liliane, pela amizade, carinho, conselho e toda a ajuda e ideias para realização deste trabalho. Você foi de suma importância para essa conquista. O meu muito obrigada de coração.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Augusto por toda orientação, disponibilidade, paciência, conhecimentos compartilhados.

Aos meus colegas das disciplinas do mestrado de 2015, que me ajudaram durante esses anos de convivência.

A universidade Federal do Pará, pela oportunidade de adquirir conhecimento nessa etapa da minha vida.

Ao Instituto de Geociências da UFPA pelo comprometimento com o ensino e com a pesquisa e por ser um exemplo a seguir em termos de qualidade e excelência.

Aos professores por todo o conhecimento compartilhado.

Aos laboratórios de Análises químicas, hidroquímica, cromatografia, microscopia eletrônica de varredura e caracterização mineral do instituto de geociências da UFPA.

Aos laboratórios de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X do programa de pós-graduação em física (PPGF), por toda a compreensão e as análises realizadas para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da Bolsa de pós-graduação.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nos Estados do Pará e Amapá encontram-se as maiores reservas brasileiras de caulim. O processo de beneficiamento desse material gera um volume significativo de rejeito, esse é caulim que se apresenta fora das especificações para cobertura de papel e acaba se tornando um passivo ambiental, uma vez que são necessárias grandes áreas para que sejam depositados. Esse rejeito é constituído principalmente pelo argilomineral caulinita que apresenta Si e Al na proporção 1:1, ideal para ser utilizado como matéria-prima na síntese de zeólitas. A zeólita A é um aluminossilicato sintético microporoso, facilmente sintetizada a partir de rejeito de caulim, tornando-se um material de baixo custo e eficaz para remover contaminantes presentes nos efluentes, como por exemplo os corantes, além de apresentar grau elevado de seletividade e outras características que a tornam excelentes adsorventes. Dentre os processos mais usados na remoção de corantes está a adsorção, pois possui diversas vantagens como: baixo custo, elevadas taxas de remoção e a possibilidade de recuperação do adsorvente. A metodologia do trabalho foi realizada em quatro etapas: 1) Síntese da zeólita A: utilizou-se como material de partida o caulim Tube Press, da empresa localizada no Rio Capim-PA, que posteriormente foi calcinado a 700°C por 2h, solução de NaOH (5 mols L⁻¹) e água destilada. Foram mantidos em um reator por 2h a 95 °C sob agitação. Após a síntese o material foi lavado até pH~7 e seco. Tanto o material de partida como os produtos foram identificados e caracterizados por DRX, MEV, DTA-TGA e análise granulométrica. 2) O estudo 26mg L⁻¹. Foram obtidos o equilíbrio, a cinética de adsorção e a termodinâmica. Os testes foram feitos em sistema de batelada e as soluções após adsorção foram analisadas em espectrofotômetro UV-Visível, utilizando-se $\lambda = 585\text{nm}$ para AM e $\lambda = 665\text{nm}$ para VC. 3) Regeneração da zeólita A: foi realizada com 50 ml da solução de corante na concentração 10 mg L⁻¹ e 150 mg de zeólita A. Após 24h a suspensão foi centrifugada, o sobrenadante analisado e o sólido seco e posteriormente calcinado a 650 °C por 2h perfazendo um ciclo de cinco vezes. 4) Estudo de dessorção: foi realizado com 50 ml de solução de corantes AM e VC na concentração de 10 mg L⁻¹ e 150 mg de zeólita A, após a adsorção de 24h o sólido foi separado por centrifugação e posteriormente adicionado os solventes água e metanol em cinco proporções de adsorção: foi realizado com solução de corante AM e VC nas concentrações 2- obtendo o volume inicial de 50 ml e mantidos sob agitação por 24h e após analisado o sobrenadante em espectrofotômetro UV-Visível. Nos resultados do equilíbrio de adsorção percebe-se que a percentagem de adsorção diminui com o aumento da concentração, pois mais moléculas do corante são incorporadas ao adsorvente, diminuindo a área e os sítios ativos disponíveis. A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio para o AM foi de 5,1 mg g⁻¹ e para o VC de 14,09 mg g⁻¹, dessa forma a capacidade de adsorção no equilíbrio foi maior para o VC comparado ao AM. O modelo matemático que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio do AM foi a isoterma de Sips que reúne características das isotermas de Langmuir e Freudlich, enquanto que para o corante VC o melhor modelo é o de Freudlich sugerindo que adsorção ocorre em multicamadas. A cinética de adsorção do AM e do VC ajustaram-se ao modelo de pseudo segunda-ordem. A termodinâmica de adsorção do AM nas temperaturas de 30°C a 70°C é um processo espontâneo, favorecida em temperaturas mais elevadas. A regeneração térmica da zeólita A após 5 ciclos de regeneração teve uma perda na eficiência da adsorção de AM em 7% e 3% para o VC, indicando a possibilidade de reutilização do adsorvente. A dessorção com a mistura de 50% de cada solvente apresentou os melhores resultados.

Palavras-chave: Caulim; Zeólita A; corantes; adsorção; dessorção; regeneração.

ABSTRACT

In the States of Pará and Amapá are the largest Brazilian reserves of kaolin. The process of beneficiation of this material generates a significant volume of waste, this is kaolin that is out of the specifications for paper coverage and ends up becoming an environmental liability, since large areas are required to be deposited. This reject consists mainly of the kaolinite clay that presents Si and Al in a ratio of 1: 1, ideal to be used as raw material in the synthesis of zeolites. Zeolite A is a microporous synthetic aluminosilicate, easily synthesized from kaolin waste, making it a low cost and effective material to remove contaminants present in the effluents, such as dyes, besides having a high degree of selectivity and other characteristics that make it an excellent adsorbent. Among the most used processes in the dye removal is the adsorption, because it has several advantages such as: low cost, high removal rates and the possibility of adsorbent recovery. The work methodology was carried out in four stages: 1) Zeolite A synthesis: the Tube Press kaolin was used as starting material from the company located in the Capim-PA River, which was subsequently calcined at 700 ° C for 2h, solution of NaOH (5 mols L⁻¹) and distilled water. They were kept in a reactor for 2 h at 95 ° C under stirring. After the synthesis the material was washed to pH = 7 and dried. Both the starting material and the products were identified and characterized by DRX, MEV, DTA-TGA and granulometric analysis. 2) The adsorption study was performed with AM and VC dye solution at concentrations of 2-26mg L⁻¹. The equilibrium, adsorption kinetics and thermodynamics were obtained. The tests were done in a batch system and the solutions after adsorption were analyzed in UV-Visible spectrophotometer, using $\lambda = 585\text{nm}$ for AM and $\lambda = 665\text{nm}$ for VC. 3) Zeolite A regeneration was performed with 50 ml of the dye solution in the concentration 10 mg L⁻¹ and 150 mg zeolite A. After 24 h the suspension was centrifuged, the supernatant analyzed and the solid dried and then calcined at 650 °C for 2 h to a five-fold cycle. 4) Desorption study: 50 ml of AM and VC dye solution at 10 mg L⁻¹ and 150 mg zeolite A, after adsorption of 24 h the solid was separated by centrifugation and the water and methanol solvents were subsequently added in five proportions to give the initial volume of 50 ml and kept under stirring for 24 hours and after analysis of the supernatant in UV-Visible spectrophotometer. In the results of the adsorption equilibrium, the percentage of adsorption decreases with increasing concentration, as more dye molecules are incorporated into the adsorbent, reducing the area and the available active sites. The maximum adsorption capacity at equilibrium for MA was 5.1 mg g⁻¹ and for the CV of 14.09 mg g⁻¹, in this way the equilibrium adsorption capacity was higher for the CV as compared to the MA. The mathematical model that best fit the experimental data of AM equilibrium was the Sips isotherm that combines characteristics of the Langmuir and Freudlich isotherms, whereas for the VC dye the best model is that of Freudlich suggesting that adsorption occurs in multilayers. The adsorption kinetics of AM and VC were adjusted to the pseudo second order model. The thermodynamics of adsorption of AM at temperatures of 30 °C to 70 °C is a spontaneous process, favored at higher temperatures. The thermal regeneration of zeolite A after 5 cycles of regeneration had a loss in the efficiency of the AM adsorption in 7% and 3% for the CV, indicating the possibility of reuse of the adsorbent. Desorption with the 50% mixture of each solvent showed the best results.

Keywords: Kaolin; Zeolite A; dyes; adsorption; desorption; regeneration.