



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

TESE DE DOUTORADO Nº 134

**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA
INDÚSTRIA MINERAL COMO ADSORVEDOR DE
CORANTES**

Tese apresentada por:

LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

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

Coorientador: Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes (UFPA)

**BELÉM
2018**

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

Silva, Liliane Nogueira da, 1987-

Síntese conjunta de zeólita A-hidróxidos duplos lamelares a partir de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes / Liliane Nogueira da Silva. – 2018

xiv, 75 f. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: José Augusto Martins Corrêa

Coorientador: Dorsan dos Santos Moraes

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2018.

1. Resíduos industriais. 2. Zeólitos. 3. Hidróxidos duplos lamelares. 4. Adsorção. I. Título.

CDD 22. ed.: 363.728

Elaborado por
Hélio Braga Martins
CRB-2/698



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS
DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA
INDUSTRIA MINERAL COMO ADSORVEDOR DE
CORANTES**

TESE APRESENTADA POR
LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

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

Data de Aprovação: 29 /06 / 2018

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. José Roberto Zamian
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. Ana Áurea Barreto Maia
(Membro-UFPA)

Prof. Dr. Luis Adriano Santos do Nascimento
(Membro – UFPA)

Dedico este trabalho à minha *mãe* e a minha *vó* como forma de retribuição por tudo que fizeram por mim. Dedico também às minhas *irmãs*, meu *sobrinho* e meu *marido* por todo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à DEUS, por ter me permitido mais uma alegria.

A toda minha família pelo apoio e compreensão.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPq pela oportunidade e pela bolsa de estudo.

Ao prof. José Augusto por ter aceito me orientar e me incentivar a buscar o melhor de mim sempre.

Ao prof. Dorsan pelo carinho, pela amizade e incentivo. Principalmente, por ter me direcionado quando tudo estava dando errado, pela paciência diante de tantas perguntas, tantos questionamentos, tantas dúvidas, por me acalmar sempre que estava “surtando”.

Ao prof. Roberto de Freitas Neves pelas conversas, pelos ensinamentos indispensáveis e pela amizade.

Aos meus amigos Paulo Jr. e Suzianny pela amizade e parceria de tantos anos, sem vocês não sei se conseguiria. Apesar de morar longe está sempre por perto.

Ao Luis Fernando, à Paloma e à Leiliane, pela amizade e por me aturarem durante esse período.

Ao LCM – Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geociências da UFPA, nas pessoas de Rômulo Angélica, Simone, Pedro, Manuela, Bruna e Alan pelas análises realizadas.

Ao Laboratório de Análises Química do Instituto de Geociências da UFPA, em especial ao técnico Natalino Valente, por sempre estar disponível quando precisei, pelo espaço cedido para realização do experimento e pela ajuda nas horas de dúvidas (foram muitas).

Ao PPGF da UFPA, em especial à técnica Graziela e a Kelly por serem prestativas na hora de “sufoco”. Ao Kleber, aos professores Cláudio Remédios e Sanclayton por permitir a realização de análises.

Ao professor Josué Mendes (*in memoriam* - UFC), e ao professor Jorge Moreia Vaz, do IPEN-USP, mesmo sem me conhecer não hesitaram em me ajudar. Assim como as alunas Rayanne e Fernanda, do laboratório Pesquisa e Desenvolvimento Farmacêutico e Cosmético do ICS/UFPA

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

“Não é força ou sorte, mas o empenho e a
persistência que determinam seu sucesso”

(autor desconhecido)

RESUMO

Para a síntese da mistura Zeólita A-HDL foram utilizados como materiais de partida dois rejeitos da indústria mineral: um proveniente da produção de concentrado de cobre oriundo da mina do Sossego região de Carajás, sudeste do Estado do Pará; o outro do beneficiamento de caulim oriundo da região do Rio Capim, nordeste do Estado do Pará. Os rejeitos foram primeiramente ativados por lixiviação ácida e calcinação. A síntese ocorreu em duas etapas: primeiro a síntese do HDL por coprecipitação e banho hidrotérmico, com posterior adição de metacaulim para síntese da zeólita A. Os parâmetros avaliados foram: razão molar Mg/Fe, relação mássica Zeólita A-HDL e tempo de reação, dividido em três experimentos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de dispersão de energia de raios X (MEV/EDS), análise térmica (ATG), espectroscopia na região do infravermelho (EIV), distribuição de tamanho de partícula (DTP), fisissorção de N₂ e ponto de carga zero (PCZ). Após a caracterização, a mistura foi aplicada na adsorção dos corantes violeta cristal (VC) e azul de metileno (AM). A melhor condição de síntese testada ocorreu com razão molar teórica Mg/Fe igual a 3, relação mássica zeólita A-HDL de 7:1 e tempo de reação de 6 horas. A difração de raios X detectou fases de elevada ordem estrutural que foram quantificadas pelo método Rietveld, em: 90,57 zeólita A, 9,21 piroaurita e 0,22 anatásio (% massa). Foram feitos testes de adsorção utilizando-se diversos corantes e a Zeólita A-HDL apresentou maior eficiência na remoção dos corantes VC e AM quando comparada a uma zeólita comercial utilizada com esta finalidade, o que ocorreu em multicamadas. A cinética de adsorção do AM obteve melhor correlação com o modelo de pseudosegunda ordem. O estudo termodinâmico mostrou que a 25 °C o processo de adsorção apresenta-se favorável e espontâneo. A entalpia indica uma reação exotérmica, com liberação de energia e classificada como fisissorção. A dessorção dos corantes, mostrou que a melhor proporção dos solventes é 50% H₂O:50% Etanol, dessorvendo 100% do corante. A regeneração térmica da ZA-HDL mostrou-se eficaz, possibilitando sua reutilização após tratamento térmico.

Palavras-chave: Rejeitos. Síntese. Zeólita A. Hidróxidos Duplos Lamelares. Adsorção

ABSTRACT

For the synthesis of the zeolite A-LDH were used as starting materials, two waste mineral industry: A copper concentrate from the production from the Sossego Carajas region, Southeast Para State; the other one of the kaolin processing from the Rio Capim region, northeast of the State of Pará. The wastes were first activated by acid leaching and calcination. The synthesis consists of in two stages: first the synthesis of LDH by coprecipitation and hydrothermal bath, with the addition of metaculim for the synthesis of zeolite A. The parameters evaluated were: Mg/Fe molar ratio, Zeolite A-LDH mass ratio and reaction time, divided into three experiments. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled to X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM/EDS), thermal analysis (TGA), infrared absorption spectroscopy (IR), particle size distribution, N₂ physisorption and point zero charge (PZC). After characterization, the mixture was applied in the adsorption of crystal violet (CV) and methylene blue (MB) dyes. The best synthesis condition occurred with theoretical Mg/Fe molar ratio of 3, mass ratio of 7: 1 zeolite A-LDH and reaction time of 6 hours. X-ray diffraction detected high-order structural phases that were quantified by the Rietveld method in: 90,57 zeolite A, 9,21 pyroaurite and 0.22 anatase (% mass). Adsorption tests were performed using several dyes and Zeolite A-LDH presented higher efficiency in the removal of CV and MB dyes when compared to a commercial zeolite used for this purpose, which occurred in multilayers. The adsorption kinetics of the MB obtained a better correlation with the pseudose-order model. The thermodynamic study showed that at 25 °C the adsorption process was favorable and spontaneous. The enthalpy indicates an exothermic reaction, with release of energy and classified as physisorption. The desorption of the dyes showed that the best proportion of the solvents is 50% H₂O: 50% Ethanol, desorbing 100% of the dye. The thermal regeneration of ZA-LDH proved to be efficient, allowing its reuse after thermal treatment.

Keywords: Wastes. Synthesis. Zeolite A. Lamellar Double Hydroxides. Adsorption



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

PARECER

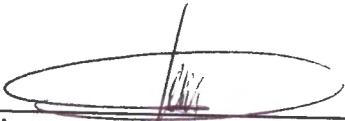
Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de LILIANE NOGUEIRA DA SILVA

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **LILIANE NOGUEIRA DA SILVA** orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA), composta pelos professores doutores Roberto de Freitas Neves (UFPA), José Roberto Zamian (UFPA), Ana Áurea Barreto Maia (UFPA), e Luís Adriano Santos do Nascimento (UFPA) após apresentação da sua tese intitulada “**SÍNTESE CONJUNTA DE ZEÓLITA A-HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES A PARTIR DE REJEITOS DA INDÚSTRIA MINERAL COMO ADSORVERDOR DE CORANTES**”, emite o seguinte parecer:

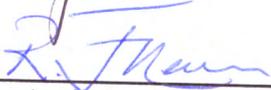
A candidata realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 29 de junho de 2018.



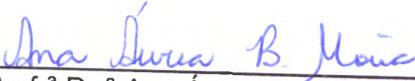
Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)



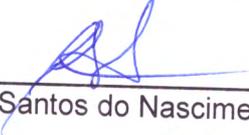
Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)



Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)



Prof.ª Dr.ª Ana Áurea Barreto Maia (UFPA)



Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento (UFPA)