



Síntese de Zeólita 4A a Partir de Resíduo de Caulim e Avaliação Cinética da Adsorção de Íons Cu^{2+}

Synthesis of Zeolite 4A from Kaolin Waste and Kinetic Evaluation of Cu^{2+} Ion Adsorption

Everton Luan Barros Rodrigues

Graduando em Engenharia Química – UFPA. <https://lattes.cnpq.br/7125400625685847>

Gustavo Luis Gonçalves Salame

Graduando em Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7331306014714268>

Rachel Maria Alencar da Silva

Graduando em Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1665581435151201>

Brenda Tayna Silva da Silva

Bacharel em Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/5082199705304533>

Leandro Vales Gomes

Mestrando em Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/8924367773520256>

Renan Vasconcelos Tavares

Mestrando em Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/9898237022118950>

Bruno Marques Viegas

Professor Doutor do PPGEQ – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Ana Áurea Barreto Maia

Professora Doutora PPGEQ – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/0820112425394964>

Deibson Silva da Costa

Professor Doutor da Faculdade de Engenharia de Materiais – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>

Emerson Cardoso Rodrigues

Professor Doutor da Faculdade de Engenharia Química – UFPA. <http://lattes.cnpq.br/7459428211048580>

Resumo: Este trabalho teve como objetivo sintetizar zeólita 4A a partir de resíduo de caulim e avaliar sua eficiência na adsorção de íons cobre em efluentes. O processo de síntese envolveu Pré-tratamento do resíduo, calcinação e reação em meio alcalino, com a formação da zeólita confirmada por técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura que revelaram estrutura cristalina cúbica característica. Os ensaios de adsorção, realizados após tratamento térmico a 400°C , demonstraram uma eficiência de Remoção de íons de cobre de 78% em 120 minutos. Dentre os modelos cinéticos testados, o de Elovich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais com $R^2 = 0,959$, indicando que a heterogeneidade superficial e as variações nas energias de adsorção foram determinantes na cinética do processo. Conclui-se que a zeólita 4A produzida a partir de resíduo de caulim representa uma alternativa viável e sustentável para o tratamento de águas contaminadas por metais pesados.

Palavras-chave: Resíduo de Caulim; Zeólita 4A; Cinética de Adsorção; Íons de Cobre.

Abstract: This study aimed to synthesize zeolite 4A from kaolin waste and evaluate its efficiency in adsorbing copper ions from effluents. The synthesis process included pretreatment, calcination at 700°C , and alkaline reaction, with zeolite formation confirmed by XRD and

SEM analyses, which revealed a characteristic cubic crystalline structure. Adsorption tests, conducted after thermal treatment at 400°C, showed a copper removal efficiency of 78% within 120 minutes. Among the kinetic models tested, the Elovich model provided the best fit to the experimental data with $R^2 = 0.959$, indicating that surface heterogeneity and variations in adsorption energy were key factors in the adsorption kinetics. The results demonstrate that zeolite 4A produced from kaolin waste is a viable and sustainable alternative for treating metal-contaminated water.

Keywords: type; manuscript; formatting.

INTRODUÇÃO

A mineração é um dos setores econômicos mais relevantes da região Norte do Brasil. Em 2023, apenas a mineração de caulim no estado do Pará gerou cerca de R\$ 0,48 bilhão em produto beneficiado (Anuário Mineral Brasileiro, 2023). No entanto, essa atividade gera impactos ambientais significativos, especialmente devido à má gestão dos resíduos produzidos durante o beneficiamento do mineral (Azevedo, 2018).

Os maiores depósitos de caulim do país localizam-se na região do Rio Capim, ligados à Formação Ipixuna, formados a partir de argilitos que sofreram a intenso intemperismo químico como descrito por Barros, L.D, 2015. O caulim é composto principalmente por caulinita e haloisita, além de impurezas como quartzo, mica, feldspato e óxidos de ferro e titânio (DNPM, 2009).

Após o beneficiamento, o resíduo resultante, rico em caulinita, pode ser utilizado como fonte de silício e alumínio para a síntese de zeólitas, como a zeólita A devido à sua relação molar Si/Al, esse material mostra-se favorável a sínteses da zeólita A (Maia, 2008; Sousa, 2020).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, conhecidos por suas propriedades altamente manipuláveis, sendo amplamente utilizadas como catalisadores, peneiras moleculares e adsorventes (Patdhanagul *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2021). Sua aplicação no tratamento de efluentes industriais tem ganhado destaque devido à eficiência na remoção de metais pesados (De Magalhães *et al.*, 2022).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar zeólita 4A a partir de resíduo de caulim caracterizando suas estruturas mineralógica e morfológica a partir de análises de Difração de raios X e Microscopia eletrônica de varredura, e avaliar seu desempenho na adsorção de íons cobre, visando à sua aplicação como alternativa sustentável no tratamento de efluentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados na realização deste trabalho, que foram fornecidos pelo Laboratório de Catálise e Biocatálise da faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, sendo estes em ordem de uso: estufa, moinho de bolas, peneira de 100 mesh da série Tyler, balança analítica, forno tipo mufla, sistema de agitação de bancada, sistema de neutralização, erlenmeyer, mesa de agitação.

MATERIAIS UTILIZADOS

Hidróxido de Sódio

Foi utilizado o hidróxido de sódio perolado para a preparação de 1L de Solução a 5M utilizada como trocador catiônico.

Resíduo de Caulim

O resíduo de caulim (RC) utilizado neste trabalho foi fornecido de uma empresa situada no município de Barcarena-PA, obtido na etapa de centrifugação beneficiamento do caulim extraído na região do Rio Capim no mesmo estado.

Preparação do Resíduo

O material foi levado na estufa por 24h a uma temperatura de 100 °C para retirada da umidade. Logo após, o material passou por desagregação em um moinho de bolas por 60 minutos, para a diminuição do diâmetro de suas partículas e posteriormente por peneiramento com uma peneira de 100 *Mesh* (0,150 mm) para a classificação da granulometria. Uma parte do resíduo, foi separada para realizar as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difratorômetro de Raio X (DRX).

Calcinação

O material peneirado foi pesado em uma balança analítica totalizando 450g de resíduo de caulim peneirado. Transferiu-se a massa para um recipiente cerâmico que foi levado a um forno tipo mufla a 700°C por 2 horas com o objetivo de realizar uma desorganização na estrutura cristalina da caulinita, aumentando a reatividade e superfície de contato do mesmo. Após a calcinação o material foi pesado novamente obtendo 360g apresentando aproximadamente 14% de perda de massa, condizente com o descrito por Brindley & Nakahira (1959).

Síntese de Zeólita

A síntese foi realizada seguindo a metodologia utilizada por Rodrigues, 2019 a qual consiste em uma síntese hidrotermal com sistema de agitação de bancada composto por uma manta de aquecimento, um balão de três vias de 2L, um eixo agitador, um termopar e um condensador dispostos no Laboratório de Catálise e Biocatálise (LABCAT) da Universidade Federal do Pará. Utilizou-se 200g de material calcinado e 1L de solução de hidróxido de sódio para a síntese.

Caracterização Mineralógica por DRX

A caracterização mineralógica do resíduo de caulim, metacaulim e zeólita foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Mineral do instituto de geologia, onde foi usado um Difrátômetro de Raios X (DRX), modelo EMPYREAN da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), com foco fino longo, e filtro $K\beta$ de Fe. O detector utilizado foi de área, do tipo PIXel 3D 2x2, com abertura (active length) de 3,3473o 2 θ e 255 canais ativos. Com a finalidade de identificar as fases cristalinas presentes do material.

Caracterização Morfológica por MEV

A caracterização morfológica do resíduo de caulim, metacaulim e zeólita foi realizada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada, da marca HITACHI, modelo TM3000, para avaliar a morfologia do material. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia (LABMEV) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, da Universidade Federal do Pará.

Adsorção de íons cobre

Inicialmente o material foi levado ao forno tipo mufla a 400°C por 2 horas para ativação dos sítios da zeólita. Para os ensaios de cinética de adsorção foi preparada uma solução padrão de sulfato de cobre anidro II a 2,5 g/L, a qual foi utilizada para construir um gráfico de calibração e posteriormente diluída para 1,5 g/L. Foram utilizados 8 pontos realizados em duplicata nos tempos: 5, 10, 15, 20, 40, 60, 90 e 120 minutos.

Modelos cinéticos

Para compreender quais as variáveis que ditam a velocidade do processo de adsorção. A Tabela 1 apresenta os modelos e as equações utilizadas.

Tabela 1 - Modelos cinéticos.

Modelos	Equações
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e * (1 - e^{-k*t})$
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 * k * t}{(k * q_e * t) + 1}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln^{[\alpha]}(1 + \alpha\beta t)$

Fonte: Nascimento, 2020.

O modelo de pseudo-primeira ordem define que os fatores que mais influencia o processo são as disponibilidades de sítios ativos de adsorção no adsorvente, onde a taxa de remoção é dependente da ocupação desses sítios.

O modelo de pseudo-segunda ordem define que a quimissorção entre o adsorvente e o adsorvato e a dependência na concentração do soluto e dos sítios ativos são os fatores determinantes para o processo.

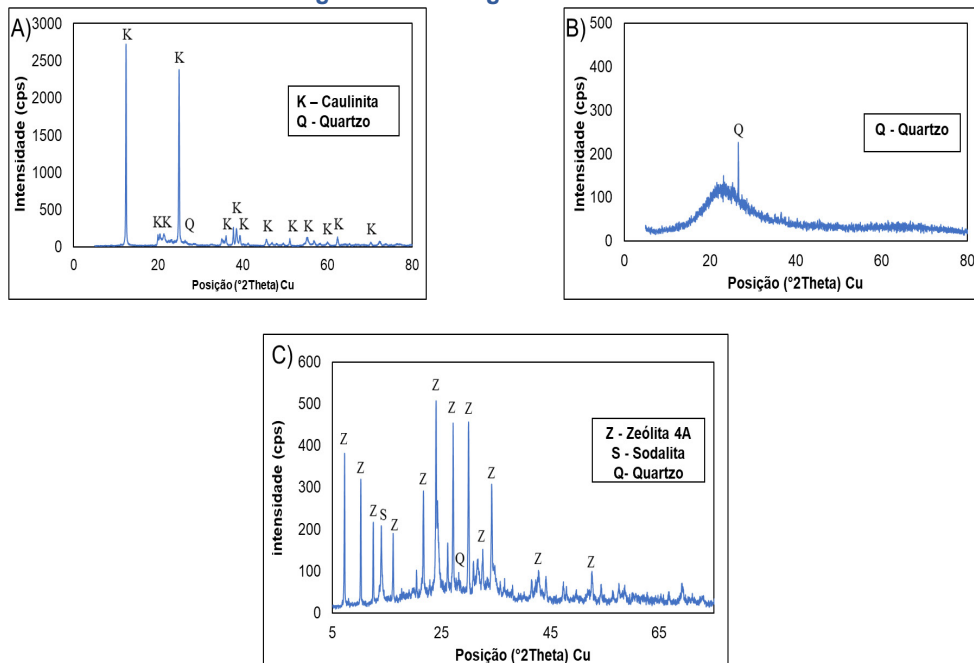
O modelo de Elovich descreve o processo de adsorção em superfícies heterogêneas, especialmente quando a superfície possui diferentes energias de ligação, desse modo a heterogeneidade da superfície é considerado o fator que mais influencia a velocidade do processo de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Mineralógica por DRX

As composições mineralógicas do resíduo de caulim, metacaulim e zeólita foram averiguadas por meio da análise de DRX. A figura 1 apresenta os difratogramas do resíduo de caulim (figura 1 A), metacaulim (figura 1 B) e zeólita 4A (figura 1 C).

Figura 1 - Difratoograma de raios X.



Fonte: autores, 2025.

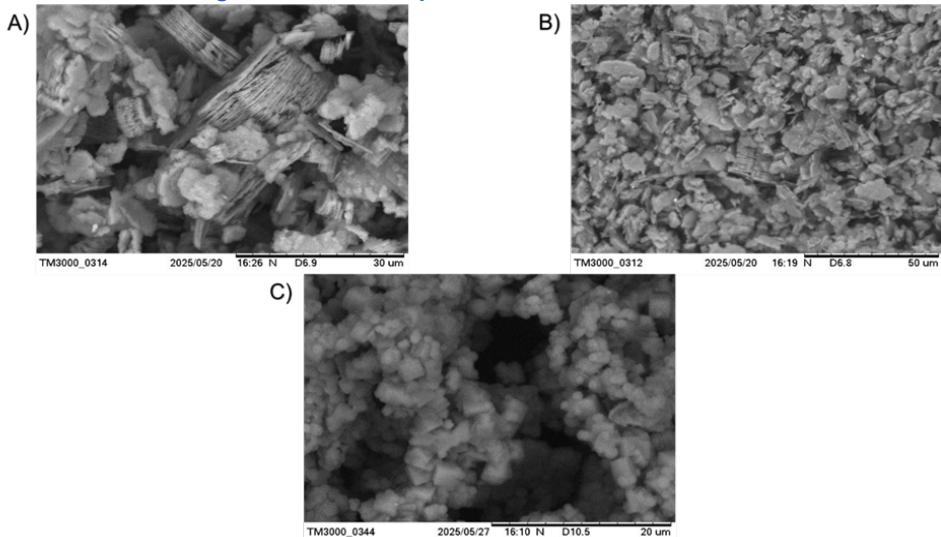
Na figura 1 A, observa-se a composição do resíduo de caulim, formado predominantemente por caulinita, pela ficha PDF 01-078-2109 nos pontos $^{\circ}2\theta$ 12,04°; 24,94° e quartzo na forma de impureza, pela ficha PDF 01-085-1780 na posição $^{\circ}2\theta$: 26,44°. Esta composição apresentada está de acordo com os materiais que caracterizam a mineralogia do resíduo de caulim (Maia, 2011).

Na figura 1 B, apresenta a amorfização causadas pela calcinação do resíduo de caulim com apenas um pico de quartzo pela ficha PDF 01-078-1252 no ponto $^{\circ}2\theta$: 26,62°; A partir disso, pode-se verificar a eficácia do processo de calcinação do resíduo de caulim nas condições utilizadas para a obtenção do metacaulim (Maia, 2011).

Na Figura 1 C, indica a presença de zeólita A pela ficha PDF 01-073-2340 nos pontos principais da posição $^{\circ}2\theta$: 24,04°; 27°; 30°, presença de sodalita, como material secundário, pela ficha PDF 01-076-1639 pode ser observada no ponto $^{\circ}2\theta$: 13,98° e a presença de quartzo, como impureza, pela ficha PDF 01-075-1522 pode ser identificado na posição $^{\circ}2\theta$: 26,42°. Esta composição é o principal indício da formação do material microporoso buscado como descrito na literatura (Breck, 1974), fato que demonstra o sucesso na síntese do material zeolítico através da metodologia de síntese aplicada.

Caracterização Morfológica por MEV

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: autores, 2025.

A figura 2 A mostra o resíduo de caulim, onde observa-se cristais pseudo-hexagonais em sua maior parte, além de determinados pontos com empilhamentos na forma de booklets (livretos), representados nos círculos vermelhos, característica que indica a presença de caulinita no material analisado, como indicado na literatura (Maia, 2011).

A partir da Figura 2 C, a zeólita 4A sintetizada apresenta cristais cúbicos, em vermelho, uma das principais característica das zeólitas do tipo A, além de sodalita, em verde, como um produto secundário da síntese do material, fato apresentado na literatura base para o estudo de zeólitas (Breck, 1974).

Cinética de adsorção.

Para a cinética de adsorção realizou-se a construção de uma curva de calibração (figura 3). A partir de variadas concentrações da solução de sulfato de cobre anidro II representados na tabela 2.

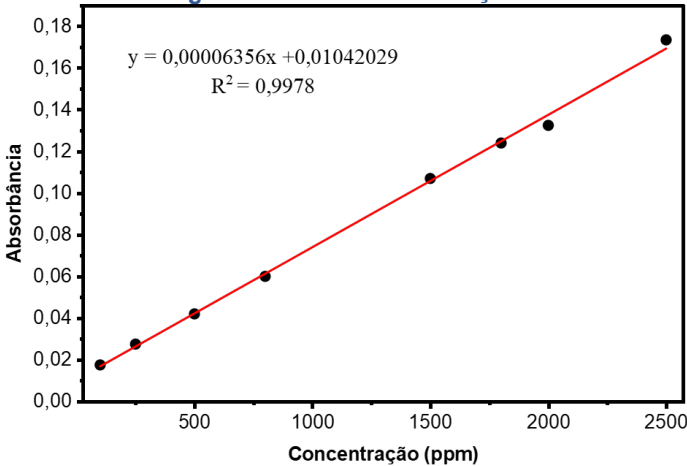
Tabela 2– Calibração.

Concentração (ppm)	Absorbância
100	0,0175
250	0,0275
500	0,0420
800	0,0600
1500	0,1070

Concentração (ppm)	Absorbância
1800	0,1240
2000	0,1325
2500	0,1735

Fonte : Autores, 2025.

Figura 3 – Curva de Calibração.



Fonte: autores, 2025.

A partir da equação gerada foi possível calcular as quantidades de remoção de íons da solução pela zeólita 4A. O valor de R^2 demonstra que o modelo está ajustado e a equação é válida para representar os experimentos. Os dados calculados após a obtenção da equação da reta estão representados a seguir.

Tabela 3 – Dados experimentais.

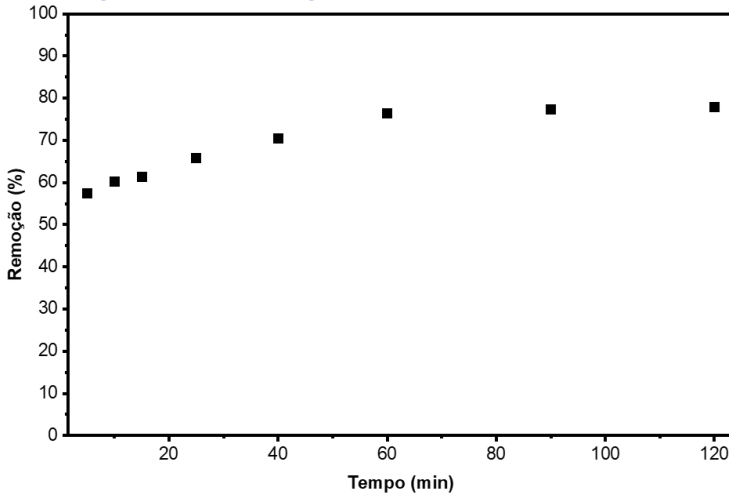
Tempo (min)	Absorbância	Cf (ppm)	Qt (ppm)
5	0,051	638,452	430,774
10	0,048	596,497	451,752
15	0,047	580,764	459,618
25	0,043	512,587	493,707
40	0,039	444,409	527,735
60	0,033	355,255	572,373
90	0,032	339,522	580,239
120	0,032	331,655	584,172

Fonte: autores, 2025.

A partir dos dados obtidos com a equação da reta e a partir da tabela 3 foi possível construir um gráfico que apresenta a porcentagem de remoção de íons

cobre após durante o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. O gráfico está representado na a baixo.

Figura 4 – Porcentagem de remoção experimental.



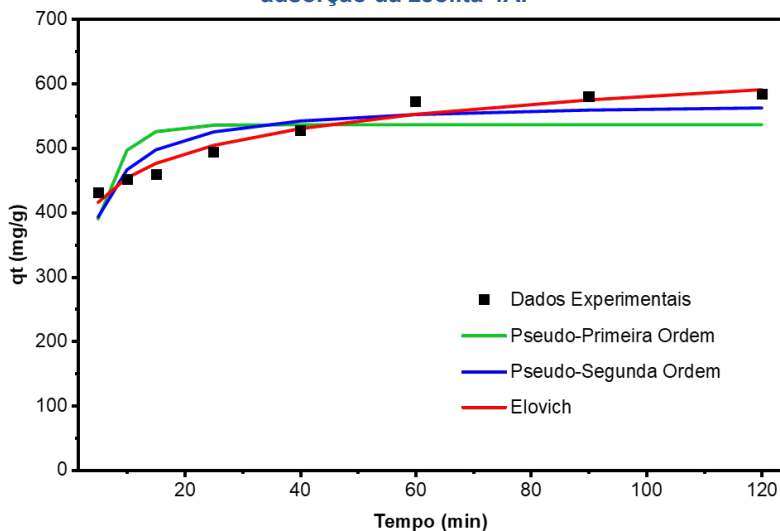
Fonte: autores, 2025.

Através da figura 4, observou-se ao final dos 120 minutos dos ensaios de adsorção a porcentagem de remoção de íons cobre da solução foi 78%. A figura 4 demonstra a eficiência do tratamento térmico da zeólita A para otimizar o processo de adsorção de metais pesados.

Modelos Cinéticos

Assim, foram calculados os parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção, a partir dos dados da Tabela 3, os resultados obtidos estão apresentados na figura a seguir.

Figura 5 – Gráfico de ajuste não linear de modelos de cinética de adsorção da zeólita 4A.



Fonte: autores, 2025.

Os parâmetros estatísticos são apresentados na Tabela a seguir, a qual compara os dados obtidos através dos modelos cinéticos.

Tabela 4 – Valores de constantes e dos parâmetros estatísticos.

Parâmetros	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
qe (mg/g)	536,420	573,236	-
k1 (1/min)	0,260	-	-
k2 (g/mg min)	-	0,00076	-
Kd (mg/gmin ^{0,5})	-	-	-
C (mg/g)	-	-	-
α	-	-	20954,62
β	-	-	0,018
R2	0,433	0,793	0,959
χ^2	30,893	11,541	2,184

Fonte: autores, 2025.

A partir dos dados apresentados na tabela 4 e da Figura 5 é possível verificar os parâmetros dos modelos cinéticos que mais se ajustam aos dados experimentais, alguns dos fatores demonstram que os desvio entre os dados calculados e reais são menores.

O modelo de Elovich possui uma maior confiabilidade dados os valores do R^2 e X^2 pois tem, respectivamente, os maiores e menores valores, isso indica que as diferentes energias de ligação presentes na superfície heterogênea do adsorvente é o fator que mais influencia a velocidade do processo como demonstra a literatura utilizada Nascimento (2020).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A zeólita 4A sintetizada a partir de resíduo de caulim mostrou-se eficiente na remoção de íons cobre, com 78% de eficiência após 120 minutos de contato com o adsorvato, quando submetida a tratamento térmico a 400°C.

O modelo cinético de Elovich foi o que melhor descreveu o processo, sugerindo que a heterogeneidade da superfície adsorvente é o fator determinante na cinética de adsorção.

Os resultados confirmam o potencial do material como alternativa sustentável para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados.

REFERÊNCIAS

- Azevedo, G. H. V.; Vital, A. F. M. *Aproveitamento do rejeito das indústrias de beneficiamento do caulim para a produção de tinta ecológica à base de terra*. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, v. 15, n. 3, p. 242-247, jul./set. 2018. Disponível em: <https://tecnologiamm.com.br/doi/10.4322/2176-1523.1429>. Acesso em: 30 mai. 2025.
- Barros, L. D. *Caracterização geológica da suíte ofiolítica Serra do Tapa, SE do Pará - Cinturão Araguaia*. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/10704>. Acesso em: 30 mai. 2025.
- Breck, D. W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York: Wiley, 1974. 771 p. ISBN 978-0471099857.
- Brindley, G. W.; Nakahira, M. *The kaolinite-mullite reaction series: II, metakaolin*. Journal of the American Ceramic Society, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 314-318, 1959. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14315.x>.
- De Magalhães, L. F.; Da Silva, G. R.; Peres, A. E. C.; Kooh, M. R. R. *Zeolite application in wastewater treatment*. Adsorption Science & Technology, [s. l.], v. 2022, artigo 4544104, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/4544104>.
- Li, Y.; Zhu, G.; Wang, Y.; Chai, Y.; Liu, C. *Preparation, mechanism and applications of oriented MFI zeolite membranes: A review*. Microporous and Mesoporous Materials, [s. l.], v. 312, artigo 110790, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110790>.

Maia, A. A. B. *et al. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito da Amazônia*. Cerâmica, São Paulo, v. 54, p. 345-350, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000300012>.

Maia, A. A. B. *Desenvolvimento do processo de síntese da zeólita A e da sodalita a partir de rejeitos de caulim da Amazônia com aplicações em adsorção*. 2011. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/14587>. Acesso em: 8 fev. 2025.

Mártines, R. A. C. DNPM. 2009.

Ministério De Minas E Energia (Brasil). *Anuário Mineral Brasileiro (AMB)*. Disponível em: <https://dados.gov.br/dataset/anuario-mineral-brasileiro-amb>. Acesso em: 17 out. 2025.

Nascimento, R. F. do. *et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. E-book. ISBN 978-65-990722-7-7.

Patdhanagul, N.; Rangsiwatananon, K.; Siriwong, K.; Hengrasmee, S. *Combined modification of zeolite NaY by phenylephrine trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption*. Microporous and Mesoporous Materials, [s. l.], v. 153, p. 30-34, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.007>.

Qiu, X.; Lei, X.; Alshameri, A.; Wang, H.; Yan, C. *Comparison of the physicochemical properties and mineralogy of Chinese (Beihai) and Brazilian kaolin*. Ceramics International, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 5397-5405, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.121>.

Rodrigues, E. C. *Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre*. 2019. 92 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br:8080/jspui/handle/2011/14393>. Acesso em: 8 fev. 2025.

Sousa, B. B. *et al. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim*. Cerâmica, São Paulo, v. 66, p. 404-412, 2020. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663802758>.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal do Pará pelo auxílio e pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa como bolsista de iniciação científica.

Agradeço também aos integrantes do Grupo de Pesquisa em Materiais, Modelagem, Adsorção e Catálise (GPMMAC) pelo suporte durante o desenvolvimento desta pesquisa.