

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

THAMIRES BEGALLI DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INDUSTRIAL PARA A FABRICAÇÃO
DE ZEÓLITAS UTILIZANDO RESÍDUOS DE ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2023

THAMIRES BEGALLI DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INDUSTRIAL PARA A FABRICAÇÃO
DE ZEÓLITAS UTILIZANDO RESÍDUOS DE ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA.**

**DEVELOPMENT OF AN INDUSTRIAL PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF
ZEOLITES USING ALUMINUM WASTE AS RAW MATERIAL.**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof^o. Dr. Murilo Pereira Moisés.

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

THAMIRES BEGALLI DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INDUSTRIAL PARA A FABRICAÇÃO
DE ZEÓLITAS UTILIZANDO RESÍDUOS DE ALUMÍNIO COMO MATÉRIA-PRIMA.**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 26/06/2023

Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Fabrício Maesta Bezerra
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Daniel Graize Trindade
Mestrado
Empresa Antares

APUCARANA

2023

Dedico este trabalho a Deus que sempre foi o autor da minha vida, que ao decorrer da caminhada concedeu o privilégio de contemplar mais uma conquista, muito chorada e sonhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus Pais Jucélia e Jacinto, por sempre incentivarem os meus estudos. Em especial a minha mãe que sempre me apoiou e nunca deixou que eu desistisse, você é o motivo de ter chegado até aqui.

Agradeço ao meu marido Renan, que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis e fez com que esse momento fosse possível, você foi a minha força quando precisei, apoiou-me e sonhou comigo os meus sonhos, eu te amo.

Agradeço a minha irmã Maria Carolina e ao meu cunhado Marcos por acreditar e incentivar em todas essas etapas, jamais esquecerei tudo o que fizeram por mim.

A vocês eu dedico a minha formação, vocês foram a minha base, e todos vocês são essenciais para mim. Obrigada pela compreensão, amor e cuidado.

Agradeço ao meu orientador professor Murilo que sem hesitar topou na execução desse projeto, obrigada pela paciência e confiança depositada.

Agradeço a todos os professores envolvidos nesse curso, em especial ao professor Rafael Block que sempre esteve disponível para me ajudar em tudo sem se importar com a hora, ao professor Elton que me ajudou muito e mesmo tarde da noite mantinha o bom humor, e a professora Alessandra Baron que me incentivou em momentos difíceis e sabia que esse dia chegaria, sou eternamente grata a todos, o amor a profissão de vocês fizeram a diferença para mim.

Por último e não menos importante, aos meus amigos que conheci nessa caminhada e quero levar para o resto da vida: Amanda Rodrigues, Geovana Forli, Ryander Homero, Michael Castro, Guilherme Jesus, Felipe Graboski, vocês têm grande parte nessa trajetória toda. Obrigada pelos momentos compartilhados e choros também.

Não foram nessas poucas linhas escritas, que citei todas as pessoas e profissionais fundamentais nessa conquista. Mas a todos que de alguma forma contribuíram, meu eterno agradecimento e carinho.

“É o meu desejo mais sério que alguns de vocês continuem a fazer o trabalho científico e mantenham a ambição e a determinação de fazer uma contribuição permanente para a ciência.”

Marie Curie
(1867-1934)

RESUMO

O Alumínio tem sido um material muito utilizado atualmente, seu comportamento característico possui grande resistência, custo-benefício e fácil manuseio. Entretanto, a indústria do alumínio gera diversos resíduos de difícil gerenciamento e alto potencial poluidor, justificando projetos de pesquisa aplicada que desenvolvam propostas de reciclagem eficientes e viáveis. Assim, este projeto tem como objetivo a produção de um material poroso de alto valor agregado, chamado zeólita LTA, usando resíduo de alumínio como matéria-prima e aplicando no abrandamento de água.

Palavras-chave: Resíduo; Zeólita LTA; Aluminato de sódio; Sílica.

ABSTRACT

Aluminum has been a material widely used today, its characteristic behavior has great strength, cost benefit and easy handling. However, the aluminum industry generates several wastes that are difficult to manage and have a high polluting potential, justifying applied research projects that develop efficient and viable recycling proposals. Thus, this project aims to produce a porous material of high added value, called zeolite LTA, using aluminum residue as raw material and applying in water softening.

Key words: Residue; LTA zeolite; Sodium aluminate; Silica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Unidade estrutural básica das zeólitas	20
Figura 2: Cavidade da zeólita	21
Figura 3: Formação do gel	27
Figura 4: Filtração, sólido filtrado, secagem	27
Figura 5: Material seco, caracterizado com zeólita A	28
Figura 6: Gráfico da difração de raios x das amostras	29
Figura 7: Zeólita A condições padrões.....	29
Figura 8 :Gráfico percentual de remoção de dureza	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais zeólitas naturais	19
Tabela 2: Tempo de preparação das amostras	28
Tabela 3: Titulação com EDTA para determinação de remoção de dureza	30

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	16
RESUMO 18	
ABSTRACT	13
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	14
LISTA DE TABELAS	15
SUMÁRIO 13	
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Resíduo Industrial	14
3.2 Sustentabilidade	14
3.3 Origem das zeólitas	16
3.4 Reserva de Zeólitas Naturais	17
3.5 Estruturação e Classificação	18
Tabela 1: Principais Zeólitas naturais	19
Figura 1: Unidades estruturais básicas da zeólita	20
Figura 2: Cavidade da zeólita.....	21
3.6 Síntese de Zeólita	21
3.7 Aplicação das Zeólitas	22
3.7.1 Aplicação na Agricultura	23
3.7.2 Nos Detergentes	23
3.7.3 No Tratamento de água e efluentes:	23
3.7.4 Tratamento de licores radioativos:	23
3.7.5 Dureza de água	24
3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	25
4 METODOLOGIA	26
Figura 3- Formação do gel	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
Figura 4- Filtração, sólido filtrado, secagem	27
Figura 5- Material seco, caracterizado como Zeólita A.....	28

Tabela 2: Tempo de preparação das amostras	28
Figura 6: Gráfico da difração de raios x das amostras	29
Figura 7: Zeólita A condições padrões.....	29
Tabela 3: Titulação com EDTA para determinação de remoção de dureza	30
Figura 8- Gráfico percentual de remoção de dureza	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	32
REFERÊNCIAS.....	33

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de alumínio, segundo a Associação Brasileira do Alumínio – ABAL, é o 3º produtor de alumina, mais abundante na crosta terrestre e 11º maior produtor do metal no Mundo. As aplicações desse metal são variadas, podendo ser utilizadas em: construções civis, máquinas e equipamentos, esquadrias de portas e janelas, indústrias automotivas, forros, box, andaimes, faixadas, entre outras aplicabilidades (ABAL, 2019).

O alumínio é um elemento químico de símbolo Al, segundo elemento do grupo 3A da tabela periódica com peso molecular de 26,98, número atômico 13 e com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, tende a perder a última camada eletrônica apresentando valência +3. Na temperatura ambiente é sólido, sendo o elemento metálico mais abundante (DIAS, 2021).

A obtenção é realizada a partir do minério bauxita, utilizando o processo de refino, resultando na alumina, um pó característico com coloração branco. Após essa fase ele sofre reações eletroquímicas e é transformado em alumínio (ABAL, 2019).

Esse elemento químico é encontrado em diversos recursos naturais, dentre eles, as zeólitas. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que em sua estrutura aberta, é constituída por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumina $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligados entre si a átomos de Oxigênio. A Zeólita possui uma estrutura tridimensional aberta, com canais moleculares formando microporos, também apresentam um excesso de cargas negativas em virtude da substituição isomórfica, com essas características as zeólitas possuem vasta aplicabilidade, podendo ser utilizada em processos de adsorção, catálise e troca catiônica (T.A. SANTOS, R.M.P.B OLIVEIRA, 2013). Existem zeólitas naturais e sintéticas, sendo que as sintéticas exibem alto valor agregado e uma grande gama de aplicações no ambiente farmacêutico, ambiental, agropecuário, na indústria química, dentre outros.

As zeólitas permitem a separação de adsorbatos presentes em correntes líquidas ou gasosas, sendo que a adsorção acontece devido à afinidade química entre o adsorbato e os sítios zeolíticos específicos, ao diâmetro e volume específicos dos poros da zeólita e à sua grande área específica (NEVES e SCHVARTZMAN, 2005).

A Zeólita LTA (Linde Type A) é um material microporoso com alto volume de poro, é um dos zeolitos sintéticos mais representativos, tem sido amplamente utilizado em troca de íons, adsorção e catalisador por sua estrutura de mesoporos e

microporos. Embora possua um alto uso industrial, em casos de separações moleculares e detergentes, a sua capacidade para material petrolífica é baixa, devido sua pobre acidez catalítica (CRUZ, 2020).

A propriedade físico-química desse material o torna bastante útil em processos para a remoção de metais pesados ou para o amolecimento da água, e até mesmo resíduos nucleares, sendo especialmente úteis zeólitas com alto teor de alumínio (ARROYAVE- MANCO, et al. 2018).

A dureza da água refere-se geralmente à concentração de cátions metálicos divalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esses cátions podem reagir com ânions presentes na água e formar precipitados. A dureza na água traz consequências sanitárias, além de sabor desagradável e dificuldade de formação de espuma quando é utilizado sabão. Pode provocar incrustações nas tubulações, caldeiras, principalmente em regiões onde a temperatura é elevada, provocando aumento na perda de carga do sistema hidráulico. A redução da Dureza da água é obtida através de tratamento químico muitas vezes de custo elevado (PATERNIANI 2001).

Visando a redução de impactos ambientais causados pelo mau gerenciamento de resíduos sólidos, é apresentado nesse trabalho uma alternativa de reciclagem e aplicabilidade do produto fabricado através dessa matéria prima.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Agregar valor a um resíduo sólido gerado na indústria de alumínio por meio do desenvolvimento de processo industrial para a fabricação de zeólitas.

2.2 Objetivos específicos

- Coletar o resíduo na indústria;
- Desenvolver metodologia para dissolução do resíduo de alumínio;
- Fabricar e caracterizar o material obtido utilizando o resíduo de alumínio como matéria-prima.
- Caracterizar o resíduo por meio da difração de raios X;
- Aplicar o sólido gerado no abrandamento de água

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Resíduo Industrial

Os resíduos sólidos são originados das atividades dos diversos ramos da indústria, como metalúrgica, química, petroquímica, papelreira, alimentícia, sendo bastante variados, podendo ser representados por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plásticos, papéis, madeiras, fibras, borrachas, metais, escórias, vidros e cerâmicas, dentre outros. (NAUMOFF & PERES, 2000)

Atualmente, algumas indústrias brasileiras estão realizando programas internos para reciclagem dos seus resíduos sólidos, pois a segregação do material, ainda na fonte geradora, diminui o volume total de resíduos, reduz os gastos operacionais e, em alguns casos, pode gerar uma nova receita para indústria. (LAVEZZO, 2011).

Com o desenvolvimento de novas tecnologias e o grande incentivo ao consumo, houve uma expansão na aquisição de produtos industrializados, levando ao aumento da produção industrial, e influenciando no aumento da geração de resíduos e efluentes. (LAVEZZO, 2011).

O consumo consciente dos resíduos produzidos pela população das cidades tem cultivado uma nova percepção da sociedade. As transformações se deve às ações do setor empresarial, que muitas vezes superam as exigências da lei em busca de sustentabilidade para o planeta e para o próprio negócio, redução de impactos ambientais dos produtos, reputação corporativo. (CEMPRE, Review 2015).

A partir de então, as empresas uniram forças no desafio de estruturar uma base sólida de referências técnicas para a promoção da reciclagem no País, onde o tema ganhou força com o debate global sobre sustentabilidade, o risco de escassez de recursos naturais e sobre as mudanças climáticas, evidenciando a necessidade de um marco legal para os resíduos sólidos. (CEMPRE, Review 2015).

3.2 Sustentabilidade

A sustentabilidade na construção assume um papel muito importante na integração com o meio ambiente, adaptando-se às necessidades de uso, produção e

consumo, sem esgotar os recursos naturais, preservando-os das futuras gerações, além de adoção de soluções que propiciem edificações económicas e de bem-estar social. Isto significa que a construção sustentável passa pela preocupação de conceber e planejar a construção com base em várias premissas: A escolha de materiais ambientalmente corretos, de origem certificada e com baixas emissões de CO₂; com menor deposição de resíduos na fase final do processo; o uso de tecnologias de baixo impacte; o cumprimento das normas; o uso consciente de água e energia; o conforto ambiental em todas as fases - construção e uso, e que possam ser amplamente reaproveitados no fim de seu ciclo de vida. (RIBEIRO, 2022).

Segundo Sachs (1986), o uso desses materiais não significa um retrocesso tecnológico nem perdas de níveis de conforto necessários aos utilizadores, mas sim uma possibilidade de desenvolver tecnologias apropriadas para o uso mais intenso desses materiais, através de processos de industrialização. Deve haver incentivos para a continuidade desta tradição, paralelamente ao desenvolvimento de tecnologias mais avançadas, que permitam a reutilização (montagem e desmontagem), a reciclagem.

Sustentabilidade industrial refere-se à aplicação de práticas e princípios sustentáveis na indústria, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, sociais e económicos da produção e promover um desenvolvimento sustentável.

A indústria desempenha um papel significativo na economia global, mas também pode ser uma fonte importante de poluição, esgotamento de recursos naturais e desigualdades sociais. Portanto, a adoção de abordagens sustentáveis na indústria é fundamental para mitigar esses impactos negativos e buscar soluções mais equilibradas e responsáveis, não é apenas benéfica para o meio ambiente e a sociedade, mas também pode trazer vantagens económicas para as empresas. A adoção de práticas sustentáveis pode resultar em redução de custos operacionais, melhoria na reputação da marca, acesso a novos mercados e maior engajamento dos funcionários. É necessário um esforço conjunto para promover a inovação, implementar regulamentações adequadas, incentivar a colaboração e promover a conscientização sobre a importância da sustentabilidade na indústria.

A sustentabilidade pode ter um papel importante no desenvolvimento e reconhecimento de uma empresa ou marca em seu mercado de atuação. Logo, para que seja sustentável, uma empresa deve definir ações, políticas e iniciativas que visem a ética e o respeito ambiental, de forma a promover o desenvolvimento e o

fortalecimento da própria empresa e de todos que se relacionam com ela, ou seja, consumidores, funcionários e comunidade (Santander, 2021).

3.3 Origem das zeólitas

A zeólita é um mineral de origem vulcânica, que se origina da mistura das cinzas vulcânicas com a água do mar. Este mineral tem sido usado como remédio há mais de 800 anos na Ásia e faz parte da lista da Food and Drug Administration (FDA), que coloca em evidência a sua eficácia. O mineral zeólita é formado a partir da fusão de lava vulcânica e a água do oceano, combinando princípios ativos dos quatro elementos da Natureza: terra, fogo, ar e água.

Foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. São alumino silicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio (CLARKE, 1980).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso maior. A partir, de então, ficou explícito o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais (CLIFTON, 1987).

As estruturas das zeólitas apresentam várias características, dentre elas: alto grau de hidratação; baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais uniformes nos cristais desidratados; condutividade elétrica; adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas. (AGUIAR; NOVAES, 2002).

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade. A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca. (CORSO, C *et al*, 2014).

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (HORN, 2015).

Essas zeólitas criptocristalinas constituem minérios de importância cada vez maior, atualmente com mais de 40 usos industriais. Entre eles, podemos citar a troca de íons, seu uso como peneiras moleculares, uso para remoção de odores (absorção de NH_4) e absorção de gases, emprego como amaciadores de água (troca o Ca da água pelo Na) e aditivo em ração animal. Esses usos industriais foram reconhecidos apenas nas últimas décadas. (UFRGS, 2023).

O reconhecimento dessa abundância só ocorreu após a generalização das técnicas de Difração de Raios X. São indicadores valiosos dos ambientes deposicionais e pós-deposicionais (diagenéticos) das rochas hospedeiras. Geologicamente, as zeólitas têm muito em comum com argilominerais; todas as ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares estão intimamente associadas a argilominerais ou são intercaladas com estratos ricos em argilominerais nas mesmas sequências estratigráficas. (UFRGS, 2023).

3.4 Reserva de Zeólitas Naturais

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidos, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem:

mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita. (JIEXIANG, G., SUREN, T, 1993).

A maioria das ocorrências de zeólita pode ser encontrada nos ambientes geológicos: salino ou lagos alcalinos, solos alcalinos, diagenético, sistema aberto, hidrotermal e sedimentos marinhos. (CLIFTON, 1987).

Os dados sobre reservas mundiais de zeólita são pouco conhecidos, uma estimativa sobre os depósitos de zeólitas é nos Estados Unidos.

3.5 Estruturação e Classificação

As zeólitas englobam muitos minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São alumino silicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

Na Tabela 1 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns.

As figuras 1A e 1B ilustram a estrutura básica das zeólitas. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (Figura 1B e 1C).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intra

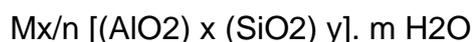
crystalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra.

Tabela 1: Principais Zeólitas naturais

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2} (\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$
faujasita	$(\text{Na}_2 \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
analcima	$\text{Na, Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Adão Benvindo da Luz (1994)

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é:

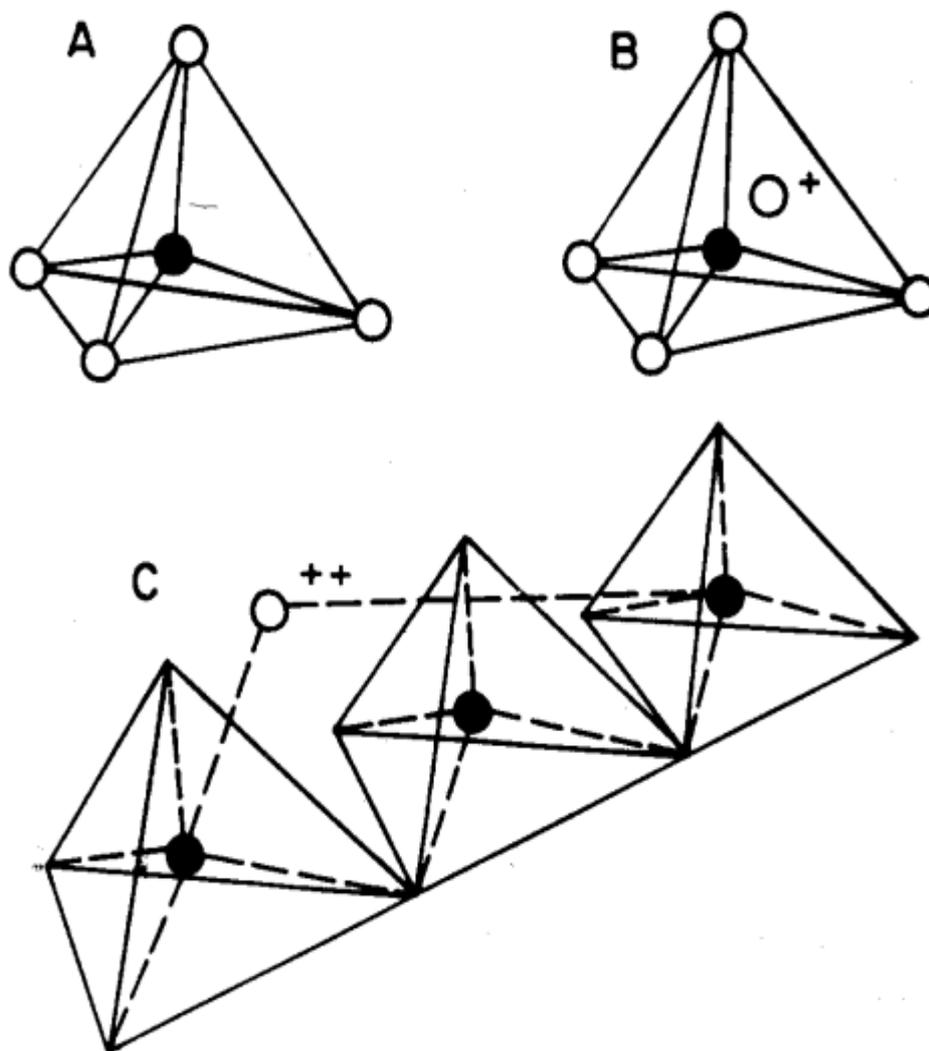


Onde: M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

Figura 1: Unidades estruturais básicas da zeólita

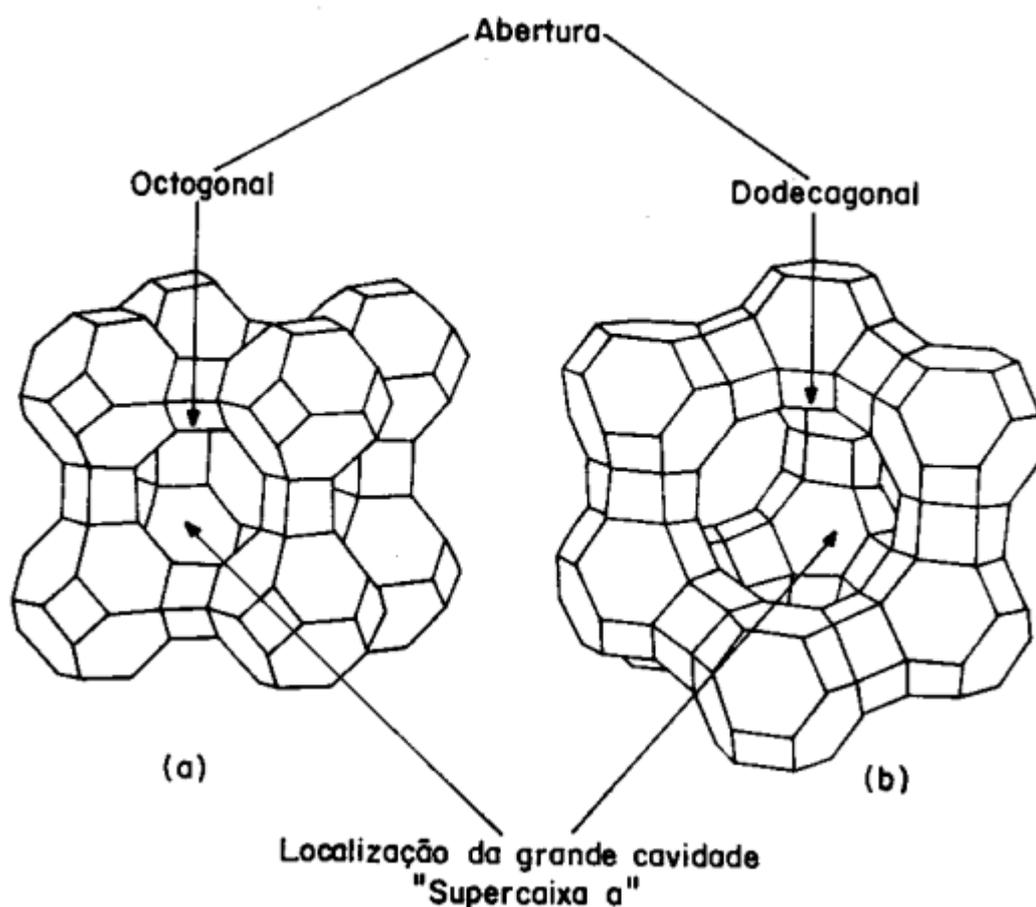


- A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices.
- B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al.
- C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro.

Fonte: Adão Benvindo da Luz (1994)

A figura 2 a seguir, representa a estrutura da zeólita A, X ou Y

Figura 2: Cavidade da zeólita



Fonte: Adão Benvindo da Luz (1994)

Zeólita tipo A é normalmente sintetizada na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Pertence ao sistema cúbico e, quando está completamente hidratada e na forma sódica, tem um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å.

As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina. As diferenças residem na relação Si/Al intra reticular.

3.6 Síntese de Zeólita

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e

as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

Processo Hidrogel:

As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de alumínio silicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 2):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio: (reação 3)



Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são: temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente.

3.7 Aplicação das Zeólitas

As zeólitas são minerais com estrutura interna microporosa. São classificadas como aluminosilicatos hidratados com poros bem definidos, com diâmetros que variam de 3 a 10 Angstroms. Suas cavidades podem ser ocupadas por íons, moléculas de água e outros elementos com grande liberdade de movimento.

Elas funcionam por três mecanismos distintos, troca catiônica, barreira física e adsorção. A troca catiônica libera íons de Sódio, Cálcio, Magnésio e Potássio, captando cátions mono e bivalentes presentes no meio; Na barreira física os espaços entre os grãos atuam como uma peneira, retendo partículas sólidas e na Adsorção por meio de ligações fracas (ligações de Van der Waals) os íons são retidos na superfície do mineral.

Por ser um mineral extremamente versátil tem inúmeras aplicações, dentre elas: Tratamento de água e efluentes; Agricultura; Alimentação animal; detergente em pó; Tratamento de resíduos radioativos; Cimento especial; Cosméticos; Suplemento

detox; Purificação de água; Indústrias de petróleo, papel, plástico e química, Campo das construções.

3.7.1 Aplicação na Agricultura

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. A capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo. Por outro lado, devido à sua alta capacidade na retenção de água, também é utilizada como condicionador de solo. A alta capacidade de troca catiônica faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e fungicidas.

3.7.2 Nos Detergentes

A clinoptilolita é adicionada em detergentes de lavanderia, visando amolecer a água através da troca catiônica. No entanto, uma das principais razões para o uso de zeólitas em detergentes, está relacionada à redução do uso de tripolifosfato de sódio.

3.7.3 No Tratamento de água e efluentes:

As zeólitas naturais são usadas no tratamento de efluentes, águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia. Nos Estados Unidos várias plantas industriais utilizam zeólita, reduzindo com isso a concentração de amônia nos efluentes de 15 ppm para 2 ppm. A zeólita pode ser regenerada com salmoura, e a amônia recuperada é usada na agricultura. Íons metálicos tóxicos, tais como de cádmio, chumbo, arsênio e outros, podem ser removidos com o uso de zeólitas.

3.7.4 Tratamento de licores radioativos:

As zeólitas clinoptilolita e chabazita têm sido usadas para a remoção de íons radioativos de césio (^{137}Cs) e estrôncio (^{90}Sr) provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos Estados Unidos, Alemanha, Ex-União Soviética, Canadá, França etc. Quando o trocador, no caso as zeólitas, atinge a saturação, elas são

substituídas e encapsuladas em depósitos de cimento. As zeólitas natural e sintética foram utilizadas na operação de limpeza de Three Mile Island, Pensilvânia. Bombeou-se a água radioativa através de colunas contendo a mistura das zeólitas e, dessa forma, removendo o céσιο e o estrôncio.

3.7.5 Dureza de água:

A água potável fornecida pelas distribuidoras de água normalmente é oriunda de barragens, lagos ou rios. Geralmente, a água captada pelas concessionárias passa por um primeiro processo de tratamento, que consiste nas etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração para a remoção dos sólidos em suspensão. A segunda etapa do tratamento da água, a desinfecção, pode ser feita por diferentes métodos e a sua função é remover microrganismos. Por interesse de saúde pública, as concessionárias adicionam dosagens adequadas do ânion fluoreto na água, com o objetivo de aumentar a resistência dos dentes em relação à cárie. Ao final do processo de tratamento da água, o seu valor de potencial de hidrogênio (pH) é corrigido para valores neutros. As concessionárias devem respeitar os padrões de potabilidade exigidos pela Portaria nº 2.914/2011, do Ministério da Saúde.

A dureza da água é uma propriedade referente à concentração de determinados cátions em solução, principalmente cálcio e magnésio. Podemos classificar a dureza da água em duas partes: dureza temporária, devido à presença de sais de carbonato e bicarbonato desses cátions, que são insolúveis após o aquecimento da amostra; dureza permanente, devido à presença de sais de cloretos, nitratos e outros que são solúveis mesmo após aquecimento. Outros cátions que se encontram associados a esses dois, por exemplo, ferro, alumínio, cobre e zinco, geralmente são mascarados ou precipitados antes da determinação da dureza da água (BACCAN, 2004).

A técnica mais usada para a determinação da dureza da água é a volumetria de complexação. Segundo Andrade (2010), usa-se soluções padronizadas de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como titulante, a amostra deve ser transferida para uma solução previamente tamponada em pH = 10,0 e com uma pequena quantidade do indicador negro de eriocromo T.

Os metais presentes na amostra formam um complexo violeta com o indicador e, à medida que o titulante EDTA é adicionado, os metais deixam de formar complexo

com o indicador para complexar como o EDTA. O ponto final é observado quando voltamos a ver a cor original do indicador, que é azulada.

Os cátions divalentes e trivalentes presentes nas águas duras formam sais insolúveis com as moléculas de sabão e detergentes, anulando a ação da molécula na formação das micelas, que são agregados tridimensionais de moléculas de sabão ou detergente, de modo que a parte apolar da molécula fica para dentro da micela e a parte polar da molécula fica para o lado de fora da micela, em contato com a água, que também é polar. São as micelas que removem as substâncias pouco solúveis na água (MÓL, 1995).

Esse fenômeno é conhecido na indústria, pois águas duras necessitam de um gasto maior de sabões ou detergentes. Esse fenômeno também é conhecido domesticamente, pois é visível o quanto um sabão ou detergente faz menos espuma em águas duras do que em águas com baixos níveis de dureza.

Este trabalho se propôs a desenvolver a zeolita LTA, e aplicar a sua eficácia no método de abrandamento capaz de determinar a dureza da água.

3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O fenômeno de difração de raios X por cristais resulta de um processo de espalhamento no qual os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem alteração no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tal dispersão somente quando certas condições geométricas são satisfeitas, o que pode ser expresso em qualquer uma de duas formas, a equação de *Bragg*, ou a de *Laue*. O padrão de difração resultante de um cristal, que compreende tanto as posições como as intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua rápida identificação, mas também para a elucidação completa de sua estrutura, permite conhecer o tipo de estrutura cristalina de materiais e estimar seu parâmetro de rede. Com estas informações podemos, consultando tabelas, estabelecer a composição química do cristal. (UNICAMP, 2023)

Esse detalhamento de amostra foi realizado no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná da cidade de Londrina.

4 METODOLOGIA

O procedimento de preparação da zeólita A, consistiu basicamente em duas etapas, Fabricação e Aplicação do produto.

Inicialmente foi preparado uma solução a 50% de Hidróxido de sódio, deixando em agitação por vinte minutos, até a completa solubilização do sólido. O resíduo industrial cedido pela empresa da região de Apucarana, foi cortado em pequenos pedaços, a peça utilizada tinha uma massa de 3,8260g. Adicionou-se a peça de alumínio na solução e deixou-se em imersão por 72 horas, até dissolver o sólido completamente, após o tempo, diluiu-se a solução em um balão volumétrico de 1000 ml.

Em um béquer pesou-se o reagente metasilicato de sódio, com concentração de Silício 0,141 mols, uma massa equivalente a 30,146g. Ao realizar a solução, diluiu-se em balão volumétrico de 1000ml.

Ao Misturar a solução de metasilicato de sódio e hidróxido de sódio, colocou-se no agitador magnético SL-91, sob aquecimento, durante 15 minutos, onde houve mudança na coloração da solução.

Separou-se dez Béqueres de plástico, contendo 150 ml de solução, onde obteve a formação do gel, e a separação das fases, como mostra a figura 4. Em tempos distintos as dez amostras foram filtradas em papel qualitativo faixa azul, filtro pregueado, lavado o sólido até o pH 10, secado na incubadora shaker com agitação orbital e aquecimento modelo SL-222, por 24 horas à temperatura de 60 °C.

Realizado o mesmo procedimento para os dez béqueres, levou-se as amostras para o Laboratório Multiusuário do campus UTFPR de Londrina, para a análise de caracterização de Difração de raio X.

O Labmult-LD tem como objetivo a prestação de serviços disponibilizando a sua infraestrutura de análise e apoio técnico qualificado de modo a contribuir e promover avanços nas pesquisas científicas e tecnológicas desenvolvidas, atendendo as demandas da comunidade interna e externa, pública e privada, com o uso compartilhado de seus espaços e equipamentos específicos, atuando isolada ou em colaboração com outras instituições. (UTFPR, 2022).

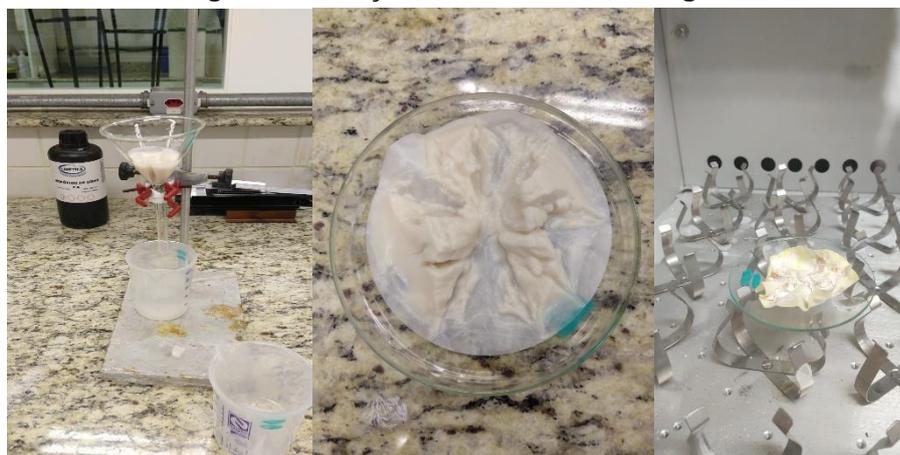
Ao realizar as análises de DRX, foi aplicado as zeólitas na remoção de água dura, onde encaminhamos para uma empresa realizar as análises.

Figura 3- Formação do gel

Fonte: Autoria própria (2022).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi possível a obtenção da zeólita do tipo A, utilizando o resíduo de alumínio, em diferentes tempos de cristalização e na metodologia descrita nesse trabalho. A seguir, tem as imagens do processo nas etapas finais, após retirada da solução o sobrenadante, e realizado a filtração simples, com papel filtro pregueado.

Figura 4- Filtração, sólido filtrado, secagem

Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 5- Material seco, caracterizado como Zeólita A



Fonte: Autoria própria (2022).

O efeito de tempo de síntese na natureza da formação da zeólita foi avaliado, como descrito anteriormente, abaixo a tabela ressalta a diferença de tempo na preparação dessas amostras e a massa final obtida na temperatura de 60°C. A nomenclatura das amostras foi dada de acordo o tempo (horas) de síntese variando de Zeo-24 a Zeo-1248.

Tabela 2: Tempo de preparação das amostras

Amostras	Tempo	T final	Massa f
Zeo-24	24 hrs	60 °C	3,1574g
Zeo-48	48 hrs	60 °C	3,1701g
Zeo-72	72 hrs	60 °C	3,0304g
Zeo-168	168 hrs	60 °C	3,0475g
Zeo-192	192 hrs	60 °C	3,9982g
Zeo-720	720 hrs	60 °C	3,3153g
Zeo-744	744 hrs	60 °C	3,3279g
Zeo-1008	1008 hrs	60 °C	3,2870g
Zeo-1032	1032 hrs	60 °C	3,3151g
Zeo-1248	1248 hrs	60 °C	3,0727g

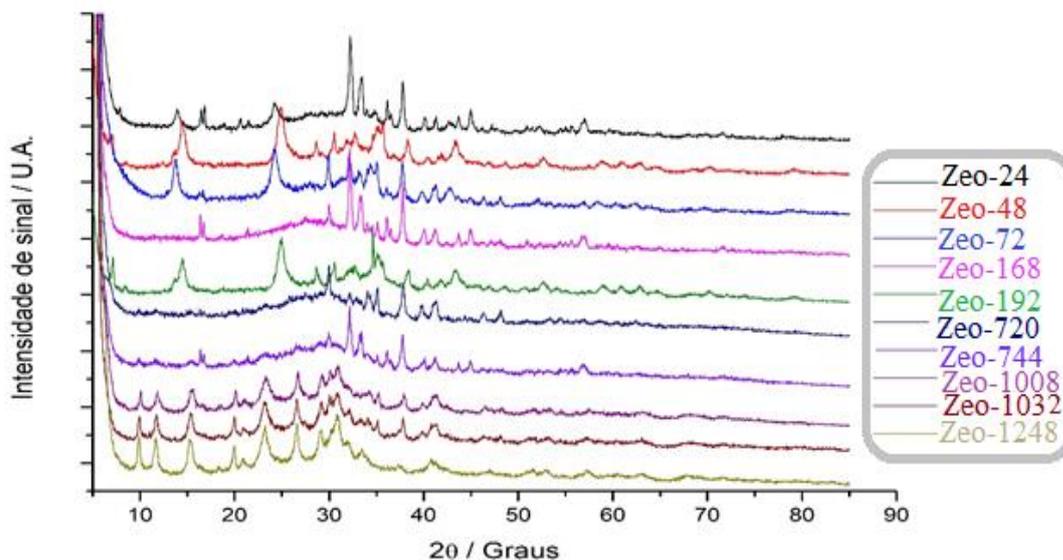
Fonte: Autoria Própria (2022).

Para a caracterização das amostras foi analisado os resultados do difratograma obtido, com a referência de zeólita A sintetizadas nas condições padrões, como mostra a figura 6 e figura 7.

O gráfico apresenta a relação de intervalo de varredura 2θ , versus intensidade/ (u.a). Havendo apenas variações nas intensidades dos picos. O padrão de difração

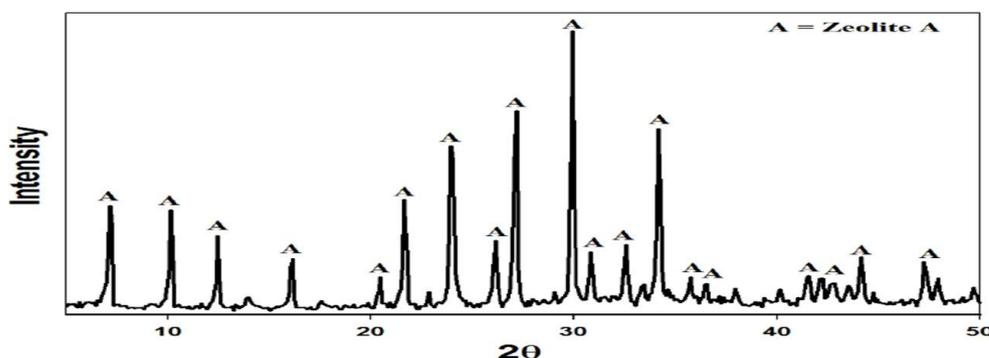
apresentado pelo material continua sendo zeólita A, mas com ausência de alguns picos e impurezas do material.

Figura 6: Gráfico da difração de raios x das amostras



Fonte: Aatoria Própria, 2023

Figura 7: Zeólita A condições padrões



Fonte: [Padrão de difração de pó XRD ilustrando o produto zeólita A obtido... | Download Diagrama Científico \(researchgate.net\)](#)

Ao observar as amostras individualmente, foi possível notar a quantidade de picos encontrados, a amostra Zeo-48 e Zeo-192 obtiveram uma semelhança de treze picos. Não foi caracterizado neste trabalho os elementos de impurezas encontrados nas amostras fabricadas.

Para uma maior veracidade do produto, foi aplicado as zeólitas no abrandamento de água, as amostras foram encaminhadas para uma empresa de Apucarana e efetuada a análise.

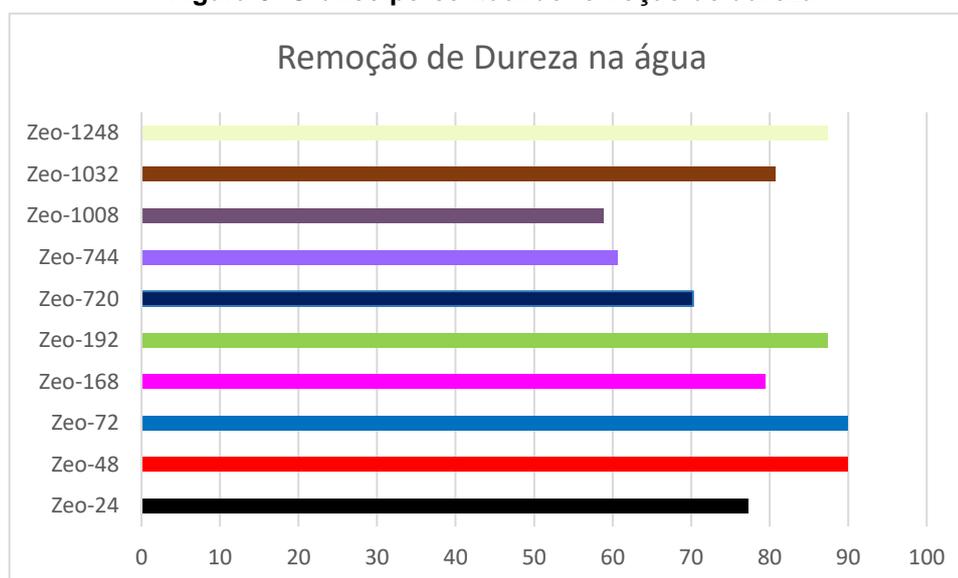
As análises de dureza para determinação de Cálcio e Magnésio foram realizadas pela metodologia de titulação com EDTA 0,01 mol de acordo com a referência. Abaixo, encontra-se os resultados obtidos em porcentagem de dureza removida da água.

Tabela 3: Titulação com EDTA para determinação de remoção de dureza

AMOSTRA	Dureza removida %
Zeo-24	77,22672065
Zeo-48	89,87854251
Zeo-72	89,87854251
Zeo-168	79,3956044
Zeo-192	87,34817814
Zeo-720	70,23809524
Zeo-744	60,66433566
Zeo-1008	58,79120879
Zeo-1032	80,76923077
Zeo-1248	87,34817814

Fonte: Autoria Própria (2022).

Figura 8- Gráfico percentual de remoção de dureza



Fonte: Autoria Própria, 2023.

O gráfico acima e a tabela, aborda as porcentagens da remoção de cálcio e magnésio presente na água, utilizando a zeólita LTA sintetizada.

Pode-se observar que as amostras sintetizadas entre 48 horas (Zeo-48) e 72 horas (Zeo-72) obtiveram um melhor desenvolvimento na remoção de dureza,

aproximadamente 90%. Vale ressaltar que para a indústria esse tempo seria mais viável, para a produtividade e maximização do tempo de produção e qualidade no abrandamento de água.

Analizamos também que após o tempo de 1032 horas, ou seja, 43 dias (Zeo-1032) o índice de remoção começou a ter uma taxa crescente novamente. Uma observação a ser feita para as amostras Zeo-744 e Zeo-1008, seria necessária uma duplicata para a veracidade dos valores, pois devido a pouca quantidade de material para análise não foi possível fazer uma duplicata na titulação.

No DRX das amostras Zeo-1008, Zeo-1032 e Zeo-1248, houve uma semelhança nos picos em relação ao drx da Zeolita padrão A, mas na aplicação de abrandamento de água não obteve tanto êxito em porcentagem de remoção da dureza em comparação a Zeo-48 e Zeo-72.

Acredita-se que a cristalização incompleta ou o tempo podem resultar em zeólitas A de baixa pureza ou com tamanhos de cristais menores, afetando suas propriedades de adsorção, troca iônica ou catalíticas.

Para uma maior veracidade desses dados, seria necessário submeter a novos testes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a realização do presente trabalho ficou evidente que foi possível a produção da zeólita do tipo A, partindo de um resíduo de alumínio, onde economicamente é um produto de baixo custo, visto que foi aproveitado um material que seria destinado ao descarte, gerando um valor sustentável.

Analisando o DRX da zeólita de síntese padrão com os DRXs das amostras sintetizadas, comprovou a caracterização do cristal.

Os testes de adsorção com zeólitas aplicadas às matrizes de dureza mostraram-se efetivos, uma vez que houve uma diminuição significativa da dureza total de todas as amostras e em especial amostra dois (Zeo-48) e três (Zeo-72), que apresentaram maior determinação na remoção de Magnésio e Cálcio na água, e tiveram diferentes tempos para a sintetização de cristalização.

Por fim, analisando os resultados obtidos com o da literatura, concluímos que conseguimos sintetizar um sólido de alto valor agregado, economicamente favorável em produção em larga escala.

REFERÊNCIAS

- CRUZ, Thiago Jackson Torres. **LTA zeolite vestindo cinzas leves de carvão resíduo**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- ARROYAVE-MANCO, Juan Camilo *et al.* **Zeolites LTA e FAU obtidos a partir de cinzas de mosca e sua aplicação na remoção de cromo**. *Dínamo*, v. 85, n. 204, p. 150-160, 2018.
- CORSO, C. *et al.* **Síntese de zeólitas linde tipo A (LTA) para adsorção seletiva de hidrocarbontos policíclicos aromáticos: XIX jornada em engenharia química**. 2014.
Disponível em: <http://www.peteq.feq.ufu.br/jorneq/anais2014/trabalhos/C4.pdf>. Acesso em 21 Nov. 2021.
- SANTOS*, T. A.; OLIVEIRA, R. M. P. B. **Preparação e caracterização de zeólitas Y a partir do caulim amazônico: 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica 5° Congresso Ibero americano de Cerâmica**. Natal, RN, Brasil, 2013.
Perfil da Indústria Brasileira do Disponível em: <http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/>. Acesso em: 21 nov.2021.
- CLARKE, C. **Zeolites: Take off for the Tuff Guys**; *Industrial Minerals*, p. 21-32. Feb. 1980.
- CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites**, Washington: Bureau of Mines, 1987. 21p. (Information Circular; 9140).
- JIEXIANG, G., SUREN, T. **The application of natural zeolite in China**, In: proceeding of the internacional congresso on Applied mineralogy; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993.
- SHEPPARD, R. A. **Zeolite in sedimentary rocks: Industrial Mineral and Rocks**. 4.ed. [New York]: AIME, 1975. p. 1257-1262.
- ABAL. **Alumínio e saúde**. Disponível em: <https://abal.org.br/sustentabilidade/aluminio-e-saude/>. Acesso em 20 set 2021.
- DIAS, Diogo Lopes. **"Alumínio"; Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/aluminio.htm>. Acesso em 20 set de 2021.
- CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. **Revista CEMPRE Review 2015**.
- AGUIAR, M. R. M. P. D., NOVAES, A. C., GUARINO, A. W. S. (2002). **Removal of heavy metals from wastewaters by aluminosilicate**. *Quimica Nova*, 25(6B), 1145-1154.
- HORN, Martha Beatriz. **Remoção de metais da drenagem ácida de minas por precipitação química e por troca iônica com zeólita NaP1**. 2015.
- LUZ, Adão Benvindo da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. 1994.

CONHEÇA A ZEÓLITA. Celta Brasil member of zeo, 2020. Disponível em: [Conheça a Zeólita – CELTA BRASIL](#). Acesso: 25 de novembro de 2022.

WHAT IS ZEOLITE? Agriculture green zeo co. Disponível em: [Zeólita Verde \(green-zeolit.com\)](#). Acesso em 25 de novembro de 2022.

Luz, Adão Benvindo da. "Zeólitas: propriedades e usos industriais." (1994).

PEREIRA, José Almir Rodrigues. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. **Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará. Pará, 2002.**

SILVA, Aurora. Determinação da dureza da água: **Universidade do Porto FEUP**, out/2014. Disponível em: [Microsoft Word - dureza da agua.docx \(up.pt\)](#)

PATERNIANI, J. E. S.; PINTO, J. M. Qualidade da água. 2001.

LAVEZZO, CÉSAR AUGUSTO LOTTI. AQUECIMENTO GLOBAL.

ZEOLITAS. Ufrgs. Disponível em: [Zeolitas.pdf \(ufrgs.br\)](#). Acesso em 02 de junho de 2023.

ANDRADE D. F.; CLEMENTE A. A.; HARCAR V.; MELO J. L. L. de; PEREIRA S. E. C.; SANTOS L H. M.; FERREIRA-LEITÃO, V. S. Comparação interlaboratorial para análise de dureza total e cloreto em água. *Química Nova*, n. 33 (8), 2010. p. 1789

BACCAN N.; ANDRADE J. C. de; GODINHO O. E. S.; BARONE J. S. *Química analítica quantitativa elementar*. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MÓL, G. S.; BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. Água dura em sabão mole. *Química Nova na Escola*, n. 2, 1995. p. 32-33

RIBEIRO, Jefferson S. et al. Abordagem dos temas Indústria 4.0 e sustentabilidade: contextualização baseada em fatos históricos e na cadeia produtiva do alumínio. **Futuro do Pretérito na Celebração do Ano Internacional das Ciências Básicas para o Desenvolvimento Sustentável da UNESCO: Reflexões a partir do Ensino de Química, Educação Química, Sustentabilidade e a Semana de Arte Moderna no Brasil, 2022.**

