



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALINE LOPES FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO ZEOLÍTICA EM SÍNTESES COM DIFERENTES
PROPORÇÕES DE SI/AL VIA PROCESSO HIDROTERMAL A PARTIR DE
CAULIM DURO (*FLINT*)**

BELÉM-PA

2023

ALINE LOPES FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO ZEOLÍTICA EM SÍNTESES COM DIFERENTES
PROPORÇÕES DE SI/AL VIA PROCESSO HIDROTHERMAL A PARTIR DE
CAULIM DURO (*FLINT*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia - ITEC, da Universidade Federal do Pará - UFPA, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientador: Dra. Alice dos Prazeres Pinheiro

BELÉM-PA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F383a Ferreira, Aline Lopes.
Avaliação da formação zeolítica em sínteses com diferentes proporções de Si/Al via processo hidrotermal a partir de caulim duro (flint) / Aline Lopes Ferreira. — 2023.
86 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Coorientação: Prof^a. Dra. Alice dos Prazeres Pinheiro
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Caulim duro. 2. Proporção de Si/Al. 3. Tempo Reacional. 4. Formação zeolítica. I. Título.

CDD 660

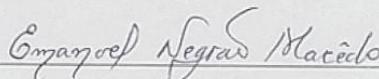
ALINE LOPES FERREIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO ZEOLÍTICA EM SÍNTESES COM
DIFERENTES PROPORÇÕES DE Si/AL VIA PROCESSO HIDROTHERMAL A
PARTIR DE CAULIM DURO (FLINT)**

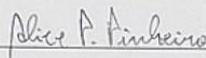
Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 23/02/2023

BANCA EXAMINADORA:



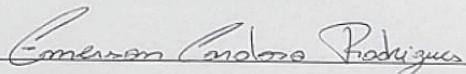
Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Orientador)



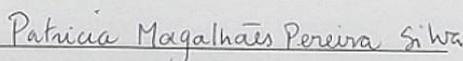
Dra. Alice dos Prazeres Pinheiro
(HYDRO/ALUNORTE – Coorientadora)



Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues
(FEQ/ITEC/UFPA - Membro)



Profa. Dra. Patrícia Magalhães Pereira Silva
(ISI – PA e PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Dedico este trabalho à Deus por todas as oportunidades maravilhosas que colocou em meu caminho, as minhas mães e heroínas Edith Ferreira e Kátia Lopes, e à Jerry Augusto pela força e amor que trouxe a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, Jesus e Nossa Senhora de Nazaré, por me guiarem dos dias mais difíceis até os mais alegres. A minha tia e mãe Edith Ferreira por todo carinho, amor e ensinamentos que me deu desde o dia que eu nasci.

Aos meus pais, Kátia Lopes e Aldomiro Ferreira por todos os esforços que fizeram e fazem por mim. A minha prima e irmã Alessandra Ferreira, pela inspiração intelectual que me deu desde pequena e os meus tios que me ajudaram em momentos difíceis: Socorro, Joel Leite, Antônio, Celeste e Maria Irene. Às minhas avós Maria e Deusa. Ao meu gato Amendoim, que ficou ao meu lado durante 19 anos.

Ao meu namorado Jerry, por ser companheiro em todos os momentos e decisões da minha vida. Aos senhores Jerry, Edilene e Hingredy dos Santos por todo o apoio e ajuda que me deram quando precisei.

Aos professores Emanuel Negrão e a Dr^a Alice Pinheiro pela orientação e apoio no que foram de grande importância para a finalização deste trabalho e aos membros da banca examinadora Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma, Prof. Dr. Emerson Cardoso Rodrigues e Prof^a. Dr^a. Patrícia Magalhães Pereira Silva, pelo conhecimento transmitido e ao professor Dr José Antônio da Silva Souza pelo apoio na realização do trabalho.

A Família Lamps (Alice, Deibson, Darllan, Carlos, Emerson e todos os outros), pela amizade, incentivo e inúmeras alegrias durante todos esses anos.

Aos meus grandes mentores Leonardo Castro, Morgana Quixabeira, Silene Vendrasco, Gabriel Solis, Gustavo Andrade e Bruno Solis pela confiança, apoio e por todas as vezes que se disponibilizaram a me ensinar.

Aos amigos de infância e de longa data: Debora Rodrigues, Luciana Moraes, Ruan Lopes, Halyme Antunes, Caio Almeida, Bruno Roberto, Ingrid Santos, Gustavo dos Reis, Cibele Lessa, Bruno Martins, Andrey Jacques, Lauro Guerreiro, Mateus Arrais, Homero e outros. Cada um de vocês influenciaram positivamente para o meu crescimento pessoal ao longo da minha vida.

A Legasys, pela oportunidade de entrar nessa montanha russa.

Agradeço o apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – Brasil (CAPES) e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Instituto de Tecnologia e Universidade Federal do Pará.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO ZEOLÍTICA EM SÍNTESES COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE SI/AL VIA PROCESSO HIDROTERMAL A PARTIR DE CAULIM DURO (*FLINT*)

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânicos

A síntese zeolítica é composta por diversos fatores reacionais, no qual ao se alterar uma condição, pode ocasionar na modificação significativa da tendência de intensidade dos cristais zeolíticos ou do tipo de zeólita formada. Nesse contexto, este trabalho tem o objetivo de explorar a mudança da proporção de Si/Al em diferentes períodos de tempo e analisar o produto formado. Inicialmente, foi realizada a caracterização do caulim duro através de análises de FRX, DRX, MEV, TG, DTG e DSC. Posteriormente, efetuou-se a calcinação do caulim duro a 650 °C por 2 horas, com finalidade de transformar o material de partida em metacaulinita facilitando a reestruturação em zeólita no meio reacional do processo hidrotérmal dinâmico. Ao todo, foram realizadas 7 sínteses hidrotermais com proporções de Si/Al diferentes, cada uma com duração de 6 horas. Em cada síntese foi retirada alíquotas de meia em meia hora sendo filtradas, cujo líquido foi utilizado para realização da titulação, enquanto o material particulado do período de 1, 2, 4 e 6 horas foram aplicados para a verificação no Difractograma de Raios X (DRX) e MEV. Em todos os produtos foram observadas as fases cristalinas referentes à zeólita A, sodalita e em alguns pontos de faujasita e cancrinita. Diante dos dados obtidos, verificou-se que todas as composições utilizadas tiveram resultados satisfatórios com formação de zeólita desde 1 hora de síntese, ou seja, curto período de tempo. Além disso, foi possível verificar de forma visível através da intensidade dos picos e surgimento ou desaparecimento de tipos zeolíticos, a interferência do tempo e da proporção de Si/Al no meio. Além do DRX, utilizou-se a análise por dendrograma com intuito de identificar agrupamentos, ou seja, quais produtos tiveram características semelhantes podendo analisar intervalos de melhor formação. O MEV foi realizado com o material de 1 hora, verificando morfologia característica de zeólita A e sodalita principalmente nas proporções de Si/Al=1 e 1,5. A concentração de NaOH no meio, verificada por meio da titulação, apresentou pouco consumo deste reagente ao longo da síntese. Dessa forma, concluiu-se que as condições reacionais aplicadas no caulim duro mostraram capacidade de formar zeólitas, possibilitando a verificação da formação.

Palavras-chave: Caulim duro, Proporção de Si/Al, Tempo Reacional e Formação zeolítica

ABSTRACT

EVALUATION OF ZEOLITE FORMATION IN SYNTHESSES WITH DIFFERENT SI/AL PROPORTIONS IN HYDROTHERMAL PROCESS FROM HARD KAOLIN (FLINT)

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Engineering of Inorganic processes

The zeolite synthesis is composed of several reactional factors, in which changing a condition can significantly modify the intensity trend of the zeolite crystals or even the type of zeolite formed. In this context, this work aims to explore the change in the Si/Al ratio in different time periods and analyze the formed product. Initially, the characterization of hard kaolin was carried out through FRX, DRX, MEV, TG, DTG and DSC analyses. Subsequently, the hard kaolin was calcined at 650 °C for 2 hours, with the aim of transforming the starting material into metakaolinite, facilitating the restructuring into zeolite in the reaction medium of the dynamic hydrothermal process. Altogether, 7 hydrothermal syntheses with different Si/Al ratios were carried out, each lasting 6 hours. In each synthesis, aliquots were removed every half hour and filtered, the liquid of which was used to carry out the titration, while the particulate material from the period of 1, 2, 4 and 6 hours was applied for verification in the X-Ray Diffractogram (DRX) and MEV. In all products, the crystalline phases referring to zeolite A, sodalite and in some points of faujasite and cancrinite were observed. In view of the data obtained, it was verified that all the compositions used had satisfactory results with zeolite formation from 1 hour of synthesis, that is, a short period of time. Furthermore, it was possible to verify in a visible way, through the intensity of the peaks and appearance or disappearance of zeolite types, the interference of time and the proportion of Si/Al in the medium. In addition to the XRD, the dendrogram analysis was used in order to identify clusters, that is, which products had similar characteristics, being able to analyze intervals of better formation. The MEV was carried out with the 1-hour material, verifying the characteristic morphology of zeolite A and sodalite, mainly in the proportions of Si/Al=1 and 1,5. The concentration of NaOH in the medium, verified by titration, showed little consumption of this reagent throughout the synthesis. However, it was concluded that the reaction conditions applied to the hard kaolin showed the capacity to form zeolites, allowing the verification of the formation.

Keywords: Hard Kaolin, Si/Al proportion, Reaction Time and Zeolitic Formation

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 – Representação da estrutura cristalina da caulinita.	17
Figura 3-2– Representação da célula unitária da caulinita.	18
Figura 3-3– Estratigrafia da jazida (PPSA). Diferenciação por granulometria e quantidade de quartzo.	20
Figura 3-4– Principais fontes de zeólitas no Brasil.	24
Figura 3-5–Imagem da unidade estrutural básica de zeólitas: (a) tetraedro SiO ₄ ; (b) tetraedro [AlO ₄] ⁻¹ ; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas de Al na estrutura.	25
Figura 3-6– Unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit - SBU).	26
Figura 3-7–Alguns poliedros presentes nas estruturas zeolíticas.	26
Figura 3-8– Representação de que a cavidade pode formar a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT).	27
Figura 3-9– Tabela de Características dos poros de algumas peneiras moleculares.	28
Figura 3-10– Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Linde Tipo A (LTA).	32
Figura 3-11– Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Sodalita.	33
Figura 4-1– Fluxograma do desenvolvimento da dissertação sendo as imagens a) Fase I e b) Fase II.	36
Figura 4-2– Caulim duro ferruginoso.	38
Figura 4-3– sistema de síntese dinâmica: 1- condensador; 2-manta aquecedora (Fisatom); 3- balão borossilicato; 4- agitador (Quimis); 5- sistema do termopar (Fisatom); 6- seringa (5 mL).	39
Figura 5-1– Difratoograma de raios X do caulim duro.	43
Figura 5-2– (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura relativas ao caulim duro.	46
Figura 5-3–Imagem da a) análise termogravimétrica (TG), b) termogravimétrica diferencial (DTG) e c) calorimétrica diferencial por varredura (DSC) do caulim duro.	47
Figura 5-4 – Imagem do Difratoograma de raios X da metacaulinita.	48
Figura 5-5– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 1, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	50
Figura 5-6– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 1,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	

.....	51
Figura 5-7– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 2, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	53
Figura 5-8– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 2,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	54
Figura 5-9– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 3, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	55
Figura 5-10– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 3,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	56
Figura 5-11– Imagem dos Difratoogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 4, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.	57
Figura 5-12– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma – Cluster 1 (cinza), Cluster 2 (vermelho), Cluster 3 (verde), Cluster 4 (azul).	59
Figura 5-13– Gráfico do tamanho dos cristalitos das zeólitas A e sodalita destacados na Tabela 5-4.	61
Figura 5-14– Imagem dos Difratoogramas de raios X das sínteses do período de 1 hora. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.	63
Figura 5-15– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 1 hora – Cluster 1 (azul).	63
Figura 5-16– Imagem dos Difratoogramas de raios X das sínteses do período de 2 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.	65
Figura 5-17– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 2 horas – Cluster 1 (azul) e Cluster 2 (verde).	65
Figura 5-18– Imagem dos Difratoogramas de raios X das sínteses do período de 4 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.	67
Figura 5-19– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 4 horas – Cluster 1 (azul), Cluster 2 (verde) e Cluster 3 (cinza).	67
Figura 5-20– Imagem dos Difratoogramas de raios X das sínteses do período de 6 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva	

proporção de Si/Al.....	69
Figura 5-21– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 6 horas – Cluster 1 (azul) e Cluster 2 (verde).	69
Figura 5-22– Imagem de MEV dos produtos zeolíticos das análises de 1 hora, das quais as letras (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g), são referentes às proporções de Si/Al = 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 e 4. Os círculos amarelos e vermelhos indicam, respectivamente, zeólita A.....	71
Figura 5-23– Gráfico do comportamento da concentração de NaOH no meio reacional ao longo da síntese.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1– Comparação de dados de calcinação de materiais caulíníticos utilizados em trabalhos científicos.	22
Tabela 3-2– Comparativo de sínteses hidrotermais em meio dinâmico.	30
Tabela 3-3– Tipo de zeólita e sua proporção de formação.	34
Tabela 4-1 – Dados experimentais das sínteses.	39
Tabela 5-1– Fichas PDF utilizadas para identificação das estruturas cristalinas do caulim e metacaulinita.	42
Tabela 5-2– Composição química do caulim duro (CD) em comparação com valor teórico. .	44
Tabela 5-3– Fichas PDF utilizadas para identificação das estruturas cristalinas nos produtos das sínteses.	48
Tabela 5-4 -Tamanho do cristalito pela Equação de Scherrer.	60

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1	CAULIM.....	17
3.1.1	CAULIM AMAZÔNICO.....	19
3.1.2	CAULIM DURO	20
3.2	METACAULIM	21
3.3	ZEÓLITAS	22
3.3.1	ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO	24
3.3.2	PROCESSO DE SÍNTESE DE MATERIAL ZEOLÍTICO	28
3.3.3	ZEÓLITA A	31
3.3.4	ZEÓLITA SODALITA.....	32
3.4	FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ZEÓLITAS.....	33
3.5	TITULAÇÃO	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1	MATERIAIS.....	37
4.2	MÉTODOS	38
4.2.1	SÍNTESE DE MATERIAL ZEOLÍTICO	38
4.2.2	TITULAÇÃO DA SOLUÇÃO DA SÍNTESE	40
4.2.3	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) PARA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	40
4.2.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG), TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA (DSC).....	41
4.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) PARA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA.....	41
4.2.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-FEG).....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM DURO (CD).....	42
5.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CAULIM DURO	42
5.1.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) DO CAULIM DURO.....	43

5.1.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO CAULIM DURO.....	45
5.1.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG), TERMOGRAVIMÉTRICA DIFERENCIAL (DTG) E CALORIMETRIA DIFERENCIAL POR VARREDURA (DSC).....	46
5.2	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA METACAULINITA.....	47
5.3	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES ZEOLÍTICAS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE Si/Al.....	48
5.4	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES ZEOLÍTICAS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE Si/Al (ANÁLISE POR TEMPO DE SÍNTESE).....	61
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS PRODUTOS DAS SÍNTESES NO PERÍODO DE 1 H.....	70
5.6	RESULTADOS DA TITULAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS DURANTE A SÍNTESES.	71
6	CONCLUSÃO.....	75
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A zeólita também é denominada como peneira molecular por apresentar estrutura porosa e uma eficácia em conceitos de seletividade. Ela tem seu crescente sucesso pelas aplicações em variados processos, como os de adsorção, catálise e troca iônica. Além de ser uma tecnologia limpa e geralmente econômica (CORIOLANO *et al*, 2015). As aplicações das zeólitas são relacionadas às suas características decorrentes do (1) alto grau de hidratação, (2) baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); (3) alta estabilidade da estrutura cristalina e (4) presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (MORAES, 2014).

O argilomineral caulinita é uma das matérias primas de grande destaque na produção de zeólitas. Isso ocorre tanto pelo caulim ser uma rocha composta essencialmente por caulinita, no caso, ser formado por silicato de alumínio hidratado ($Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$), semelhante a estrutura de zeólitas de aluminossilicatos ($Mx/n [(AlO_2)_x(SiO_2)_y]wH_2O$) (BARROS, 2018; MELO, 2019; SANTOS, 1989), quanto pelas suas reservas mundiais abundantes e produção mundial de 36,6 milhões de toneladas (Mt) em 2017, com o Brasil ocupando a 8ª posição no *ranking* dos maiores produtores mundiais com 1,77 Mt de caulim beneficiado, dos quais 90,6 % estão representados pelo estado do Pará com 1,6 Mt (ANM, 2018). De acordo com o IBRAM (2020), o caulim ocupa a 7ª posição entre os minerais estratégicos para a balança comercial brasileira, sendo que em 2019, o Brasil exportou cerca de 1,4 Mt de caulim.

O caulim macio (*Soft Kaolin*) é uma das quatro camadas encontradas no perfil litológico dos depósitos explorados nas minas de caulim, sendo esta a camada mais importante economicamente por apresentarem diversas aplicações, como matéria-prima para indústria de cerâmica branca, tintas e recobrimento e enchimento de papel. A extração do caulim *soft* acaba proporcionando a retirada de várias camadas de solo compostas por sílica, mica e caulinita. Essas camadas por apresentarem impurezas como: ferro e titânio, não são utilizadas nas indústrias supracitadas, devido ao beneficiamento apresentar um custo oneroso à produção, como no caso da camada de caulim duro (CARNEIRO *et al*, 2003; SANTOS, 2021).

O caulim duro (*flint*) pode ser destacado como um rejeito de mina/lavra, cuja disposição é na forma de pilhas de estéreis em locais com estruturas construídas nas áreas adjacentes à cava da mina. Isto gera pontos negativos como a ocupação de um espaço significativo e recursos econômicos para manter estabilidade das pilhas até a retirada de todo o caulim *soft*. Após a retirada deste os rejeitos são realocados na própria mina (SILVA, 2014; PINHEIRO. D, 2021).

De acordo com a Lei N° 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, o termo rejeito é definido como resíduos sólidos que ao se ter esgotado todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentam outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada. Dessa forma, visto que o presente trabalho busca a utilização do caulim duro, este pode ser intitulado como resíduo, dado que a lei supracitada apresenta resíduo sólido como material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade que ainda apresenta possibilidades de tratamento e recuperação. Logo, em virtude da ampla quantidade do caulim duro sem um aproveitamento específico e por possuir estrutura semelhante à da zeólita, este se torna um material propício para estudos que buscam uma matéria prima adequada para síntese de Zeólita.

A obtenção de zeólita a partir de caulim é presente em diversos estudos no Brasil, podendo citar Andrades (2018), Farias *et al.*, (2020), Lima (2022), Pinheiro. D (2021) e Souza *et al* (2020) sendo possível verificar a formação de diferentes zeólitas, comportamentos químicos e morfológicos, a proporção entre componentes da estrutura da zeólita, como Si, Al e NaOH e fatores de grande influência, podendo destacar o tempo, temperatura e a agitação.

De acordo com Luz (1995), os processos de produção de zeólitas de aluminossilicatos utilizados comercialmente são descritos como dois, sendo eles o hidrogel e o hidrotermal. Este último será utilizado no trabalho e consiste na desestruturação do caulim através da calcinação, transformando-o em um material amorfo conhecido como metacaulim. Esse material é convertido em zeólitas ao ser posto em reação com uma solução de hidróxido de metal alcalino (sódio) a uma determinada temperatura (PENG *et al.*, 2021). Desta forma, o meio reacional e condições ambientais do meio governará a formação do tipo de material.

Nesse contexto, esta dissertação visa contribuir na utilização do caulim duro ativado termicamente, como fonte de silício e alumínio na síntese zeolítica e uma alternativa para aplicação deste material de partida, analisando a formação de cristais zeolíticos ao longo do tempo e em diferentes proporções de Si/Al, destacando a melhor configuração do meio reacional hidrotermal, através das técnicas para a identificação dos minerais que serão um direcionamento ao apresentar os tipos e estruturas formados, podendo através deste ponto orientar o uso mais apropriado do produto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em sintetizar produto zeolítico a partir do resíduo de caulim (caulim duro) em síntese hidrotermal dinâmica avaliando diferentes razões de Si/Al, verificar o tipo de zeólita formada e a tendência de intensidade dos cristais zeolíticos ao longo do tempo em condições pré-definidas do meio reacional e, dessa forma, avançar na compreensão do método de produção zeolítica.

2.2 Objetivos Específicos

- Efetuar a verificação da formação mineralógica do resíduo, resíduo tratado termicamente e produtos das sínteses;
- Sintetizar zeólitas a partir da metacaulinita;
- Avaliar parâmetros reacionais como a mudança do tempo e a modificação de Si/Al na formação de zeólitas, verificando a melhor proporção em determinado tempo;
- Verificar o consumo de NaOH no meio reacional;

3 REVISÃO DA LITERATURA

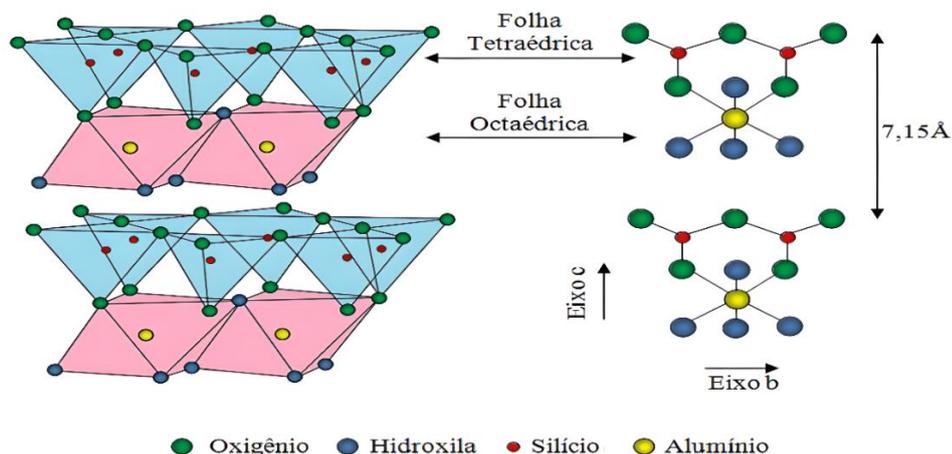
3.1 Caulim

O caulim é uma rocha formada por grupos de silicatos hidratados de alumínio originados pela decomposição de feldspatos de potássio, granito e silicatos de alumínio. Os tipos de minerais de seu grupo incluem caulinita, haloisita, dickita e nacrita. Entre os minerais citados anteriormente, a caulinita, cuja a composição teórica percentual é expressa em termos de óxidos de SiO_2 – 46,54%; Al_2O_3 – 39,50%; H_2O – 13,96%, é a estrutura caulinítica mais comum, indicada pela fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, cuja a cela unitária tem a fórmula $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. A caulinita possui uma estrutura (T:O) com proporção 1:1, ou seja, com formação de folhas superpostas tetraédricas (T) compostas por SiO_4 , e folhas octaédricas (O) compostas por $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (BRIGATTI *et al.*, 2011; BARBOSA, 2019; MELO, 2019).

A formação de folha é conhecida como estrutura lamelar ou em camadas, é característica dos argilominerais, no qual as folhas tetraédricas são principalmente de Si^{4+} e ocasionalmente, Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} e os grupos de folhas octaédricas são, principalmente, de Al^{3+} e eventualmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , com certo grau de substituição isomórfica (GOMES, 1986; ALVES, 2013, PINHEIRO, 2016).

A Figura 3-1 apresenta a estrutura cristalina da caulinita, no qual é possível observar a camada de silicato (Si_2O_5) ligadas a camadas de óxido/hidróxido de alumínio ($\text{Al}_2(\text{OH})_4$), denominadas de camadas de gibsita. As camadas de silicato e gibsita são firmemente ligadas, com ligações fracas existentes somente nas camadas pares, adjacentes. Essas ligações fracas causam a clivagem e a baixa dureza deste mineral (BECKER, 2014).

Figura 3-1 – Representação da estrutura cristalina da caulinita.

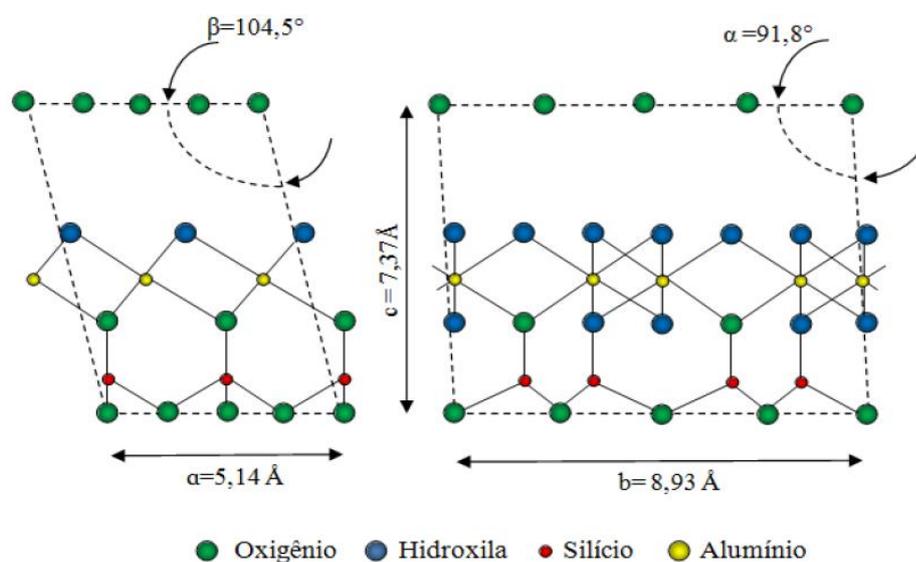


Fonte: Rocha Junior (2015), adaptado de Santos (1989).

Na Figura 3-2 é possível verificar a interligação cristalográfica triclinica (três ângulos desiguais) da cela unitária ao longo do eixo a e b , no qual mostram os empilhamentos das camadas tetraédricas e octaédricas na direção do eixo c . As camadas adjacentes são interligadas por oxigênio e hidrogênio (em grupos hidroxilas – OH) em planos atômicos justapostos. (COELHO, 2016; SANTOS, 1989).

No caso da caulinita há dois tipos principais de clivagem, a primeira sendo paralela ao plano basal (placas), na qual a distância interplanar basal é referente a distância vertical entre as camadas basais indicada por $(d_{001}) = 7,15 \text{ \AA}$, enquanto a segunda é paralela às ligações que proporcionam o arranjo hexagonal dos tetraedros e octaedros (perfil hexagonal). A caulinita com ordem no eixo b é do tipo “bem cristalizada”, isto é, há uma ordem no eixo b fazendo com que os ângulos proporcionem empilhamentos regulares ao longo deste eixo, entretanto, com um deslocamento ao longo do eixo a . Micrografias eletrônicas de caulinita bem cristalizada mostram que está é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal. Em caulins sedimentares e argilas refratárias é possível ter caulinita com estrutura apresentando um deslocamento das camadas paralelamente ao eixo b , ou caulinita “mal cristalizada”. Nas partículas deste tipo de caulinita, o perfil hexagonal geralmente é menos evidente, no entanto, podem possuir placas menores e mais finas, com maior tendência à clivagem basal; por vezes, as placas são tão finas que tendem a ter um arredondamento nas bordas (SANTOS, 1989; ROCHA JUNIOR, 2015; PINHEIRO, A. 2021).

Figura 3-2– Representação da célula unitária da caulinita.



Fonte: Rocha Junior (2015), adaptado de Santos (1989).

3.1.1 Caulim Amazônico

O caulim ocorre em dois tipos e depósitos com base em sua gênese e ocorrência geológica, denominados de primários e secundários. Os caulins primários se originam pela ação do intemperismo e zonas de alterações hidrotermais em rochas ricas em alumínio e feldspatos, como granitos, riólitos e micas, em particular a muscovita (BARBOSA, 2019; EKOSSE, 2010). Nesse caso, devido ao fato de localizar-se no próprio ponto de formação, pode-se encontrar feldspatos parcialmente decompostos e rochas inalteradas dificultando a obtenção de caulim puro (NORTON, 1975; SENA 2013). Já o caulim sedimentar ou secundário é o caulim transportado alojado em sedimentos siliciclásticos, e tem como origem a lavagem de massas rochosas pela ação da água, basicamente é formado por erosão, transporte e deposição de caulinitas; dessa forma, localizam-se em regiões afastadas do ponto de formação, o que resulta em um caulim com maior pureza. (CRISCUOLO, 2008; PINHEIRO, 2016; PRUETT, 2016).

Os depósitos de caulim da Amazônia são, em grande maioria, do tipo sedimentar, caracterizando-se pela sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais residuais em sua composição. As três principais minas de caulim da Amazônia estão localizadas nas proximidades do Rio Jari, Amapá, sendo atualmente explorada pela empresa Caulim da Amazônia S.A., (CADAM) e na região do Rio Capim, nordeste do estado do Pará, com o processo de beneficiamento realizado pelas empresas Imerys Rio Capim Caulim S.A., (IRCC) e Pará Pigmentos S.A., (PPSA) (SANTOS *et al.*, 2013).

A Figura 3-3 representa a estratigrafia do depósito explorado na mina PPSA, que se divide em quatro litologias, sendo elas: caulim duro, caulim intermediário, caulim macio e caulim laterítico. Para a obtenção do caulim de elevada pureza e alvura (macio), ocorre a retirada de várias camadas do solo como o laterítico e o caulim duro. A diferenciação entre as camadas está em critérios como a granulometria e a quantidade de impurezas, à medida que aumenta a profundidade do perfil geológico, há um acréscimo no valor da alvura do caulim, os teores de TiO_2 e Fe_2O_3 (impurezas próprias do mineral da região) diminuem, a granulometria fica mais grosseira e o percentual de quartzo aumenta (TEIXEIRA, 2015).

O caulim beneficiado desta região é direcionado principalmente para a aplicação na indústria do papel, tanto como agente de enchimento (*filler*), como agente de cobertura (*coating*) e na utilização em pastas cerâmicas. Outras aplicações em menor escala também são realizadas como na fabricação de materiais refratários, plásticos, borracha, produtos farmacêuticos, catalisadores, entre outros (HILDEBRANDO, 2012; LIMA, 2021).

Figura 3-3– Estratigrafia da jazida (PPSA). Diferenciação por granulometria e quantidade de quartzo.



Fonte: Teixeira (2015).

Para determinadas indústrias como a do papel, o caulim beneficiado tem a necessidade de atender algumas especificações: para carga (*filler*) a caulinita deve ser superior a 90% (m/m), impurezas do tipo Fe_2O_3 e $\text{TiO}_2 \leq 1\%$, baixo teor de quartzo (entre 1 e 2%), alvura $> 80\%$ e tamanho das partículas com 50 a 70 % superior a $2 \mu\text{m}$, por outro lado para cobertura (*coating*) a caulinita entre 90 e 100 %, teor de impurezas do tipo Fe_2O_3 entre 0,5 e 1,8 % e do tipo TiO_2 entre 0,4 e 1,6 %, ausência de quartzo, alvura $> 85\%$ e tamanho das partículas de 80 a 100 % inferiores a $2 \mu\text{m}$ (PINHEIRO, D. 2021).

3.1.2 Caulim Duro

O caulim duro, também chamado de *flint*, é uma camada com elevada coesão das partículas e de granulometria fina. É considerada como estéril do ponto de vista para aplicação na indústria do papel, pois o seu alto teor de óxidos de titânio e ferro, interferem na alvura dando coloração branca avermelhada e até mesmo amarelada, sendo necessário um gasto maior no beneficiamento, envolvendo maior quantidade de reagentes e tempo na agitação. Por esse motivo, a camada de caulim duro é removida para a extração do caulim economicamente viável e posteriormente, é realocado na própria mina (SILVA, 2014).

De acordo com Carneiro *et al.*, (2003) e Rocha Junior *et al.*, (2015), a presença de Fe_2O_3 e TiO_2 estão relacionados a dois fatores. O primeiro é na presença de minerais acessórios, como hematita (Fe_2O_3) e anatásio (TiO_2), e o segundo, se trata da substituição isomórfica do Al em ambos os casos.

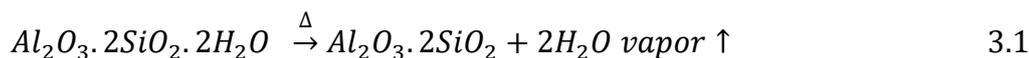
Apesar das características indesejadas do caulim duro para o processo químico, há tentativas para empregá-lo, uma vez que há uma grande quantidade extraída do solo. Esse material estéril pode ser utilizado na indústria de cimento e também ser misturado com o caulim macio. O caulim *flint* da mina da região do Jari (Amapá) já ocorre à lavra para utilização na cadeia de beneficiamento do caulim, porém o mesmo não ocorre com o caulim da região do Capim (PINHEIRO, D. 2021; XAVIER & DA COSTA, 2019).

Em relação às zeólitas, o caulim duro da mesma forma que o caulim macio, é composto em sua maior parte por caulinita. A caulinita tem uma estrutura semelhante à das zeólitas, com diferença apenas por conter um acréscimo de cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. No caso de produção de zeólitas, o caulim duro tem um fator que se sobressai referente ao caulim macio, que é a maior quantidade de óxidos de ferro, tanto em minerais associados como a hematita, quanto por substituição isomórfica do Al^{+3} pelo $Fe^{+3,+2}$ na caulinita. A substituição ocasiona um baixo grau de ordem estrutural, facilitando a quebra da molécula da caulinita e a reconstituição da molécula em zeólitas (CARNEIRO *et al.*, 2003; PINHEIRO, 2016; SANTOS *et al.*, 2013). Dessa forma, a produção de zeólitas pode ser uma forma viável para a utilização do caulim duro, um material estéril, em um produto com valor agregado.

3.2 Metacaulim

O metacaulim é produzido através do tratamento térmico do caulim, que contém, principalmente a caulinita em sua composição (40- 70%) e outros minerais em menores porcentagens como, por exemplo, o quartzo e a moscovita. Para a obtenção do metacaulim, o caulim é calcinado em temperaturas entre 650 – 950 °C, que pode levar à uma perda de massa de até 14% devido à desidroxilação (Equação 3.1). O processo de calcinação rompe as estruturas do caulim como as camadas de sílica e alumina resultando em grupos de menores ordens e desordenados. Desta desidroxilação e desordem é que se obtém, então, o metacaulim (material amorfo) (JOHNSON; ARSHAD 2014; ISTUQUE, 2017; RASHAD, 2013).

No trabalho de Rodrigues (2019) é destacado que o processo de desidroxilação da caulinita é gerada a partir de uma reação endotérmica. Normalmente, é observado que a desidratação com a remoção de água livre ocorre na faixa de 20 °C a 200 °C e a desidroxilação, que é o fenômeno chave na transformação, geralmente de 400 °C a 650 °C (MEDDAH, 2017 *apud* BARBOSA 2019), intervalo de temperatura semelhante as indicadas por Brindley e Nakahira (1959), que destacam temperaturas próximas a 500°C para a caulinita se decompor em sílica e alumina livre e água.



Como pode-se observar na Equação 3.1, devido à ativação térmica do caulim pela calcinação, ocorre a remoção de grupos estruturais OH da caulinita, surgindo a metacaulinita. Na fase metacaulinita, a folha tetraédrica de átomos de silício persiste, porém de forma distorcida, enquanto que a folha octaédrica de átomos de alumínio é amplamente alterada, devido a mudança durante esta etapa, na qual os átomos de alumínio hexacoordenado alcançam uma formação de penta e/ou tetracoordenação, ampliando assim, a reatividade do metacaulim, atingindo valores máximos quando o teor de alumínio hexacoordenado for mínimo (HILDEBRANDO *et al.*, 2012; LAMBERT *et al.*, 1989), ou seja, com a modificação do caulim para metacaulim, o silício e o alumínio ficam mais livres, fazendo desta forma com que a fase metacaulinita, de natureza amorfa, mostra-se altamente reativa, tornando-a adequada para determinados usos, como para a síntese de diversas zeólitas (BRECK, 1973; CHANDRASEKHAR *et al.*, 1999; HELLER-KALLAI *et al.*, 2007; HILDEBRANDO *et al.*, 2012) e até mesmo produção de geopolímeros, como foi visto no trabalho de Cassel (2018). A Tabela 3-1 apresenta referências de trabalhos com dados de calcinação para formação da metacaulinita.

Tabela 3-1– Comparação de dados de calcinação de materiais cauliniticos utilizados em trabalhos científicos.

Referências	Material	Temperatura (C°)	Horas (h)
Cassel (2018)	Caulim	750	1
Moraes (2014)	Resíduo de caulim	600	2
Farias <i>et al.</i> , (2020)	Caulim de enchimento	600	2
Andrades (2018)	Caulim	700	3
Rodrigues <i>et al.</i> , (2021)	Caulim	600	2

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Zeólitas

As zeólitas são encontradas naturalmente na crosta terrestre, porém podem ser sintetizadas sob certas condições (BRECK, 1974; SENA, 2013). As denominadas naturais são formadas a partir de ocorrências hidrotermais, ou alteração de vidros vulcânicos (LUZ, 1995; SENA, 2013). Historicamente, a descoberta das zeólitas ocorreu em 1756 pelo Barão Cronstedt. Contudo, a constatação das características de adsorção destas aconteceu em 1926, devido a

certificação da presença de poros de cerca de 5 Å de diâmetro, capazes de selecionar moléculas, excluindo as maiores, nomeando as zeólitas de “Peneiras moleculares” (BRAGA E MORGAN, 2007; FARIAS, 2016).

O mineralogista Baron Cönstedt ou Cronstedt denominou esses materiais de zeólitas, pelo fato de liberar vapor d’água quando suavemente aquecidos, com isso houve a junção das palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), que significa pedra que ferve, reconhecendo esses materiais como uma nova classe que consiste em aluminossilicatos hidratados. As reações que originam as zeólitas naturais são lentas, pois a cristalização é controlada pela dissolução de matrizes rochosas em soluções salinas ou alcalinas a elevadas temperaturas, que leva a milhares de anos para ocorrer essas alterações geológicas (LIMA, 2021; MASCARENHAS *et al.*, 2001; VAN BEKKUM *et al.*, 1991).

Além da ocasião natural das zeólitas, elas podem ser sintetizadas, produzidas por géis de aluminossilicatos (espécies dissolvidas de fonte de sílica e de alumínio), numa solução em meio alcalino, com rigoroso controle de composição, temperatura, e até mesmo pressão (LUZ, 1995; SENA, 2013). As zeólitas sintéticas são mais usadas comercialmente que as de origem natural. Isso ocorre por sua pureza cristalina, uniformidade no tamanho de partículas e produção de determinado tipo de zeólitas dependendo do interesse (FAUSTINO, 2010; THOMPSON, 1998).

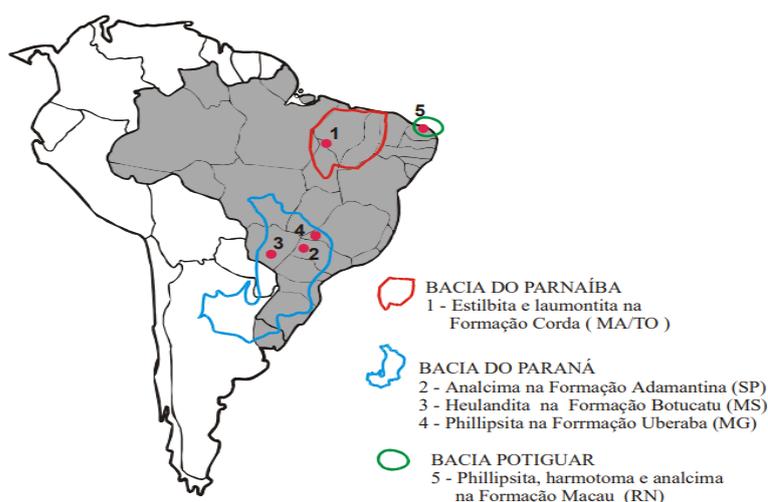
Breck (1974), refere-se ao material nomeado de zeólitas, como uma estrutura cristalina de aluminossilicatos hidratados com elementos do grupo I e II da tabela periódica, em particular, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio e cário. Sua estrutura está baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 unidos pelos vértices por oxigênio. Todavia, o desenvolvimento no campo de síntese de materiais e a descoberta de novos minerais na natureza trouxeram uma problemática na definição de zeólita, pois, há materiais que apresentam características semelhantes as zeólitas como: ferrocianetos e resinas orgânicas, apesar de não apresentarem oxigênio, alumínio e silício em sua estrutura.

Em 1997 surgiu uma nova definição para caracterizar a zeólitas, formulada pelo subcomitê de zeólitas da IMA (*Internacional Mineralogical Association*), que considera como zeólita, toda substância cristalina com estrutura caracterizada por uma “armação/arcabouço” de tetraedros interligados, cada uma consistindo em quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion, sendo que esta “armação” apresenta cavidades abertas na forma de canais e cavidades, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions externos a “armação”, que são de forma geral trocáveis. A formação das zeólitas geralmente são de alumínio e silício, porém, diferentes

tipos de zeólitas já foram identificados levando em consideração outros quesitos, além da proporção Si/Al (MEDEIROS, *et al.*, 2017).

No Brasil, há registro de jazidas naturais de zeólitas em algumas regiões, como a Bacia do Parnaíba (MA/TO), Bacia do Paraná (SP/MS e MG) e na Potiguar (RN) (RODRIGUES, 2017) (Figura 3-4). Todavia, a indústria conduz seus investimentos à produção de zeólitas sintéticas, no qual pode-se destacar três razões principais: I- às zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; II- a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e ainda no mesmo depósito há variação de composição de zeólitas e III- a indústria ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitas sintéticas para obtenção de catalisadores que sejam e específicos aos seus interesses (BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 3-4– Principais fontes de zeólitas no Brasil.



Fonte: Rodrigues (2017) retirado de Luz (1994).

3.3.1 Estrutura e classificação

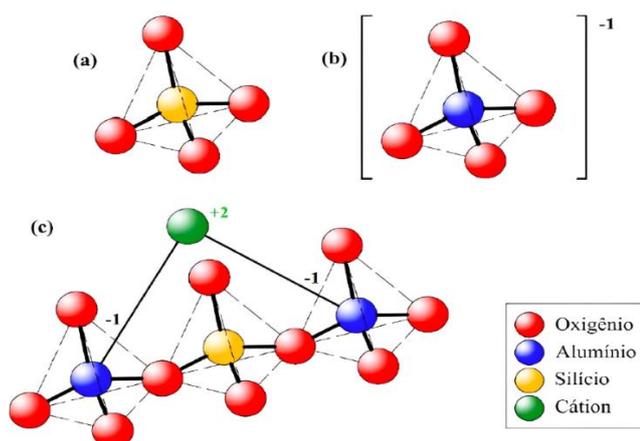
As zeólitas fazem parte da família das peneiras moleculares que são materiais sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria (TEKETEL *et al.*, 2014). Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (sigla do inglês), os materiais se classificam em microporosos (poros com abertura ≤ 2 nm) (SANTOS, 2014). Estes materiais apresentam estrutura cristalina ordenada formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 onde T pode ser elementos como silício, alumínio, e outros que estão unidos por átomos de oxigênio que formam as unidades básicas de construção chamadas UBC ou unidades primárias de construção (PINHEIRO, D. 2021).

A Equação 3.2 apresenta a fórmula geral das zeólitas, em que M é o cátion intercambiável de valência n que neutraliza as cargas negativas da estrutura do aluminossilicato. Somando-se x e y tem-se o número de tetraedros por célula unitária. E w é a quantidade, em mol, de moléculas de água presente nas cavidades da zeólita (BARROS, 2018; LIMA, 2021).



A Figura 3-5, demonstra um exemplo da estrutura básica das zeólitas ou UBC, sendo possível observar que tanto o átomo de Si quanto o de Al, se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos (poros e cavidades), esses espaços proporcionam as inúmeras propriedades especiais das zeólitas, como no caso da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros que explica a carga negativa da estrutura, e gera uma alta capacidade de troca iônica quando os poros e canais permitem acesso dos cátions de compensação. Essa característica estrutural das zeólitas, proporciona uma ampla faixa de aplicações industriais como material para troca iônica, adsorvente, catalisador, entre outras, todas baseadas em sua seletividade eletrônica (BRECK, 1974; UMAÑA, 2002; ROCHA JUNIOR *et al.*, 2014; SOUSA *et al.*, 2020).

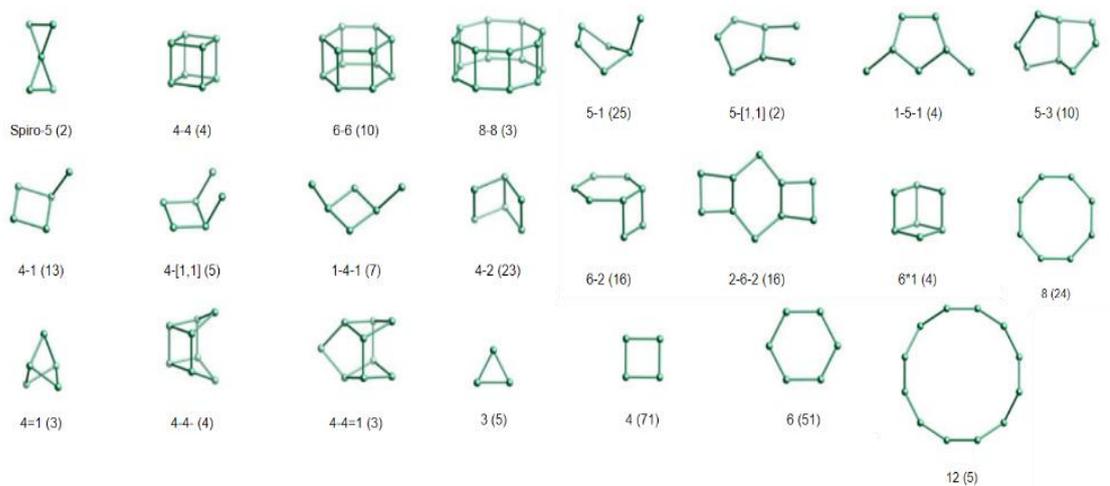
Figura 3-5–Imagem da unidade estrutural básica de zeólitas: (a) tetraedro SiO_4 ; (b) tetraedro $[AlO_4]^{-1}$; (c) tetraedros de Al e Si alternados em cadeia, com um cátion bivalente para balancear as cargas de Al na estrutura.



Fonte: Sena (2013) adaptado de Luz (1995).

As unidades de construção secundária (Secondary Building Unit-SBU) (Figura 3-6), contém até 16T - átomos, havendo a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) (BARROS, 2018; LUZ, 1994).

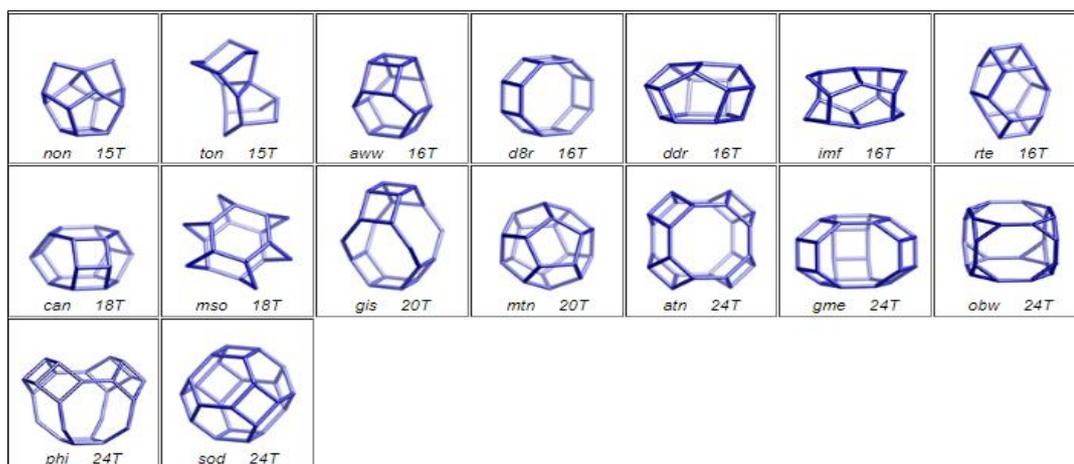
Figura 3-6– Unidades secundárias de construção (Secondary Building Unit - SBU).



Fonte: IZA (2021).

A estrutura da zeólita é formada pelo conjunto dos anéis simples ou duplos (SBU's), fazendo com que estes materiais apresentem variados tipos de configuração estrutural, como canais e cavidades intermoleculares de dimensões moleculares variadas, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de águas ou outros elementos. Nesse caso, a combinação das SUB's permite a construção de unidades terciárias mais complexas, explicado assim porque em muitos casos uma estrutura zeolítica pode ser descrita através das unidades poliédricas (Figura 3-7) (COELHO, 2016; FARIAS, 2016).

Figura 3-7–Alguns poliedros presentes nas estruturas zeolíticas.

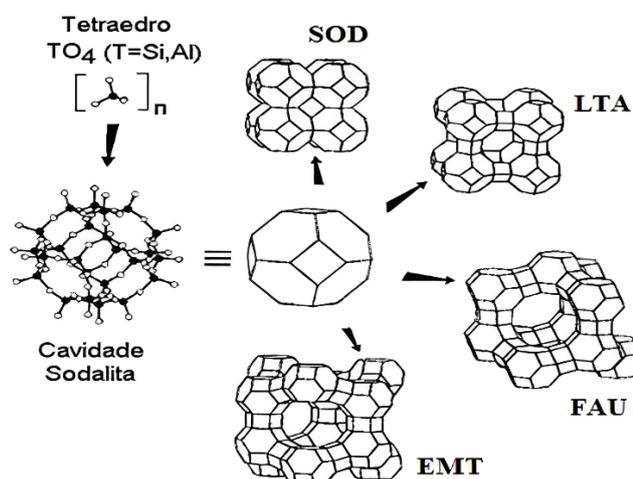


Fonte: IZA (2021).

Qualquer subunidade pode tornar-se uma possível candidata a precursora durante uma síntese; um poliedro (cavidade ou canal) pode servir como recipiente, que envolva uma espécie que seja um modelo diretor do crescimento dos cristais; o diâmetro dos canais, dos anéis e das

aberturas (poliedros) limitam o tamanho das moléculas adsorvidas; a localização dos cátions como contraíons depende da superfície interna da rede; a combinação das subunidades pode resultar em novas estruturas que possam ser sintetizadas; são importantes, também, na classificação topológica das estruturas zeolíticas. Os poliedros formados pelas SBU's (as "unidades terciárias"), por sua vez, podem formar diferentes tipos de zeólitas, como apresentado na Figura 3-8, que mostra a cavidade β , formando a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT) (AUERBACH *et al.*, 2003; FARIAS, 2016).

Figura 3-8– Representação de que a cavidade pode formar a zeólita sodalita (SOD), a zeólita A (LTA), a zeólita X/Y (FAU) ou a zeólita faujasita hexagonal (EMT).



Fonte: Farias (2016) Adaptado de Auerbach *et al* (2003).

A obtenção destas estruturas zeolíticas através de sínteses, dependem de diferentes fatores tais como: natureza dos precursores, composição inicial, rota de síntese, envelhecimento, tipo de reator, presença ou não de sementes, tempo de síntese, temperatura de cristalização ou síntese, sistema reacional operando sob pressão ou não, sistema reacional operando com ou sem agitação (dinâmico ou estático, respectivamente), entre outros (PINHEIRO, D. 2021).

As zeólitas também podem ser classificadas conforme o tamanho dos poros que podem variar de 3 a 12 Å, de acordo com o tipo de estrutura cristalina. O tamanho dos poros é função do número de átomos de oxigênio presentes no espaço intracristalino (BARROS, 2018; DAVIS e LOBO, 1992). Outra maneira de classificação pode ser com base na composição química, de

modo que a zeólita pode ser de baixa sílica ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$), sílica intermediária ($2 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$) e sílica alta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$) (BARROS, 2018; FLANIGEN, 1980).

A classificação das zeólitas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) utiliza um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química (Figura 3-9). Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; MEIER e OLSON, 1992).

Figura 3-9– Tabela de Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

tamanho do microporo	diâmetro do poro/Å	nome comum	símbolo estrutural	dimensionalidade *	maior molécula adsorvível
pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
médio	5,3 × 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	cicloexano
	3,9 × 6,3	AIPO-11	AEL	1	cicloexano
	5,5 × 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~6 × ~7	zeólita β	BEA	3	-
supergrande	7,9 × 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 × 4,0	cloverita	CLO	3	-
mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

Fonte: Luna e Schuchardt (2001), retirado de Roland, E.; Kleinschmit, P (1996).

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z.

3.3.2 Processo de síntese de material zeolítico

Segundo Breck (1974), zeólitas são formadas em condições hidrotermais. O termo hidrotérmico tem origem geológica, retrata a ação da água em elevadas temperaturas e pressões. Em 1892 foi utilizada pela primeira vez industrialmente a tecnologia hidrotermal, criada para entender a formação de rochas e minerais na crosta terrestre. No período de 1948, Richard Barrer sintetizou a primeira zeólita por processo hidrotérmico, podendo ser reproduzida e sem análogo natural (FERRET, 2004; RODRIGUES, 2019).

As zeólitas e outros materiais similares são geralmente preparados por síntese hidrotérmica, envolvendo o aquecimento de uma mistura reacional aquosa e sob pressão. De uma forma genérica, a síntese hidrotérmica das zeólitas (aluminossilicatos), consiste na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, cátions alcalinos ou moléculas orgânicas e água, em um aluminossilicato cristalino microporoso, a partir de uma solução supersaturada (BARROS, 2018; FEGAN, 1986).

De acordo com Luz (1995), os processos de produção de zeólitas de aluminossilicatos utilizados comercialmente são descritos como dois, sendo eles:

- O processo hidrotermal ou de conversão do caulim: que consiste na desestruturação do caulim através da calcinação, transformando-o em um material amorfo conhecido como metacaulim. Esse material é convertido em zeólitas ao ser posto em reação com uma solução de hidróxido de metal alcalino (sódio) a uma determinada temperatura. Desta forma, o meio reacional e condições ambientais do meio governará a formação do tipo de material;
- O processo de hidrogel: cujo produto zeolítico é formado pela cristalização controlada de um gel de aluminossilicato preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. A partir disso, é formado um hidrogel amorfo ou gel de síntese, e em seguida, são produzidos de forma controlada os arranjos de estruturas cristalinas ordenadas.

O emprego do caulim como material de partida é utilizado em vários estudos, uma vez que naturalmente possui uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para a síntese de zeólitas com baixo teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} \leq 2$). Essa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode ser aumentada tanto pela adição de sílica na mistura reacional como por um tratamento da argila com um ácido mineral forte, por um tempo suficiente para extrair parte do óxido de alumínio nela contida (LOIOLA, 2006, BARROS, 2018).

O caulim, quando não é calcinado e misturado com hidróxido de sódio, normalmente forma feldspatóide hidratado (silicatos semelhantes aos feldspatos, porém deficientes em sílica como: Albite- $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; Nefelina- $((\text{Na}, \text{K})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ou Hidroxisodalita). Entretanto, quando o caulim é convertido para metacaulim através de tratamento térmico, e esse reage com o hidróxido de sódio, ocorre a formação da zeólita A (MORAES, 2014; MORAES, 2010 *apud* PINHEIRO, 2016). Além disso, há a possibilidade de cristalizar mais de uma espécie de zeólita em uma mesma síntese, no qual a fase menos estável cristaliza primeiro, para então transformar-se nas outras fases mais estáveis. Isso demonstra que fatores de tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza química e física dos reagentes, “mineralizadores”, aditivos e “*templates*” (cátions que vão servir de suporte e ordenação na cristalização das zeólitas), influenciam decisivamente no tipo de zeólita que será formada (ROCHA JUNIOR, 2011; SALDANHA, 2006). Como exemplo, o prolongamento do tempo de cristalização proporciona a dissolução da zeólita A (LTA) e X (FAU) para formar zeólita sodalita (SOD) e P (GIS) (BARROS, 2018).

A variabilidade de zeólitas é levada em consideração, uma vez que as zeólitas são fases metaestáveis termodinamicamente e que a lei de reações sucessivas de Ostwald é seguida na

síntese zeolítica (observado em especial quando sintetizar zeólitas ricas em alumínio a partir de géis de aluminossilicato de metal alcalino), no qual a primeira fase produzida é consumida, gerando uma segunda fase termodinamicamente mais estável e assim sucessivamente. A zeólita A, do ponto de vista termodinâmico, é uma fase metaestável que tende a se transformar em hidroxisodalita com o tempo (DAVIS E LOBO, 1992; GRIZZETTI E ARTIOLI, 2002; JOHNSON E ARSHAD, 2014).

Para o estudo em questão, foi escolhido o método de síntese hidrotermal com ambiente dinâmico, a Tabela 3-2 apresenta alguns trabalhos que utilizaram esse método podendo servir de base para a determinação da temperatura e hora de duração da síntese.

Tabela 3-2– Comparativo de sínteses hidrotermais em meio dinâmico.

Referência	Material de partida	Síntese	Temperatura (°C)	Hora (h)	Produto
Melo (2009)	Caulim comercial	Reação hidrotérmica da metacaulinita em um meio alcalino aquoso dinâmico	80 a 90	2 a 3,5	Zeólita A
Farias (2020)	Caulim de enchimento		90 a 110	2	Zeólita A e hidroxisodalita
Rodrigues (2019)	Caulim de enchimento		100	2	Zeólita A e hidroxisodalita
Sena, 2013	Resíduo de caulim		95	0,5 a 2	Zeólita A

Fonte: elaborado pelo autor.

* síntese com parâmetros diferentes

Como supracitado a síntese hidrotermal é quando o metacaulim reage com hidróxido de sódio e água destilada para que ocorra o processo de cristalização. Esse processo é o mais utilizado por pesquisadores do mundo todo (RODRIGUES, 2019). Nesse caso, tem-se uns sistemas aquosos composto por componentes químicos necessários e em quantidades correspondentes com a composição do produto desejado, formando assim, a mistura reacional, que deverá ser mantida por um período de tempo, a uma determinada temperatura e pressão constante (MAIA, 2007).

De acordo com Moraes (2014), as zeólitas são tipicamente sintetizadas em condições estáticas nos laboratórios, todavia, vários estudos apresentam que a agitação tem uma certa efetividade na modificação da cinética de cristalização, com destaque para o tamanho do cristal. Nesse caso, a agitação proporciona a formação de cristais pequenos, ela possibilita o alcance da saturação de maneira mais rápida devido à transferência de massa acelerada. Além disso, percebe-se que agitação influencia a seletividade para a formação de diferentes fases zeolíticas.

A utilização de ação mecânica como agitação, vibração ou ultrassom em uma solução acrescenta energia mecânica, o que reduz a área de supersaturação e sua estabilidade cinética,

conhecida como zona metaestável. Em consequência, também diminui a limitação difusional próxima aos núcleos. É importante destacar que soluções em repouso possuem áreas metaestáveis maiores do que aquelas com agitação. Para que os cristais zeolíticos cresçam mais rápido, é necessário que sejam devidamente alimentados com reagentes, sendo a agitação da solução um fator essencial para manter um gradiente uniforme de concentração ao redor do cristal (VIEIRA *et al.*, 2014).

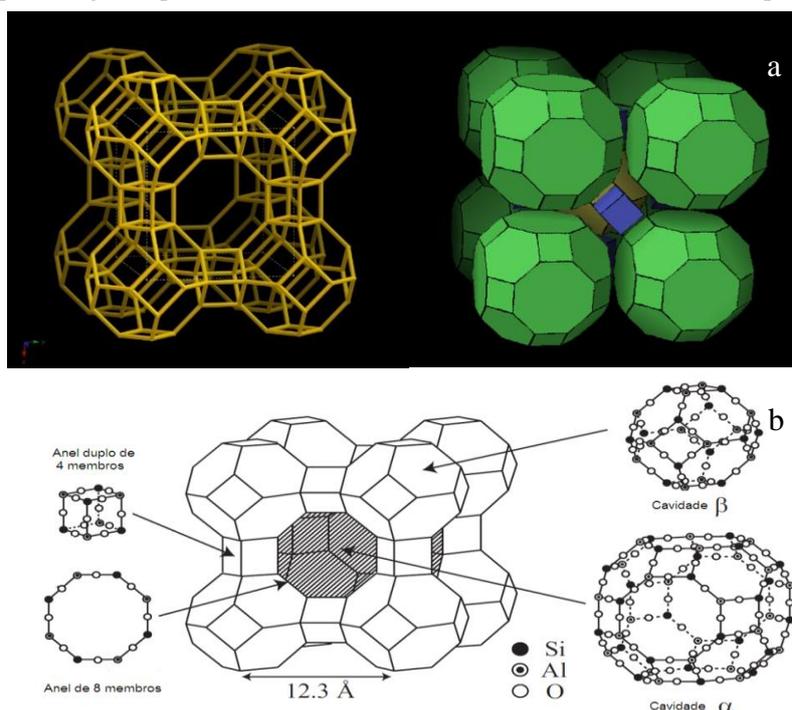
3.3.3 Zeólita A

A zeólita A, também é conhecida como Lynde tipo A (LTA), tem tamanho de poro de aproximadamente 4 Å, considerado pequeno em relação aos outros tipos de zeólitas. A atratividade da zeólita A é devido aos seus poros de tamanho efetivo serem facilmente variados para 5 Å ou 3 Å por troca iônica com soluções aquosas de sais de cálcio ou potássio, respectivamente. Por causa de suas propriedades de adsorção, troca iônica e porosidade, os cristais de zeólita LTA são usados em várias aplicações, como produtos domésticos, aquicultura e indústria petroquímica (ZHANG *et al.*, 2013). Nesta última, a zeólita A é utilizada como catalisador, trocador de íon e peneira molecular, funcionando como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergente e na remoção de água na secagem de gás refrigerante (CHANDRASEKHAR *et al.*, 1997; MAIA *et al.*, 2007; OTHMER, 1978).

A estrutura da unidade celular da zeólita A contém 24 tetraedros, 12 de SiO₄ e AlO₄ na proporção 1:1, e quando hidratada, existem 27 moléculas de água, além de um parâmetro de cela unitária igual a 24,60 Å (BRECK, 1974). Breck em 1956 obteve e caracterizou a zeólita A, na qual esta tem o íon Na⁺ como cátion trocável e possui a fórmula geral Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈.27H₂O. É facilmente sintetizada com uma morfologia cúbica bem característica e poucos micrômetros de tamanho (MAIA *et al.*, 2007; PINHEIRO, 2016).

Sua forma (Figura 3-10) pode ser descrita pela união de dois tipos de poliedros: um cubo simples (4-4) formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado devida à combinação de 24 tetraedros, seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6, conhecido melhor como cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalita, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α”, com doze anéis de 4 membros, oito anéis de 6 e seis anéis de 8, que proporcionam um diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å (GIANNETTO, 2000; BARROS, 2018).

Figura 3-10– Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Linde Tipo A (LTA).



Fonte: a) IZA (2023) e b) retirada de Farias (2016).

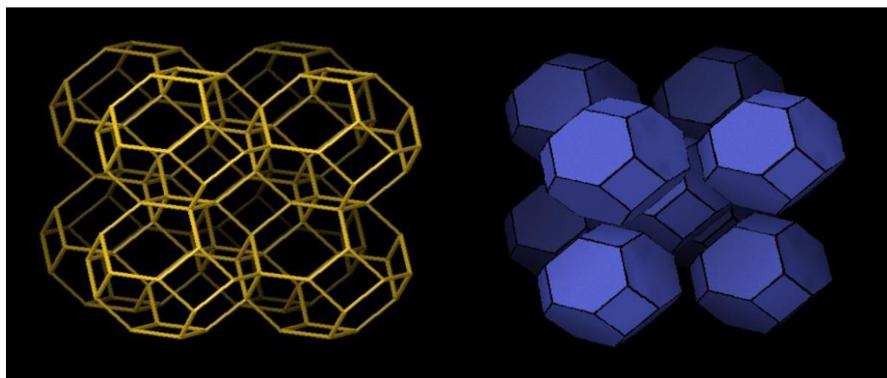
3.3.4 Zeólita Sodalita

As zeólitas de estrutura Sodalita podem apresentar uma grande variedade de composição, se inserindo na categoria de clatratos, zeólitas e feldspatóides. A sodalita natural, contém cloro em sua estrutura (cavidade) no lugar de água, sendo classificada como feldspato, ao invés de zeólita (KAMINISHIKAWAHARA, 2015; OCANTO *et al.*, 2005), em sua forma básica sintética é um mineral pertencente à família hidroxissodalita, caracterizada pela fórmula geral $M_{x+6}[TO_4]_6X_x \cdot qH_2O$, em que $M = Na^+, Ca^{2+}, K^+ \dots$; $X = OH^-, CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} \dots$; $0 < q < 2$, $x = 0; 2$ e T átomos (Si, Al, Ge, Ga e B) que ocupam sítios tetraédricos e a água presente nas cavidades e canais da estrutura da zeólita é conhecida como água zeolítica (PAZ *et al.*; 2010).

A estrutura consiste no compartilhamento pelas extremidades dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , no qual se forma os anéis de 4 e 6 tetraedros, resultando na cavidade β ou cavidade sodalita, estando presente na formação de muitas zeólitas (SENA, 2013). A rede estrutural se baseia na fusão de subunidades sodalita (Figura 3-11), que formam cavidades e canais interconectados, nas quais as entradas e saídas são controladas por anéis formados a partir de seis membros tetraédricos, com diâmetro médio de abertura $2,65 \text{ \AA}$, podendo ser utilizada em aplicações que envolvem a separação de moléculas/espécies muito pequenas, como hélio e amônia (COELHO, 2016; PAZ *et al.*, 2010).

As Hidrossodalitas apresentam uma grande capacidade de troca catiônica (CTC), possibilitando a sua utilização no melhoramento de solos, remediação de águas residuais e como adsorvente iônico na remoção de cátions. Além disso, desempenham o papel de peneiras moleculares, barrando as moléculas maiores e permitindo a entrada das menores (BRUNO, 2008; KAMINISHIKAWAHARA, 2015).

Figura 3-11– Representação esquemática da estrutura cristalina de uma zeólita Sodalita.



Fonte: a) IZA (2023).

3.4 Fatores que influenciam a formação de zeólitas

Entre os principais fatores que influenciam a formação das zeólitas, pode-se citar alguns como a relação entre alumínio e silício, a temperatura, o tempo de cristalização e a alcalinidade do meio reacional (FLANIGEN, BROACH; WILSON, 2010; FELTRIN, 2019) e agitação. A partir disso, pode informar sobre esses fatores que:

- Razão Si/Al: as zeólitas possuem como uma forma de classificação a razão Si/Al, em que se tem a baixa sílica, com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$, como sodalita e as zeólitas A e X, enquanto zeólitas de alta sílica são zeólitas com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$, que são as do tipo Beta, Y e ZSM-5. Um ponto de atenção é que mesmo se a zeólita for sintetizada com fontes extremamente puras de silício e alumínio, a fonte extra do silício (sílica gel, sílica fumada, silicato de sódio, etc.) é de extrema importância e pode resultar em diferentes parâmetros alcançados na síntese como formato e tamanho do cristal (ANBIA; BANDARCHIAN, 2015; ANDRADES, 2018; BRECK, 1974; FELTRIN, 2019; JOHNSON; ARSHAD, 2014; GARCIA *et al.*, 2018). No caso do trabalho em questão foi utilizada a proporção máxima de 4, podendo verificar possíveis zeólitas formadas de acordo com a Tabela 3-3;

Tabela 3-3– Tipo de zeólita e sua proporção de formação.

Tipo de zeólita	Proporção SiO₂/Al₂O₃	Proporção Si/Al
Zeólita A	2 - 2,5	1-1,25
Zeólita X	2 - 3	1-1,5
Zeólita Y	3 - 6	1,5-3
Sodalita	2 - ∞	≤ 2
Cancrinita	-	≤ 2

Fonte: Adaptado de Kaminishikawaha (2015), de Feltrin (2019), Garcia *et al.*, (2018), Davis e Lobo (1992) e Breck (1974).

- Tempo de cristalização: longos períodos de síntese resultam em maior grau de ordenamento cristalino, todavia, deve-se pensar na regra de Ostwald das reações sucessivas, uma vez que há fases metaestáveis. Nesse caso, pode-se expor a tendência das zeólitas A e X em se dissolverem e formarem as fases sodalita e P ao tratar de tempos longos (ANDRADES, 2018; JOHNSON e ARSHAD, 2014);
- Temperatura: a solubilidade do silício e do alumínio é proporcional a temperatura, causando mudanças nas concentrações desses íons no meio (FELTRIN, 2019; SZOSTAK, 1989). Além disso, certas zeólitas só podem ser obtidas em determinadas faixas de temperatura e geralmente o aumento deste fator favorece o crescimento de cristais em detrimento da nucleação (ANDRADES, 2018; CEJKA, 2007), podendo também afetar a morfologia e razão de espectro (comprimento/largura) das partículas (ANDRADES, 2018);
- Alcalinidade: a alcalinidade é baseada na razão molar OH⁻/SiO₂ e Na₂O/H₂O para o sistema Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. A solubilidade do Si e Al são proporcionais a alcalinidade, seu aumento acelera a polimerização de ânions polissilicatos e aluminatos (ANDRADES, 2018; CEJKA, 2007). Nesse caso, há diminuição do período de nucleação e aceleração da produção das zeólitas. Todavia, altas concentrações do sódio pode proporcionar formação de hidroxissodalita e NaP1 (FELTRIN, 2019; YU, 2007);
- Agitação: apesar de diversas zeólitas serem formadas por meio estático, a agitação vem sendo bastante utilizada, uma vez que pode alterar a cinética de cristalização, e particularmente o tamanho dos cristais (CEJKA, 2007; ANDRADES, 2018), além de aumenta a superfície de contato.

3.5 Titulação

A titulação ácido-base é uma reação de neutralização conhecida em laboratórios, no qual a concentração molar de um ácido em uma solução aquosa é determinada pela adição vagarosa

de uma solução básica de concentração conhecida na solução do ácido, e vice e versa (RUSSEL, 1994). De acordo com Skoog *et al.*, 2006, as titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Na realização de uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida. A quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja alcançada, no caso, a neutralização da solução, que por sua vez é verificada através da mudança de cor de um indicador químico ou pela mudança na resposta de um instrumento, como o pHmetro. A título de exemplo de titulação, tem-se a do ácido forte HCl com a base forte NaOH, no qual uma solução padronizada de HCl é usada para determinar a quantidade de NaOH existente, como no caso do trabalho em questão. No qual a reação é representada pela Equação 3.3 abaixo:



A solução HCl padronizada é adicionada com o auxílio de uma bureta até que um indicador como a fenolftaleína mude de cor. Nesse ponto, chamado ponto final, o número de mols de HCl adicionado é aproximadamente igual ao número de mols de NaOH inicialmente presente. A partir disso, a bureta permite medir o volume de ácido adicionado, e esse volume, junto com a concentração da solução de ácido e o volume da solução da base, permite calcular a concentração da solução básica (RUSSEL, 1994; GOMES *et al.*, 2018).

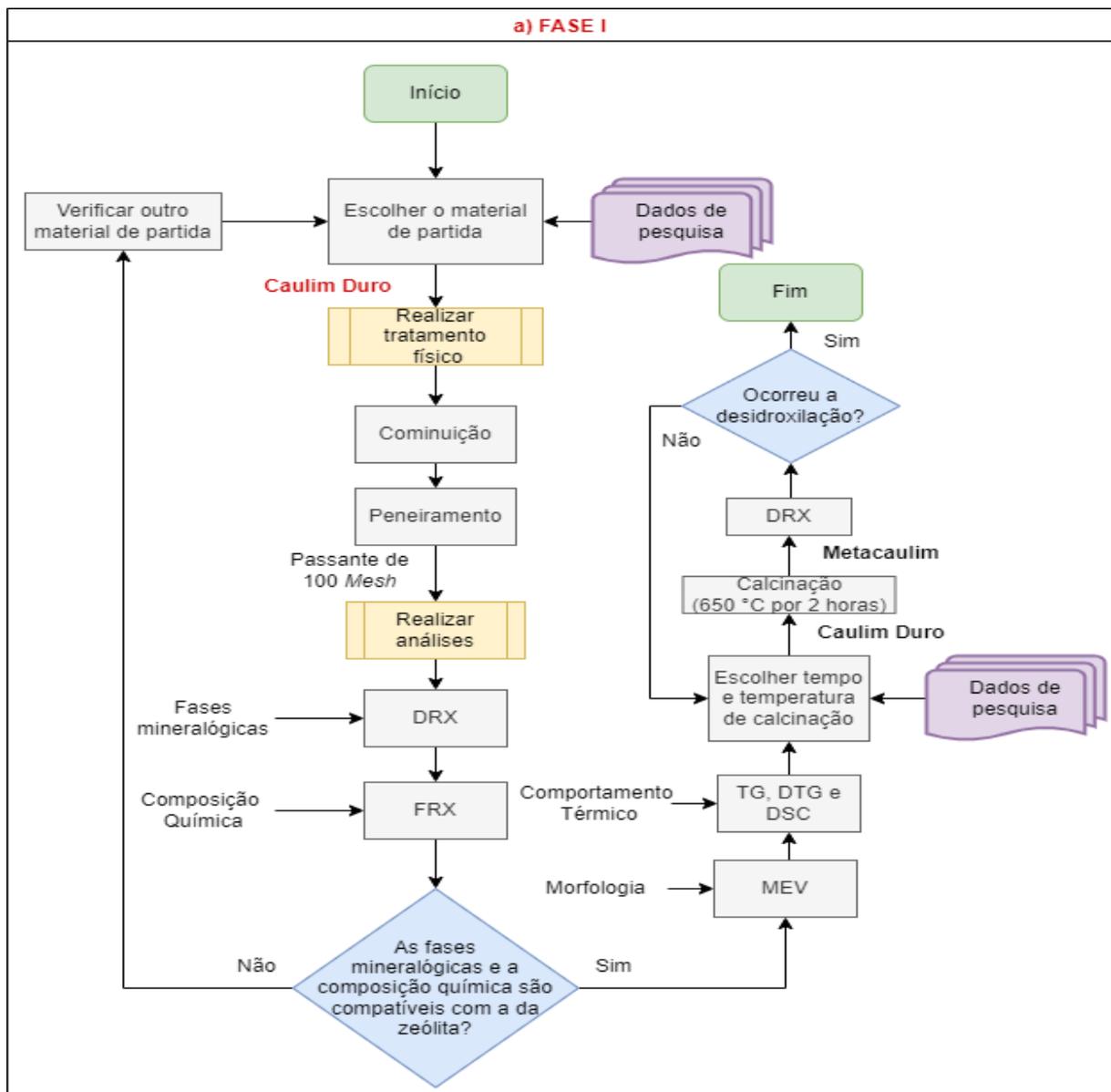
Segundo Andrade (2020), o titulante é uma solução padrão ou um padrão secundário. A solução padrão deve ser uma substância chamada de padrão primário, que tem que apresentar características como: 1. Ser de fácil obtenção, purificação e secagem; 2. Ser fácil de testar e de eliminar eventuais impurezas. 3. Ser estável ao ar sob condições ordinárias, senão por longos períodos, pelo menos durante a pesagem. 4. Possuir grande massa molar, pois desta forma o erro relativo na sua pesagem será pequeno ou desprezível. Um exemplo conhecido é o de carbonato de sódio para a padronização de ácidos (ex.: HCl). De um modo geral, os titulantes ácidos ou bases mais comuns na o são padrões primários e, portanto, devem ser padronizados.

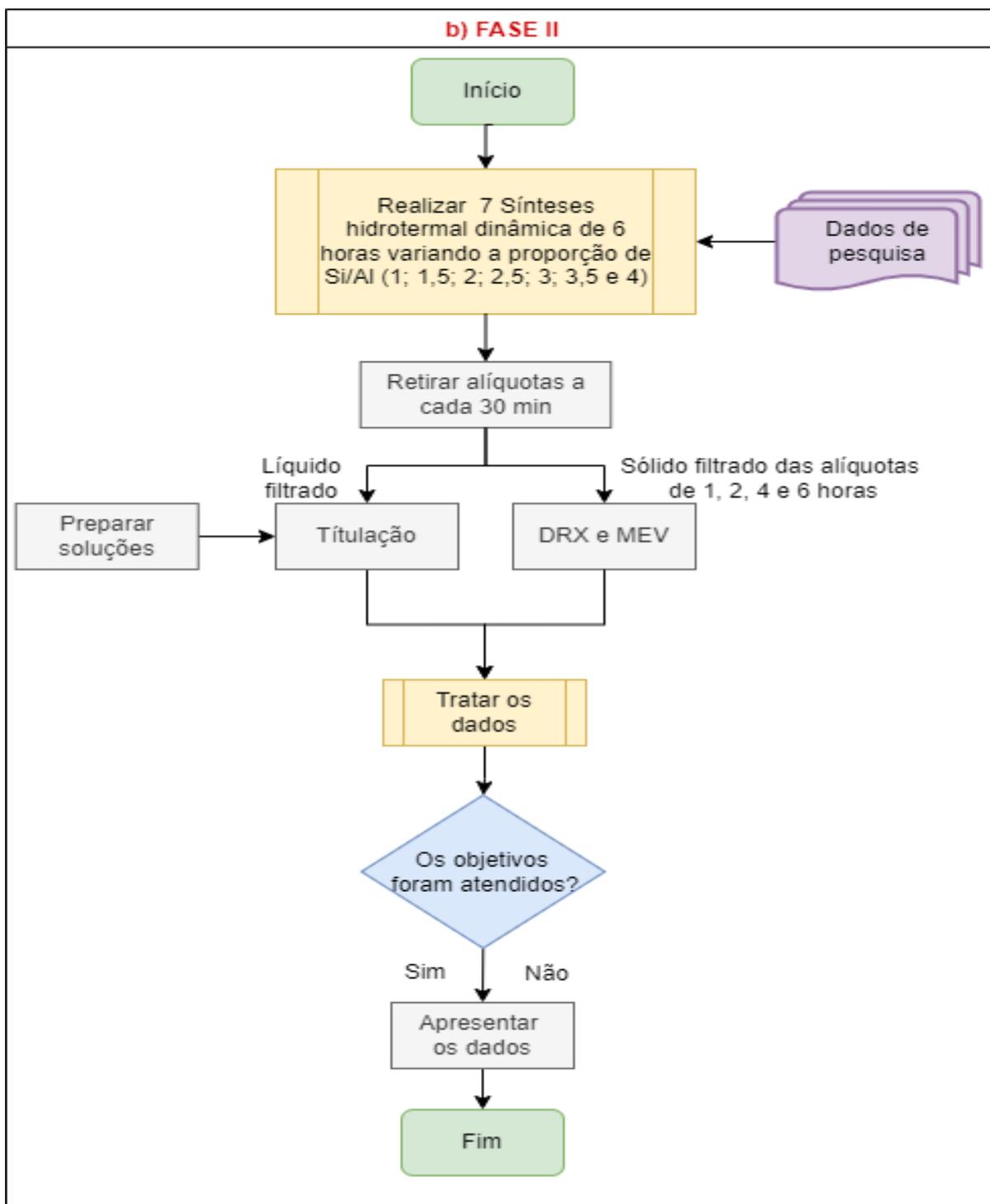
4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4-1 apresenta um esquema ilustrativo geral das etapas realizadas no trabalho em questão, no qual há duas fases principais de resultados, que serão apresentados na seção 5. O resumo dessas fases se encontra a seguir:

- Fase I: escolha do material de partida através de verificação de estudos preliminares com base em dados teóricos e análises de DRX, FRX, MEV, TG, DTG e DSC;
- Fase II: Processo de síntese do material zeolítico e verificação da formação de zeólita através dos dados adquiridos das análises de DRX e MEV.

Figura 4-1– Fluxograma do desenvolvimento da dissertação sendo as imagens a) Fase I e b) Fase II.



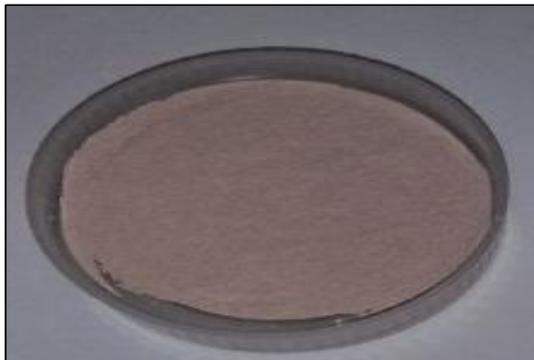


4.1 Materiais

O material de partida foi o Caulim duro ferruginoso (Figura 4-2), que é uma fonte de silício e alumínio, considerado como material estéril oriundo do estado do Pará. Ele foi obtido da jazida da empresa Pará Pigmentos S.A (PPSA) em Ipixuna. O caulim duro devido ao seu estado bastante aglomerado, passou pela cominuição em moinho de bolas e em seguida foi

peneirado, sendo utilizado para o trabalho, o passante da peneira de 100 *Mesh* (150 μm). Depois, o caulim foi pré-tratado termicamente em uma mufla (Quimis), para a formação de metacaulim, a 650 °C por 2 horas.

Figura 4-2– Caulim duro ferruginoso.



Além do caulim duro, utilizou-se os seguintes materiais:

- Hidróxido de sódio (NaOH): meio propício aplicado para a síntese da zeólita, base forte na forma de hidróxido inorgânico;
- Silicato de sódio (Na_2SiO_3): empregado como fontes adicionais de silício e sódio no meio reacional zeolítico;
- Água destilada (H_2O): utilizada como meio reacional e neutralização de produtos;
- Ácido Clorídrico (HCL): padrão secundário utilizado para titular a solução retirada da síntese;
- Fenolftaleína: indicador de pH usado para a titulação do ácido clorídrico (titulante) com a solução retirada da síntese (titulado);

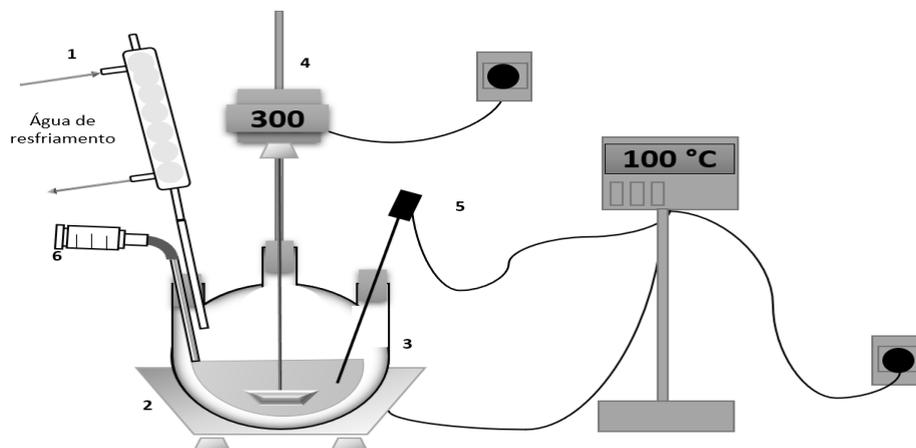
4.2 Métodos

4.2.1 Síntese de material zeolítico

A síntese zeolítica hidrotermal alcalina foi aplicada em ambiente dinâmico e teve como base os estudos de Rocha Junior (2015) e Pinheiro (2016). O meio reacional consistiu na combinação do hidróxido de sódio, silicato de sódio, metacaulim (caulim duro) e água destilada, no qual foram realizadas 7 sínteses variando a razão molar do Si/Al na faixa de baixa sílica. O esquema do meio reacional é em batelada (Figura 4-3), no qual a mistura foi mantida por 6

horas em um balão de fundo redondo (2 e 3 litros) com três vias sob agitação constante de 300 rpm e temperatura aproximada de 100 °C.

Figura 4-3– sistema de síntese dinâmica: 1- condensador; 2-manta aquecedora (Fisatom); 3-balão borossilicato; 4- agitador (Quimis); 5- sistema do termopar (Fisatom); 6- seringa (5 mL).



A Tabela 4-1 destaca as particularidades das corridas realizadas como as proporções de Si/Al (1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 e 4) e os pontos experimentais constantes.

Tabela 4-1 – Dados experimentais das sínteses.

Corrida	Si/Al	Coletas das alíquotas	Total de Análises	Pontos Experimentais constantes
1°	1	Coletas realizadas a cada 30 minutos (com uma coleta em 5 minutos para indicar a concentração inicial de NaOH)	1. Titulação: 182 análises (incluindo a duplicata);	
2°	1,5			-Temperatura– 100°C;
3°	2			-Agitação – 300rpm;
4°	2,5			- H ₂ O/Na ₂ O – 20;
5°	3	1. Foi utilizado o líquido filtrado para a titulação;	2. DRX: 28 análises;	- Na ₂ O/SiO ₂ – 1,9.
6°	3,5	2. O sólido filtrado das alíquotas do período de 1, 2, 4 e 6 horas foi utilizado para o DRX e MEV.	3. MEV: 7 análises (Si/Al= 1 do período de 1 hora)	
7°	4			

Durante o processo de síntese foram retiradas alíquotas de meia em meia hora com auxílio de uma seringa (5 mL). O meio reacional, no qual as alíquotas foram retiradas, estava em constante agitação proporcionando uma coleta uniforme da mistura. Em seguida, essas alíquotas foram filtradas (filtro Unifil) para realizar a separação do líquido/sólido, no qual, o líquido filtrado foi utilizado na titulação para a determinação da alcalinidade (NaOH) do meio reacional, enquanto os materiais sólidos dos períodos de 1, 2, 4 e 6 horas foram encaminhados

para a verificação de formação de zeólitas. Os produtos sólidos destes períodos foram lavados com água destilada até pH próximo a 7 e, posteriormente, secos em estufa a 110 °C por 24 horas. Após secos, realizou-se as análises de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.2.2 Titulação da solução da síntese

A titulação da solução da síntese teve o objetivo de verificar o consumo/liberação de NaOH no meio reacional e comparar com a formação ou desestruturação de cristais zeolíticos a partir da análise de tendência de intensidade dos picos apresentados no DRX dos produtos.

As amostras líquidas filtradas foram tituladas com a solução de HCl (1N) padronizada. Nesse caso, deve-se citar que a primeira alíquota de cada síntese foi retirada após 5 minutos do início da mistura, sendo considerada ponto zero. A padronização da solução HCl e a titulação aplicada neste trabalho tiveram como referências Gomes *et al*, 2018 e Skoog *et al*, 2006.

O procedimento da titulação iniciou com a transferência de 1 mL do líquido filtrado, com auxílio de uma pêra de laboratório e pipeta graduada, para um erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, foi acrescentado a fenolftaleína, tornando a coloração da solução para rosa (meio básico) e foi realizada a titulação com a solução de HCl com a ajuda de uma bureta de 50 mL, enquanto realizava a agitação constante da solução contida no erlenmeyer. A titulação se deu como encerrada, com a mudança da coloração de rosa para incolor, apresentando a neutralização. A partir disso, foi anotado o volume de HCl gasto na bureta para obter a concentração de NaOH no meio através da Equação 4.1.

$$C_{HCl} \cdot V_{HCl} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \quad 4.1$$

4.2.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) para composição química

A análise química para determinação dos elementos maiores do caulim duro foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), em que a composição química da amostra requerida utilizou o espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

A amostra foi analisada através do Disco Fundido preparado com a mistura fundida de 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio - $Li_2B_4O_7$) a 1000 °C por 10 min. As

aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software *SuperQ Manager* da PANalytical. A perda ao fogo (PF) foi determinada pelo método gravimétrico por calcinação a 1000°C por 1 h, a partir da amostra previamente seca. As análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) no Setor Raios X do Instituto de Geociências da UFPA.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimetria diferencial por varredura (DSC)

Para avaliação do comportamento térmico do caulim duro, foi realizado a análise da amostra utilizando um equipamento do modelo STA 449 F5 Júpiter, com analisador térmico simultâneo e marca NETZSCH, equipado com forno cilíndrico vertical, com fluxo de N₂ de 50 mL/s, a uma taxa de 10 °C/min e utilizando a faixa de temperatura ambiente de 30 °C até 1100 °C. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do Instituto de Geociências da UFPA.

4.2.5 Difração de raio X (DRX) para composição mineralógica

A determinação das fases mineralógicas do caulim duro, metacaulinita e dos produtos das sínteses foram realizadas por difração de raios X segundo o método do pó, no qual utilizou-se o difratômetro BRUKER, modelo D2 PHASER, com goniômetro θ / θ , raio: 141,1nm, ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). O detector utilizado neste equipamento é o Linear Lynxeye com abertura de 5° 2 θ e 192 canais. As análises foram realizadas no Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações (LAMIGA-UFPA) do Instituto de Geociências da UFPA e tratadas através dos softwares *X`Pert HighScorePlus* e *Microsoft Office Excel*.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As imagens de elétrons secundários do caulim duro e dos produtos das sínteses do período de 1 hora foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo SIGMA-VP pertencente ao Instituto Tecnológico Vale (ITV), cedido em contrato de comodato para a UFPA. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ A, voltagem de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 8,5 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Caulim Duro (CD)

5.1.1 Difração de Raios X do caulim duro

A identificação das estruturas cristalinas contidas no material de partida foi realizada usando as fichas PDF identificadas na Tabela 5-1, no qual se destacou os três picos mais intensos (característicos) em 2θ e em $d_{xxx}(\text{Å})$, com o pico de intensidade de 100 % em negrito (principal) e os dois picos secundários.

Tabela 5-1– Fichas PDF utilizadas para identificação das estruturas cristalinas do caulim e metacaulinita.

Minerais (Sigla)	Ficha Pdf	Fórmula Química	Picos mais intensos					
			2θ (°)	d_{xxx} (Å)				
Caulinita (Kln)	01-083-0971	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	12,39°	20,36°	24,94°	$d_{001}(7,13)$	$d_{003}(4,35)$	$d_{008}(3,56)$
Hematita (Hem)	01-073-0603	Fe_2O_3	35,64°	24,15°	-	$d_{03}(2,51)$	$d_{001}(3,68)$	-
Anatásio (Ant)	00-021-1272	TiO_2	25,28°	48,05°	37,8°	$d_{001}(3,52)$	$d_{005}(1,89)$	$d_{003}(2,37)$
Quartzo (Qz)	01-078-2315	SiO_2	26,64°	20,86°	50,15°	$d_{002}(3,34)$	$d_{001}(4,25)$	$d_{008}(1,81)$

Fonte: Programa *X'Pert HighScorePlus* e Whitney e Evans (2010).

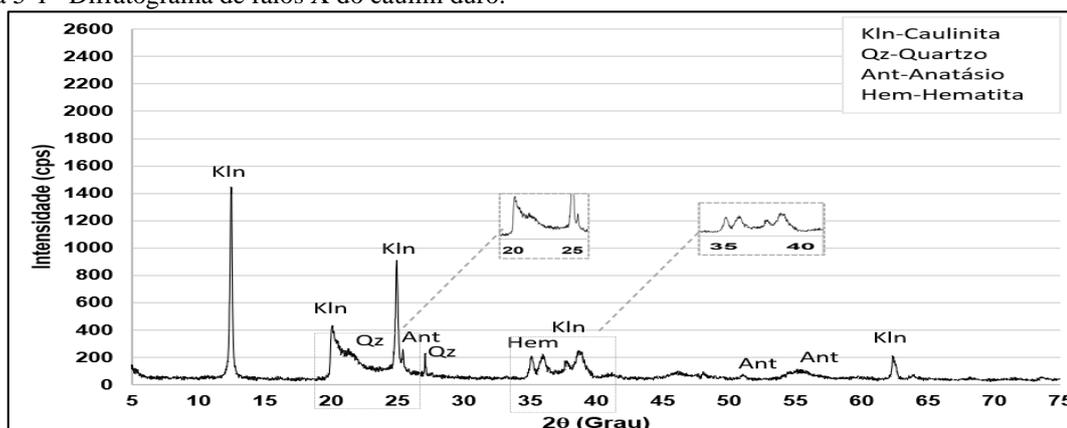
A Figura 5-1 apresenta o difratograma do caulim duro, no qual é possível observar 4 fases mineralógicas, sendo eles: a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), o quartzo (SiO_2), o anatásio (TiO_2) e a hematita (Fe_2O_3), tais fases também foram vistas em outros estudos como os de Pinheiro (2016), Pinheiro. D (2021) e Rocha Junior *et al* (2015). Entre estes minerais, a caulinita é o principal constituinte do caulim, sendo considerada a fase principal, com picos mais preponderantes localizados em $2\theta = 12,4^\circ$ ($d_{001} = 7,13 \text{ Å}$) e $24,9^\circ$ ($d_{008} = 3,56 \text{ Å}$). Já os picos de menor intensidade são referentes ao quartzo com $2\theta = 20,8^\circ$ ($d_{001} = 4,25 \text{ Å}$) e $26,6^\circ$ ($d_{002} = 3,34 \text{ Å}$), anatásio $2\theta = 25,4^\circ$ ($d_{001} = 3,52 \text{ Å}$) e $48,1^\circ$ ($d_{005} = 1,89 \text{ Å}$) e hematita $2\theta = 35,7^\circ$ ($d_{001} = 2,51 \text{ Å}$) que estão presentes nos caulins da região (CARNEIRO *et al.*, 2003; GRIM, 1962; MAIA *et al.*, 2007; PINHEIRO, 2016).

As deconvoluções destacadas na Figura 5-1 entre os ângulos de $2\theta = 19^\circ$ a 25° ($d \approx 4,44$ a $3,54 \text{ Å}$) e 35° a 40° ($d \approx 2,55$ a $2,24 \text{ Å}$) apresentam o grau de desordem estrutural do caulim duro, no qual é possível verificar a formação de singletos (19° a 25°) e dupletos (35° a 40°), este último é referente a dois picos consecutivos. De acordo com Pinheiro. D, 2021 e Santos *et*

al., (2013), essas áreas são caracterizadas por tripletes (três picos consecutivos) em caulins com maior ordem estrutural.

As modificações estruturais anteriormente citadas, podem ocorrer pela substituição parcial no sítio do Al^{+3} pelo $Fe^{+3, +2}$ na folha octaédrica da caulinita (DUARTE, 1996; KOTSCHOUBEY, *et al* 1999; ROCHA JUNIOR, *et al.*, 2015). No caso dos dupletos, característico do caulim duro, encontra-se picos de caulinita e hematita, este último é recorrente em caulim duro devido ao alto grau de ferro presente no mesmo, porém, a presença de ferro não se restringe a esse material, uma vez que pode ocorrer, como já citado, a substituição isomórfica parcial. A substituição isomórfica interfere no grau de ordem/perfeição ou desordem/imperfeição que está associada, respectivamente, a uma alta ou baixo grau de ordenamento cristalino do material. Em estruturas caulínicas, com alto grau de ordem estrutural, há a formação de tripletes, enquanto em estruturas no qual há um baixo grau, ocorrem dupletos (CARNEIRO *et al.*, 2003; PINHEIRO.A, 2021; PINHEIRO.D, 2021).

Figura 5-1– Difratoograma de raios X do caulim duro.



5.1.2 Composição química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) do caulim duro

A Tabela 5-2 apresenta os resultados químicos do caulim duro em forma de óxidos, no qual os teores de alumina, sílica e de perda ao fogo se encontram próximo aos valores de caulinita teórica, porém, esses resultados são menores e podem ser justificados pela presença do TiO_2 e Fe_2O_3 , corroboram com o resultado do DRX apresentado neste trabalho e com outros estudos, como o de Pinheiro. A, 2021 e Pinheiro. D, 2021.

Os componentes Al_2O_3 e SiO_2 são referentes a 82,17 % do material, sendo relacionados principalmente à caulinita. A alta concentração desses dois óxidos favorece o seu uso para

formação de zeólitas, uma vez que estes são os principais componentes deste material. No caso do SiO₂, além de estar na caulinita, ele também é encontrado no quartzo, enquanto os dos valores verificados de TiO₂ e Fe₂O₃, podem ser relacionados aos minerais anatásio e hematita, típicos para o caulim da região (CARNEIRO *et al.*, 2003; GRIM, 1962; MAIA *et al.*, 2007; PINHEIRO, 2016).

Tabela 5-2– Composição química do caulim duro (CD) em comparação com valor teórico.

Componente	Resultado CD % m/m	Caulinita Teórica por Santos (1989)
PF	14,08	13,90
SiO ₂	43,31	46,30
Al ₂ O ₃	38,86	39,80
Fe ₂ O ₃	1,52	-
TiO ₂	2,23	-

*PF – Perda ao fogo.

Para finalidade de conhecimento, as Equações 5.1 e 5.2 apresentam a correlação do Si/Al a partir do FRX, no qual foi desconsiderado a substituição isomórfica e a quantidade de quartzo. Em caso de modificar a proporção Si/Al tem-se a adição de outras fontes de silício (p. ex. Silicato de sódio), como verificado na Equação 5.3.

$$\begin{aligned}
 & Al_2O_3 \rightarrow 2.Al && 5.1 \\
 & 102 \left(\frac{g}{mol} \right) - 54 \left(\frac{g}{mol} \right) \\
 & 38,86 \% - X \\
 & X = 20,57 \% Al
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & SiO_2 \rightarrow Si && 5.2 \\
 & 60 \left(\frac{g}{mol} \right) - 28 \left(\frac{g}{mol} \right) \\
 & 43,31 \% - Y \\
 & Y = 20,21 \% Si
 \end{aligned}$$

$$\frac{Si}{Al} = \frac{20,21 \%}{20,57 \%} = 0,98 \approx 1 \text{ (Valor teórico)}$$

$$\frac{Si}{Al} = \frac{Si \text{ do material de partida (caulim)} + Si \text{ do material adicional}}{Al \text{ do material de partida (caulim)}} \quad 5.3$$

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\left(\frac{\text{massa caulim. Si}\%}{100\%}\right) + \left(\frac{\text{massa material adicional. Si}\%}{100\%}\right)}{\frac{\text{Massa caulim. Al}\%}{100\%}}$$

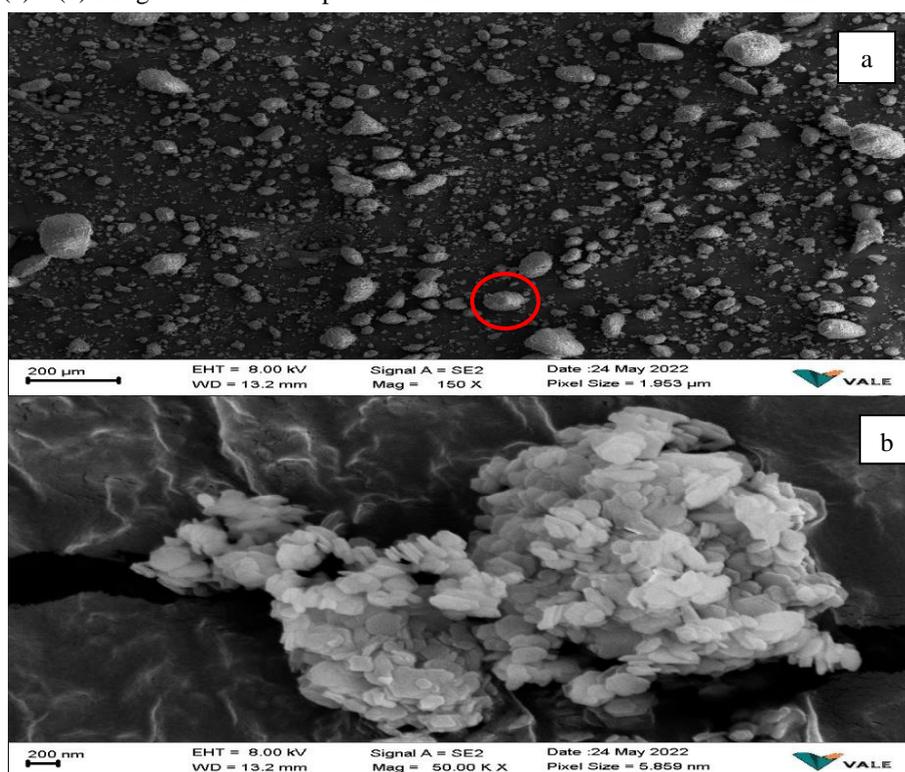
$$\frac{Si}{Al} = \frac{\left(\frac{\text{massa caulim. 20,21}\%}{100\%}\right) + \left(\frac{\text{massa material adicional. Si}\%}{100\%}\right)}{\frac{\text{Massa caulim. 20,57}\%}{100\%}}$$

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do caulim duro

A Figura 5-2 apresenta a micrografia do caulim duro, no qual foi realizada com o intuito de verificar a morfologia do material de partida. A Figura 5-2 (a) apresenta uma escala de 200 μm com magnificação de 150 vezes, no qual verificou-se aglomerados de partículas de diferentes tamanhos, caracterizando-o como um material heterogêneo. As partículas características da caulinita possuem um perfil hexagonal, que estão ausentes nessa imagem. Isso pode ocorrer devido ao baixo grau de ordem estrutural da caulinita no caulim duro, conforme os dupletos observados por DRX, que presumivelmente foi causado por óxidos de ferro ao gerar um empacotamento mais denso e compacto, dificultando o crescimento dos cristais e provocando uma certa dureza estrutural no caulim duro (SANTOS, 1989; PRUETT, 2016; AWAD *et al.*, 2017; PINHEIRO. A, 2021).

A Figura 5-2 (b) mostra o mesmo material em uma escala de 200 nm ou 0,2 μm com a magnificação de 50.00 K vezes, essa aproximação possibilitou a verificação de lâminas hexagonais características da caulinita bem estruturada, todavia, pode-se observar que não há simetria e empilhamento contínuo denotando o deslocamento do eixo *b*. Isso indica que a caulinita não está bem cristalizada, uma vez que a ordem no eixo *b* proporciona empilhamentos regulares ao longo deste eixo. Como já citado na revisão bibliográfica deste trabalho, em caulins sedimentares e argilas refratárias, é possível verificar caulinita com a estrutura apresentando um deslocamento das camadas paralelamente ao eixo *b*, proporcionando ao perfil hexagonal uma menor evidência, com placas menores e mais finas, por vezes, tão finas que apresentam tendência a enrolar nas bordas (SANTOS, 1989; ROCHA JUNIOR, 2015; PINHEIRO, A. 2021), como é visto na Figura 5-2 (b).

Figura 5-2– (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura relativas ao caulim duro.



5.1.4 Análise termogravimétrica (TG), termogravimétrica diferencial (DTG) e calorimetria diferencial por varredura (DSC)

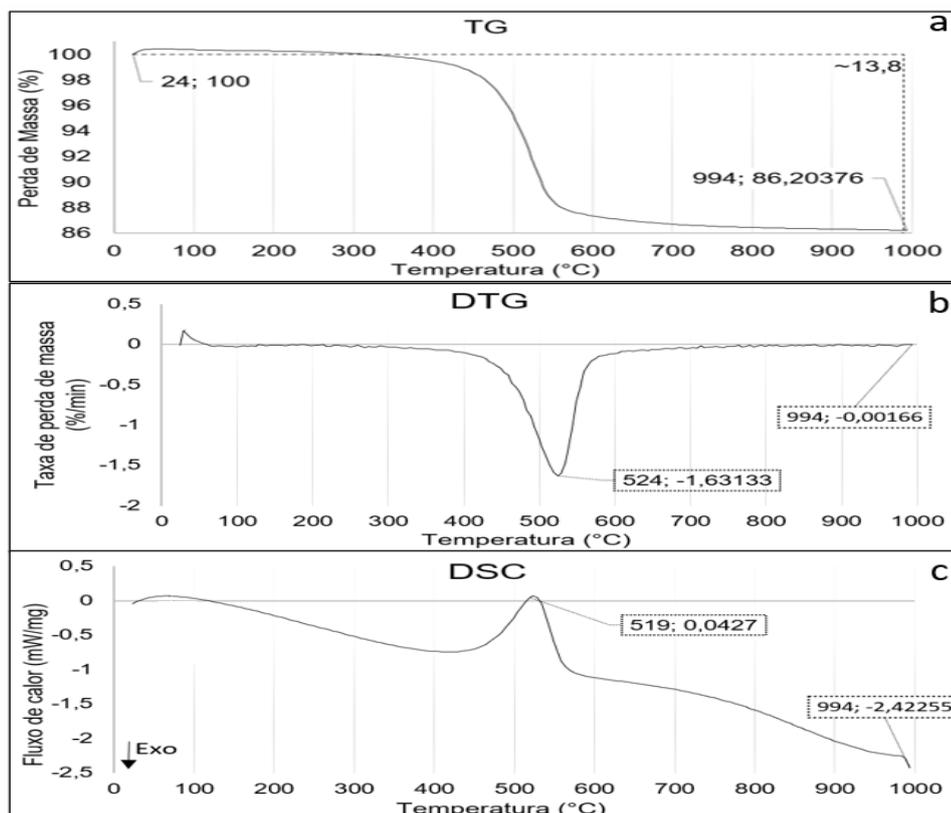
A análise termogravimétrica, termogravimétrica diferencial e calorimétrica do caulim duro (Figura 5.-3), foram realizadas com o objetivo de entender o comportamento térmico e possíveis reações que ocorrem ao longo do aquecimento da amostra.

A análise termogravimétrica (TG) referente a Figura 5-3(a), evidência o fenômeno da desidroxilação, ou seja, a saída de grupos de OH^- que fazem a ligação das folhas tetraédricas com as octaédricas na estrutura da caulinita. Nesse caso, a curva da TG demonstra que o material apresenta perda de massa a partir de $\sim 100^\circ\text{C}$ devido à liberação de umidade, e posteriormente até $300\text{-}350^\circ\text{C}$ pela desidratação do material. A maior perda de massa pode ser visualizada por volta de 400°C a 600°C , sendo que ao término da análise, o total da perda foi em torno de 13,8 %, aproximando-se do valor teórico da caulinita (13,96%) (ARAÚJO, 2016; CARNEIRO, *et al*, 2003; KAKALI *et al*, 2001; MENEZES *et al*, 2007; PINHEIRO. D, 2021).

No caso da análise termodiferencial (DTG) Figura 5-3 (b), observa-se uma perda de massa entre 400° e 600° , representando uma concordância com o resultado da TG, e por sua vez indicando um estágio de decomposição do material, no qual corresponde a desidroxilação da caulinita para a formação de metacaulinita. Para o DSC na Figura 5-3 (c), verifica-se um

evento endotérmico no mesmo intervalo das outras análises, onde acontece a maior perda de massa como verificado na TG.

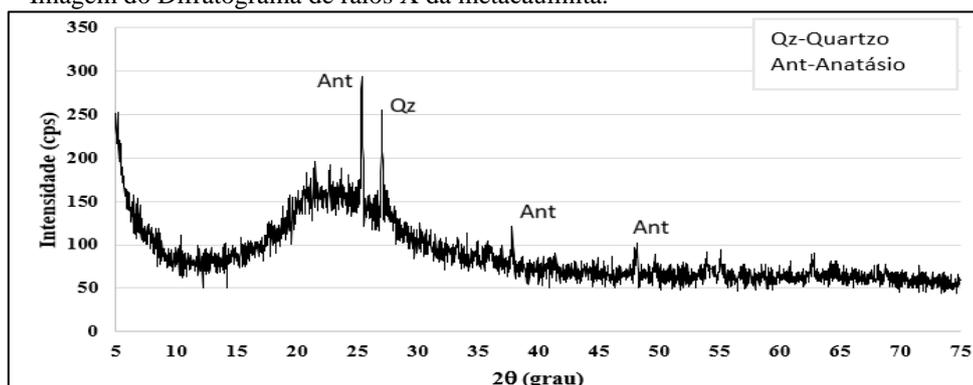
Figura 5-3–Imagem da a) análise termogravimétrica (TG), b) termogravimétrica diferencial (DTG) e c) calorimétrica diferencial por varredura (DSC) do caulim duro.



5.2 Difratoograma de raios X da metacaulinita

A Figura 5-4 apresenta a metacaulinita (material amorfo) obtida através do tratamento térmico do caulim duro a 650°C por 2 horas, no qual é possível observar o desaparecimento dos picos de caulinita visualizados na Figura 5-1, concluindo que as condições favoreceram a desestruturação da caulinita, facilitando a nova reestruturação em sínteses zeolíticas, além de aumentar a reatividade e o direcionamento do tipo zeolítico pretendido. Os picos visualizados de quartzo (27° em 2 θ) e anatásio (25,28°, 37,80° e 48,05° em 2 θ) ainda são detectados nesse material (MAIA., *et al*, 2007; MELO, 2009; SENA, 2013).

Figura 5-4 – Imagem do Difratoograma de raios X da metacaulinita.



5.3 Difratoograma de raios X dos produtos das sínteses zeolíticas em diferentes proporções de Si/Al

A caracterização dos produtos de formação das sínteses, em relação ao DRX, foi realizada usando as fichas PDF identificadas na Tabela 5-3, no qual foi destacado os três picos mais intensos (característicos), com o de intensidade de 100 % em negrito (principal) e dois picos secundários.

Tabela 5-3– Fichas PDF utilizadas para identificação das estruturas cristalinas nos produtos das sínteses.

Minerais (Sigla)	Ficha	Fórmula Química	Picos mais intensos					
			2θ (°)			d _{xxx} (Å)		
Anatásio (Ant)	00-021-1272	TiO ₂	25,28°	48,05°	37,8°	d₀₀₁(3,52)	d ₀₀₅ (1,89)	d ₀₀₃ (2,37)
Quartzo (Qz)	01-078-2315	SiO ₂	26,64°	20,86°	50,15°	d₀₀₂(3,34)	d ₀₀₁ (4,25)	d ₀₀₈ (1,81)
Zeólita A (Lta)	01-089-8015	Na _{94,75} (Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄)(H ₂ O) _{39,17}	7,19°	10,18°	16,13°	d₀₀₁(12,27)	d ₀₀₂ (8,68)	d ₀₀₅ (5,49)
Sodalita (Sdl)	01-081-0705	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(OH) ₂ (H ₂ O) ₂	24,56°	14,1°	35,01°	d₀₀₄(3,62)	d ₀₀₁ (6,27)	d ₀₀₇ (2,56)
Faujasita (Fau)	01-073-1214	Na _{57,7} Al _{57,7} Si _{134,3} O ₃₈₄	6,15°	10,05°	11,8°	d₀₀₁(14,34)	d ₀₀₂ (8,78)	d ₀₀₃ (7,49)
Cancrinita (Ccn)	01-078-2494	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(OH) _{2,04} (H ₂ O) _{2,66}	27,58°	13,97°	18,99°	d₀₀₉(3,23)	d ₀₀₂ (6,33)	d ₀₀₄ (4,66)

Fonte: Programa X`Pert HighScorePlus, Whitney e Evans (2010) e IZA (2017).

Os difratogramas apresentados a seguir pelas Figuras 5-5 a 5-11 são referentes às proporções de Si/Al, que foram realizadas iniciando pela proporção de 1 e depois indo de meio em meio até finalizar em 4, gerando ao todo 7 proporções. Cada figura apresenta quatro difratogramas, indicados pelas letras (a), (b), (c) e (d) que são relacionados, respectivamente, a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.

De forma geral, os difratogramas mostraram que foi possível a formação de zeólitas, com as condições citadas na Tabela 4-1, em todas as proporções realizadas e em baixo tempo reacional (1 hora), este tempo curto de formação foi semelhante ao observado em Pinheiro. A (2021). Ao longo das análises foram verificadas quatro fases zeolíticas, sendo elas a zeólita A (LTA) e sodalita como as principais, e nas sínteses de corrida n°2, 4, 5 e 6 (Si/Al =1,5, 2,5, 3, e 3,5) foram observadas a formação das fases faujasita (somente n°2) e cancrinita. No entanto, as condições reacionais utilizadas não foram favoráveis para uma melhor formação para estas duas últimas.

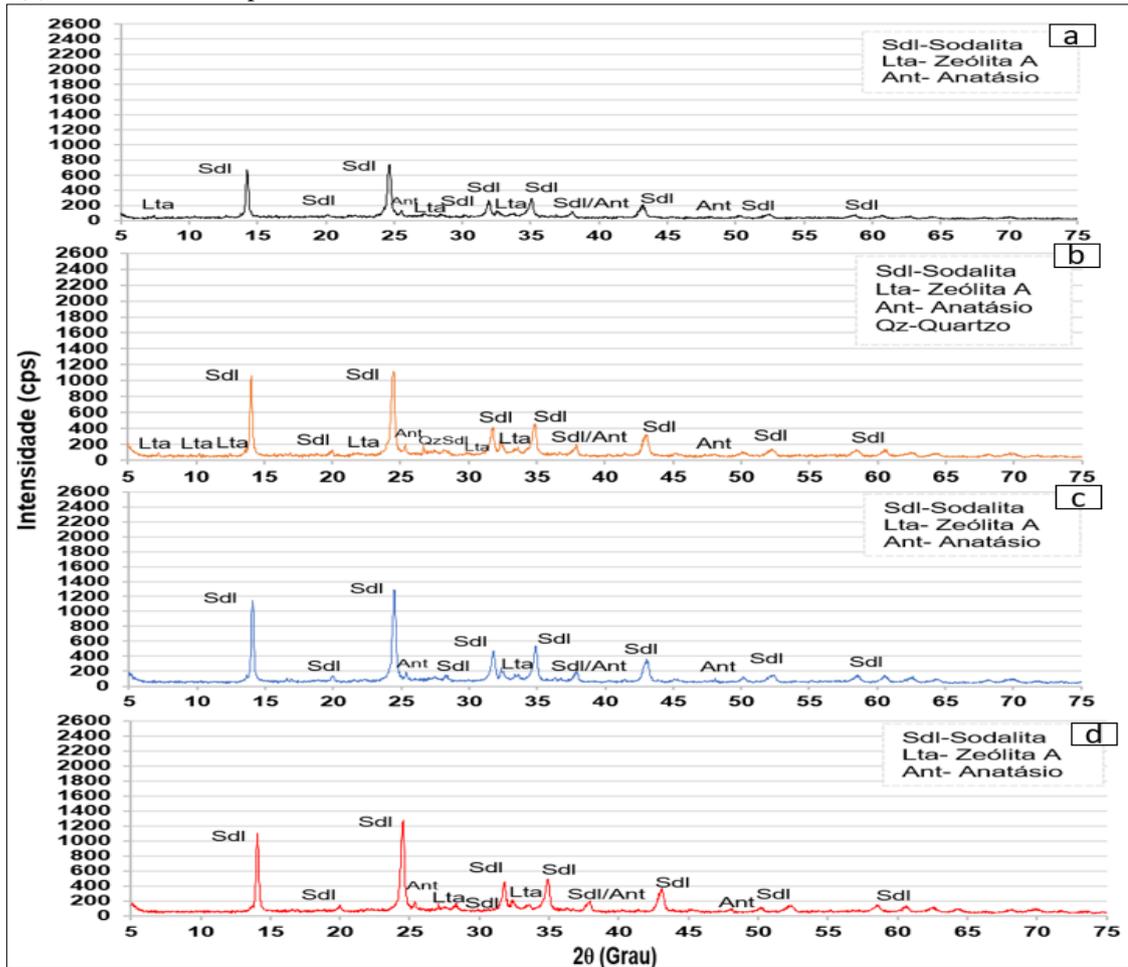
As quatro fases zeolíticas, principalmente a zeólita A e sodalita, corresponderam com a faixa de proporção que podem surgir ao considerar a baixa sílica utilizada (≤ 5), como pode ser visto na Tabela 3-3, e com as condições reacionais verificadas em literatura (Tabela 3-2). Rodrigues (2013), destaca que a formação de mais de uma espécie zeolítica, pode ser verificada durante a síntese de zeólita A, quando se estuda a influência de variáveis, tal como: tempo de síntese, temperatura e concentração de sódio, no material sintetizado, podendo ocorrer a formação de outra fase como hidroxisodalita, possibilitando a determinação das condições mais favoráveis para produzir determinada espécie de zeólita.

Em relação ao grau de ordenamento cristalino, como visto nos difratogramas das figuras em questão, normalmente aumentam com maior tempo de cristalização e ao chegar numa condição favorável podem ser consumidas e tornarem outras zeólitas. Além das fases zeolíticas, também se observou as fases de quartzo e anatásio, minerais acessórios que permaneceram na queima do caulim duro como visto no DRX da metacaulinita (Figura 5-4).

A Figura 5-5 é referente à síntese de Si/Al=1, no qual foi possível observar picos característicos de zeólita A, sodalita, quartzo e anatásio, semelhantes aos encontrados em Pinheiro. A (2021), Sena (2013) e Maia (2007). Todavia, constatou-se que em todas as horas verificadas, os picos de maior intensidade foram o da sodalita, sendo esta a fase constituinte principal. O pico mais intenso da sodalita foi observado entre os períodos de 1, 2 e 4 horas, e apresentou por volta de 6 horas uma estabilidade do pico principal em $2\theta \sim 24^\circ$ ($d_{004}=3,62$), além de uma pequena diminuição dos picos secundários. A zeólita A, se destacou com seu pico principal em $2\theta \sim 7^\circ$ ($d_{001}=12,27$) nas análises de 1 e 2 horas, sendo que em 2 horas houve a presença de picos secundários característicos em 2θ próximo a 10° e 12° ($d_{002}=8,68$ e $d_{003}=7,08$) porém, bem pequenos, que acabaram se tornando resquícios em 4 e 6 horas, que possivelmente foi devido a dissolução da zeólita A no meio para a formação da sodalita. O pico do anatásio permaneceu com intensidade mínima ao longo da síntese, com seu pico principal aparente $2\theta \sim$

25°($d_{001}=3,52$), enquanto que o quartzo se destacou apenas no intervalo de 2 horas. Nesse caso, concluiu-se que para a proporção $Si/Al = 1$, nas condições utilizadas, a fase de melhor formação (intensidade) foi a sodalita nos tempos analisados, com maior destaque, verificando os picos principais, em 4 horas.

Figura 5-5– Imagem dos Difratogramas de raios X da síntese de proporção $Si/Al = 1$, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.

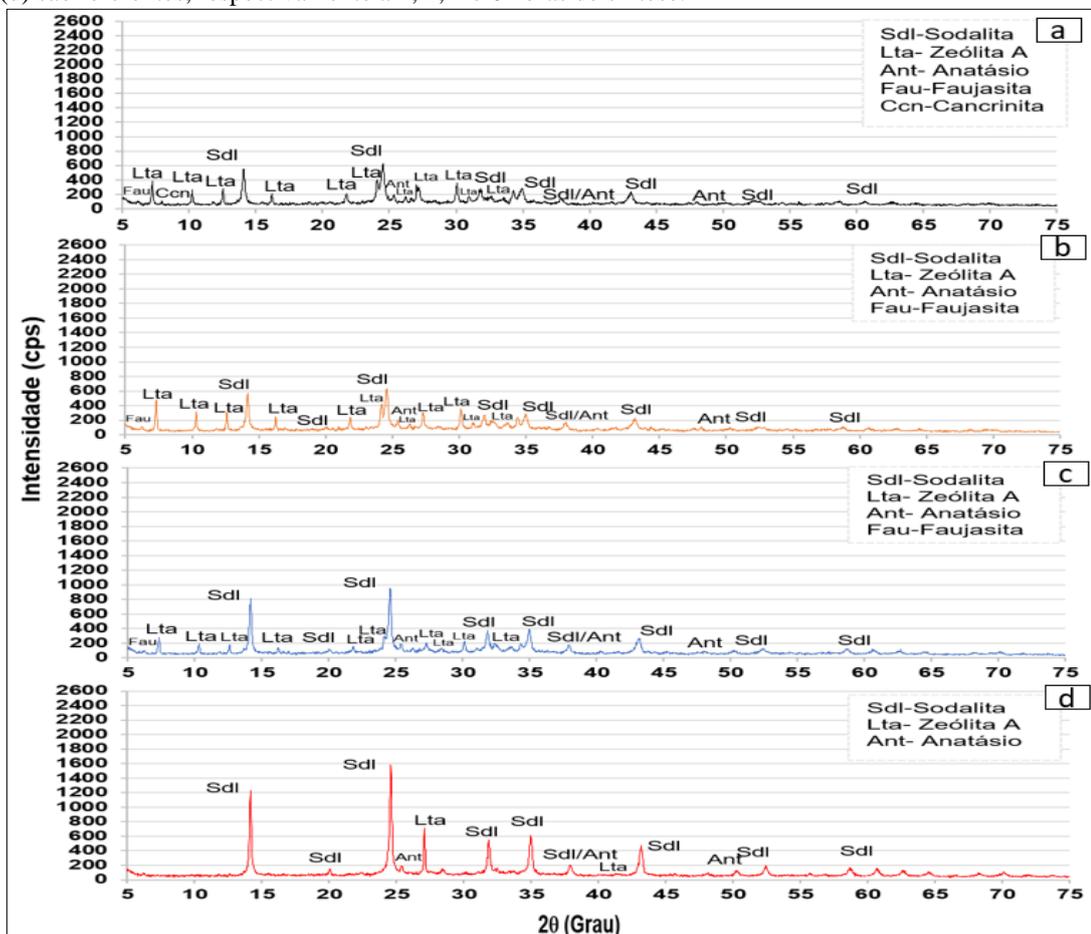


Na síntese de $Si/Al = 1,5$ (Figura 5-6), observou-se a formação de quatro fases zeolíticas, ou seja, uma maior variabilidade. Todavia, a sodalita se manteve como a fase principal, com seus picos característicos aparentes e com a maior intensidade em relação às outras fases, sendo visível que os seus picos se mantiveram constantes até as primeiras duas horas, e cresceram no período de 4 e 6 horas. Nesse caso, é destacado a lei de Oswald, no qual a sodalita se formou a partir da dissolução da zeólita A, uma vez que esta teve maior ocorrência nas primeiras horas, porém, diminuiu drasticamente às 4 horas, sendo um pico secundário inferior às 6 horas. A síntese de $Si/Al = 1,5$ apresentou comportamento semelhante a $Si/Al = 1$ em relação a tendência de formação de picos de sodalita e dissolução dos picos de zeólita A durante a síntese.

As zeólitas cancrinita e faujasita apareceram com apenas um único pico cada, sendo respectivamente o secundário em $2\theta \sim 8^\circ$ ($d_{001}=10,96$) em 1 horas e principal em $2\theta \sim 6^\circ$ ($d_{001}=14,34$) nos horários de 1, 2 e 4 horas, similar aos picos vistos em Coelho (2016), Maia *et al* (2017) e Maues *et al.*, (2018). Também constatou que entre 1 e 2 horas houve dissolução total da cancrinita e aumento de zeólita A, das 2 às 4 horas diminuição de zeólita A e aumento de sodalita e por fim, das 4 às 6 horas dissolução total da faujasita e zeólita A, sendo esta última apresentando apenas resquícios. Desse modo, a preferência das fases zeolíticas na proporção Si/Al = 1,5 foi partilhada entre a zeólita A e sodalita nas duas primeiras horas, no qual a fase de melhor formação em relação a fase única e intensidade foi a sodalita no período de 6 horas.

Breck (1973) destaca que a sodalita pode ser formada a partir da metacaulinita, utilizando a base de hidróxido de sódio por um longo período, tendo a formação inicial da zeólita A, e posteriormente, a formação da sodalita, corroborando com o ocorrido nesta síntese, em que o passar do tempo, modificou o tipo de zeólita no meio reacional. Em relação aos minerais acessórios, verificou-se apenas o anatásio que permaneceu com seus picos característicos com baixa intensidade ao longo da síntese.

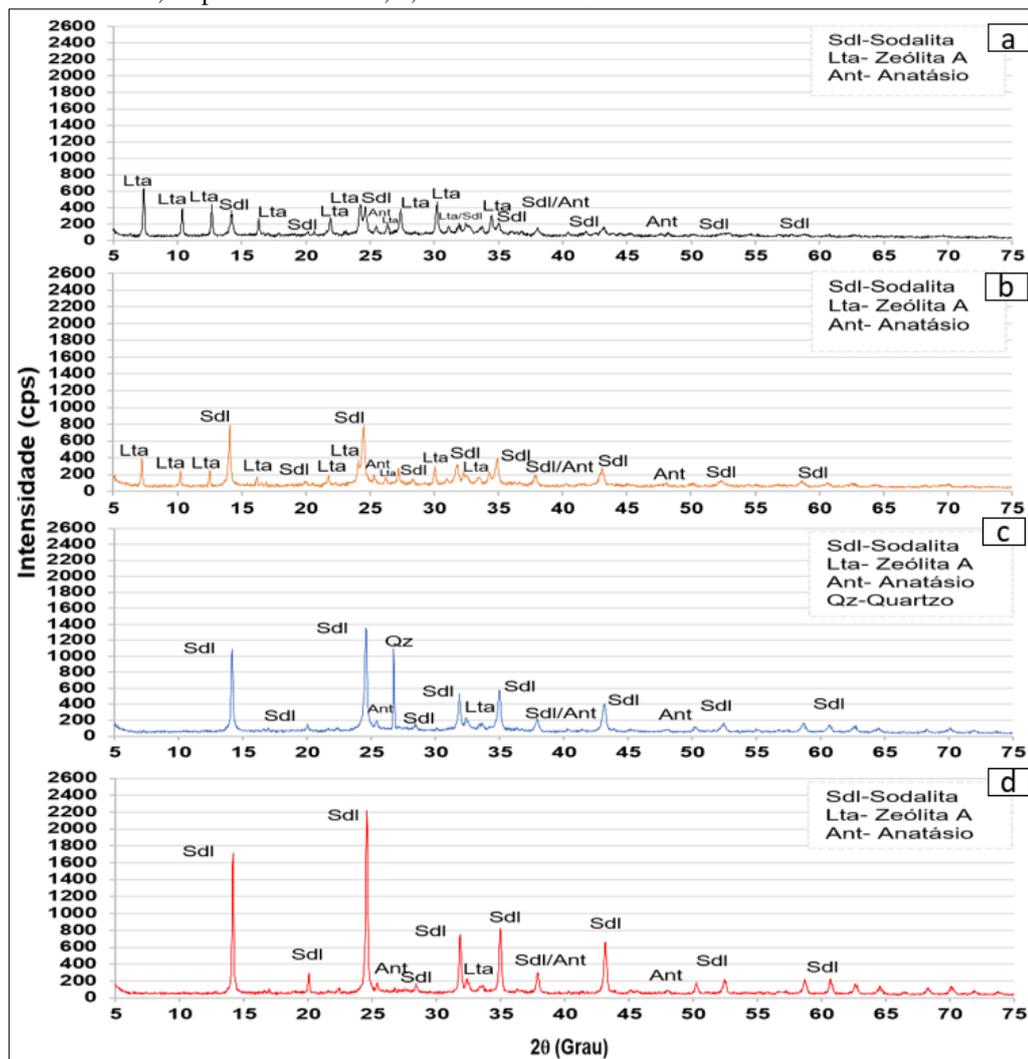
Figura 5-6– Imagem dos Difratomogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 1,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



Os difratogramas da Figura 5-7, são relativos à síntese de proporção Si/Al=2. Este apresentou semelhança com a síntese Si/Al= 1, apresentando duas fases zeolíticas, sendo elas a zeólita A e a sodalita. Ao observar os difratogramas verificou-se que a proporção utilizada favoreceu a maior produção de zeólita A no tempo de 1 hora, com picos mais preponderantes e intensos que a sodalita, todavia diminuíram em 2 horas e se tornaram resquícios em 4 e 6 horas. Nesse caso é possível observar que a diluição da zeólita A proporcionou a formação e crescimento da sodalita, uma vez que os picos de característicos desta última em $2\theta \sim 25^\circ$, 14° e 35° ($d_{004}=3,62$, $d_{001}=6,27$ e $d_{007}=2,56$) cresceram constantemente a partir de 2 horas. A partir disso, a fase de melhor formação em relação a intensidade e fase única, foi a sodalita no período de 6 horas. Rocha Junior *et al* (2015), em seu trabalho, utilizou a proporção de Si/Al=2, com o uso de caulim duro calcinado a 600°C para produção de zeólitas, cujo resultado formou zeólitas A e sodalita, semelhante ao ocorrido no trabalho em questão.

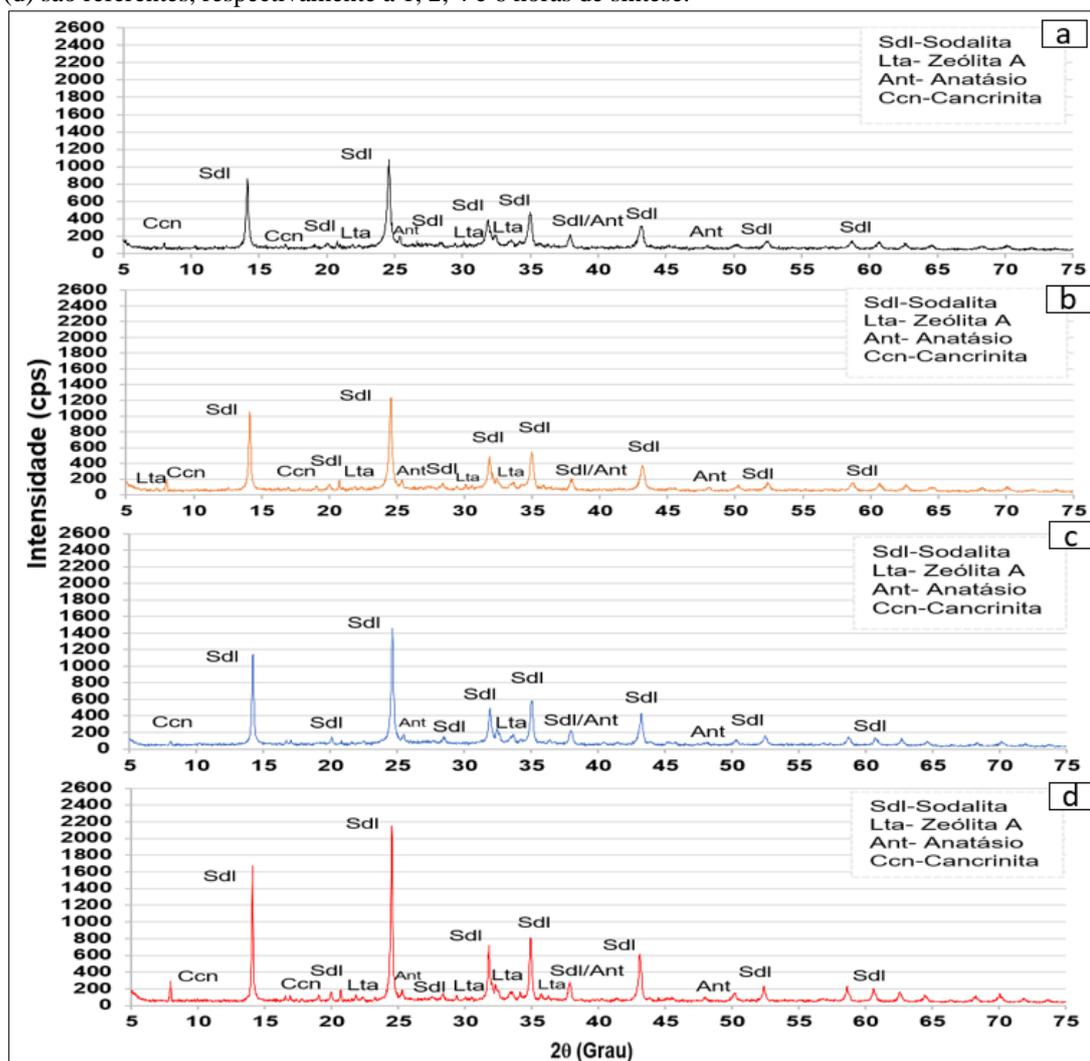
O anatásio permaneceu com intensidade mínima ao longo da síntese, com seu pico principal aparente $2\theta \sim 25^\circ$ ($d_{001}=3,52$), enquanto o quartzo no ângulo $2\theta \sim 26^\circ$ ($d_{002}=3,34$) se destacou apenas no intervalo de 4 horas, porém, com um crescimento acentuado, ultrapassando picos secundários de sodalita. Esse crescimento, pode ser devido a dissolução da zeólita A, como visto entre o período de 2 às 4 horas, que inseriu Si no meio reacional, formando tanto a sodalita quanto o quartzo. O quartzo no intervalo de 6 horas, não é mais aparente, visto que este pode ter sido dissolvido, contribuindo para a formação da sodalita. De acordo com Izidoro (2013), o quartzo não pode ser dissolvido substancialmente durante o processo clássico e permanece na zeólita, sendo que parte da sílica incorporada no material zeolítico não faz parte somente da estrutura zeolítica formada, mas também do quartzo ainda presente no material final.

Figura 5-7– Imagem dos Difratogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 2, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



A Figura 5-8, apresenta os difratogramas referentes a síntese de proporção Si/Al=2,5, em que se verifica três fases zeolíticas, sendo a sodalita a de maior importância em todo o período de reação, com picos de grande intensidade desde 1 hora de reação e crescendo constantemente, apresentando maior intensidade em 6 h. Os picos de zeólita A e cancrinita são picos secundários, cuja cancrinita tem pico em $2\theta \sim 8^\circ$ ($d_{001}=10,96$) que permanece durante toda a reação. A zeólita A, apresentou um único pico característico em 2θ próximo a 7° ($d_{001}=12,27$) em 2 horas, enquanto nos outros períodos são picos com intensidade inferior aos três considerados principais. Em relação ao mineral acessório anatásio, que permaneceu com intensidade mínima ao longo da síntese, apresentou seu pico principal em $2\theta \sim 25^\circ$ ($d_{004}=3,62$).

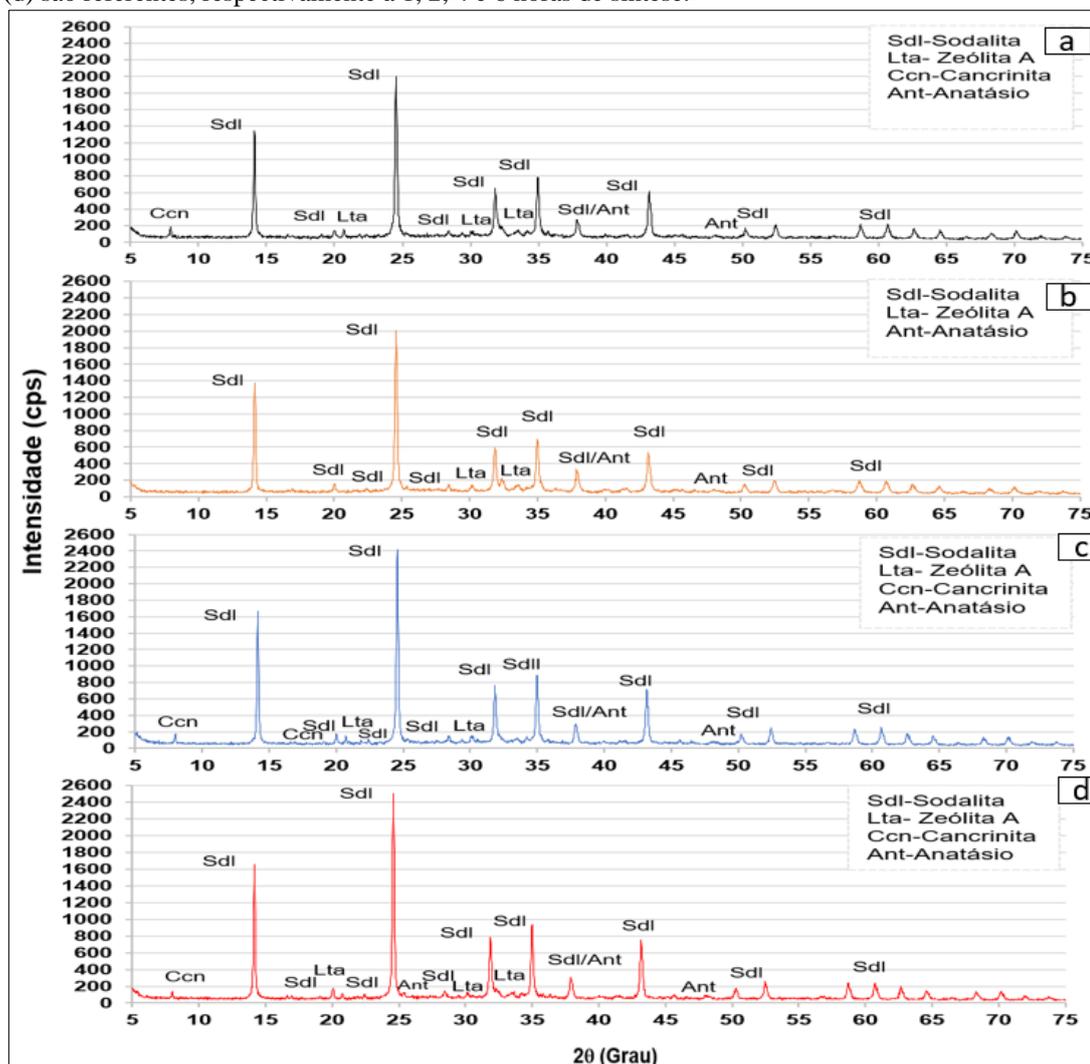
Figura 5-8– Imagem dos Difratogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 2,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



A síntese de Si/Al=3 (Figura 5-9) teve semelhança com a síntese de Si/Al = 2,5, ao apresentar as mesmas fases zeolíticas. De acordo com a tendência de intensidade dos picos, a sodalita prevalece como a fase de maior destaque, com picos mais intensos, cujo intervalo de 1 a 2 hora apresenta a estabilidade do pico principal em $2\theta \sim 24^\circ$ ($d_{004}=3,62$), diminuição do pico $\sim 35^\circ$ ($d_{007}=2,56$) e crescimento do pico $\sim 14^\circ$ ($d_{001}=6,27$), porém de forma mínima. De 2 a 4 horas houve um crescimento proeminente dos picos de sodalita e, de 4 às 6 horas ocorreu estabilidade, com um leve crescimento do pico principal. A zeólita A apresentou picos secundários, mas não característicos, já a cancrinita é identificada com um pico em $2\theta \sim 8^\circ$ ($d_{001}=10,96$), que permanece durante toda a reação, com exceção da análise de 2 horas, já o anatásio, apresentou picos secundário característico em 2θ de aproximadamente 37° e 48° ($d_{003}=2,37$ e $d_{005}=1,89$) com o principal aparente somente em 6 horas.

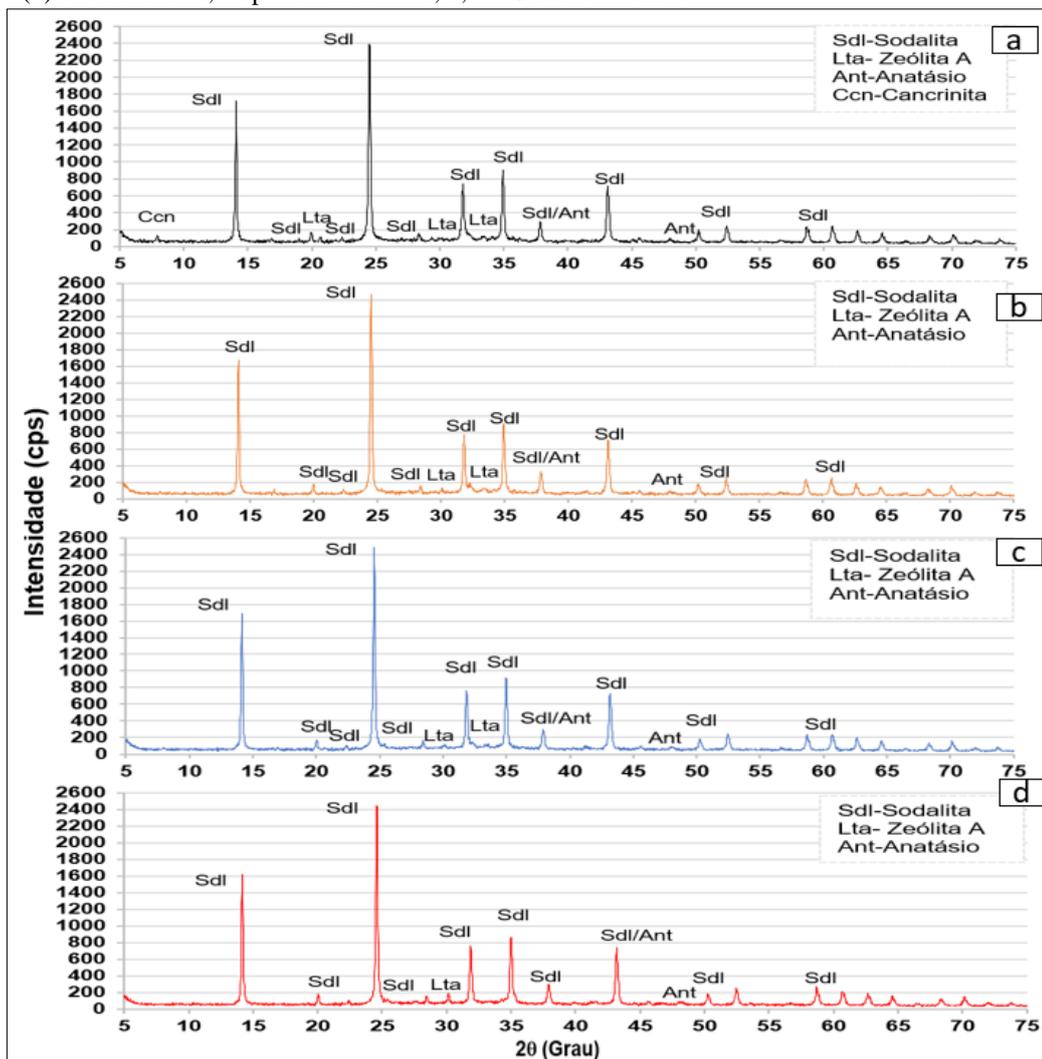
Por fim, pode-se dizer que a fase de melhor formação foi a sodalita, com maior destaque em 4 horas, uma vez que houve estabilidade em 6 horas. Nesse caso, a diferença entre a análise de 4 e 6 horas foi pequena, não precisando levar a análise 2 horas a mais.

Figura 5-9– Imagem dos Difratogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 3, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



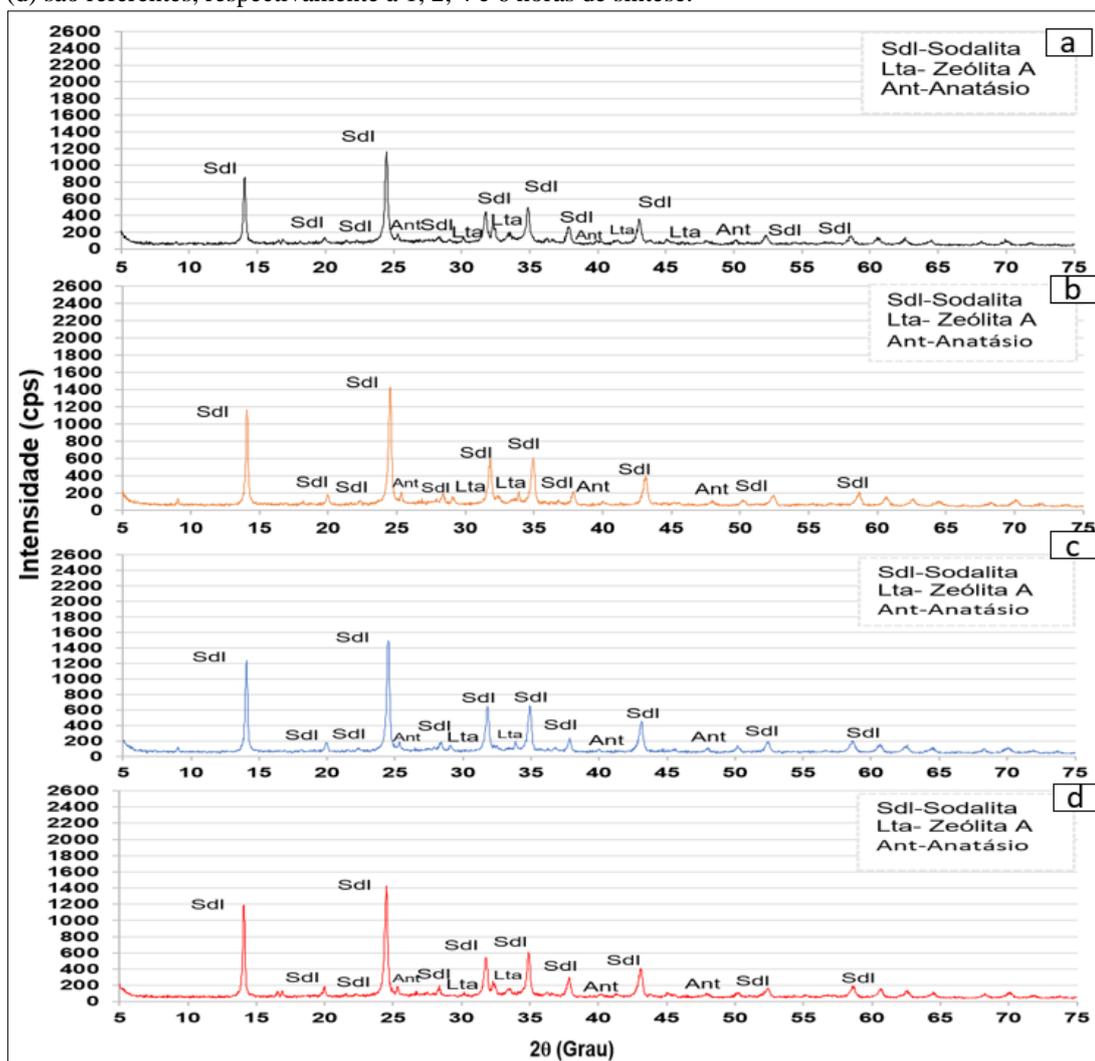
Os difratogramas da Figura 5-10, relativos à síntese de proporção Si/Al=3,5, teve como destaque a sodalita como fase prioritária em todas as análises realizadas, com pequenas variações dos picos, mas nada de forma relevante. A zeólita A apresentou picos secundários, mas não característicos, enquanto a cancrinita é identificada com o pico em $2\theta \sim 8^\circ$ ($d_{001}=10,96$) apenas na síntese de 1 hora. O anatásio foi verificado apenas em picos secundário característico em $2\theta \sim 37^\circ$ e 48° ($d_{003}=2,37$ e $d_{005}=1,89$). Dessa forma, pode-se dizer que a reação de melhor destaque, considerando os três picos principais da sodalita, menor quantidade de fases zeolíticas, estabilidade e tempo, foi a de 2 horas.

Figura 5-10– Imagem dos Difratomogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 3,5, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



A síntese de proporção Si/Al=4 (Figura 5-11) apresentou as fases zeolíticas sodalita e zeólita A, no qual a sodalita foi a fase de maior destaque em todo o período da síntese, já a zeólita A, apresentou picos secundários, porém nenhum dos três principais característicos foi verificado. Em relação a sodalita, no período de 1 a 2 horas, observou-se crescimento representativo da intensidade, continuando de forma mais discreta até 4 horas, ocorrendo uma pequena diminuição dos picos, em 6 horas. Nesse caso, apesar da análise de 4 horas ter uma pequena intensidade maior que a de 2 horas, a diferença foi bem pequena, considerando que houve um período de 2 horas entre as amostras, por esse motivo, considerando os três picos principais da sodalita, tempo e estabilidade, a de melhor formação foi no período de 2 horas.

Figura 5-11– Imagem dos Difratogramas de raios X da síntese de proporção Si/Al = 4, das quais as letras (a), (b), (c) e (d) são referentes, respectivamente a 1, 2, 4 e 6 horas de síntese.



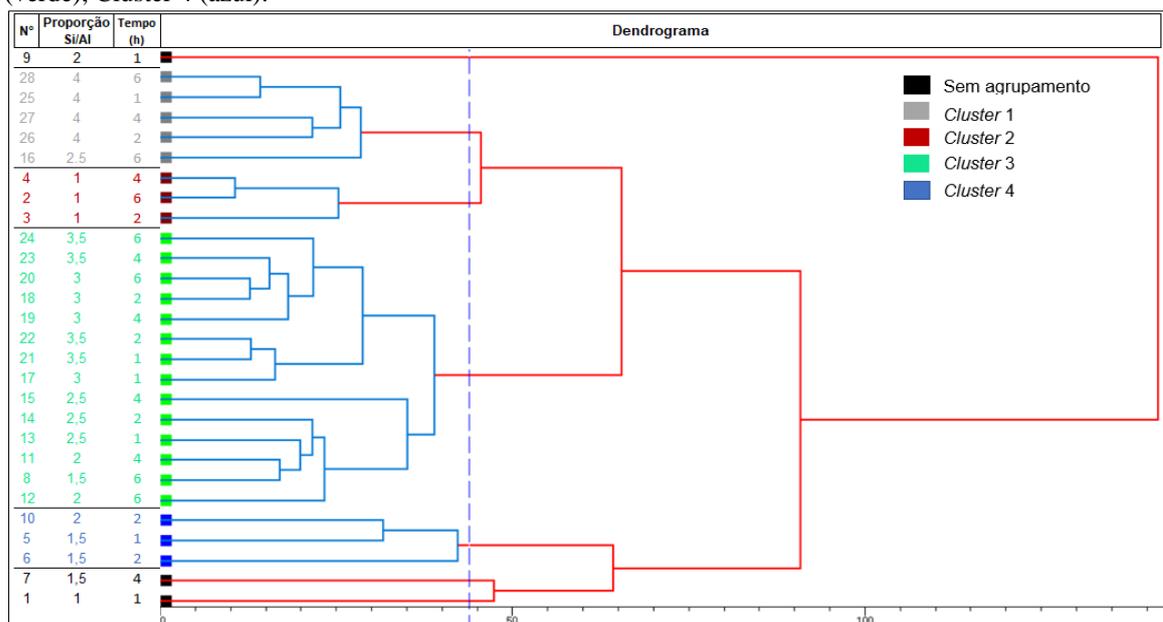
Simplificando, a partir do que foi verificado, considerando as características do meio reacional propostas no trabalho em questão, a zeólita de melhor formação foi a sodalita em todas as proporções de Si/Al utilizadas, com exceção da análise em Si/Al = 2 em 1 hora, em que os picos de zeólita A, ultrapassaram os de sodalita na intensidade. Em relação a proporção (Si/Al) e preferência da zeólita sodalita, ressalta-se como visto nos resultados já abordados, a proporção Si/Al = 3,5 e 4 no tempo de 2 horas, Si/Al = 1 e 3 em 4 horas e Si/Al = 1,5; 2 e 2,5 em 6 horas.

A Figura 5-12, apresenta um dendrograma baseado nos difratogramas dos produtos sintetizados, formando com auxílio do Programa X`Pert HighScorePlus, em que são mostrados agrupamentos de acordo com a análise *clusters*. Metz (2006), cita que um *cluster* se caracteriza, como sendo um agrupamento composto de um número não fixo de objetos (exemplos) similares de acordo com uma medida de similaridade. O dendrograma apresenta uma estrutura

hierárquica desses agrupamentos, no qual cada nível do dendrograma descreve um conjunto diferente de agrupamentos. A análise gerou um total de 4 *clusters* com distância máxima de ligação de aproximadamente 44, sendo que 3 análises não apresentaram *cluster* (n° 1, 7 e 9). A análise n° 9 (Si/Al=2 de 1 h) é a de maior dissemelhança das demais, uma vez que está distante dos *clusters* estabelecidos entre ela e entre todas as outras. Isso pode ser explicado, uma vez que esta análise favoreceu a formação de zeólita A, diferente das outras. As análises que apresentaram uma maior semelhança em relação a proporção, se estabeleceram no mesmo *Cluster*, podendo citar as análises de Si/Al =4 (*Cluster* 1) e Si/Al= 3 e 3,5 (*Cluster* 3), enquanto Si/Al= 1 (*Cluster* 2 e sem agrupamento), Si/Al= 1,5 (*Cluster* 3, 4 e sem agrupamento) e Si/Al= 2 (*Cluster* 3, 4 e sem agrupamento), não tiveram tanta similaridade entre si, uma vez que foram para agrupamentos diferentes. Tanto a diferença quanto a semelhança, pode ser explicado devido às características intermediárias entre os grupos bem representados, como diferenças por posição e intensidade dos picos ou a presença ou ausência de fases intermediárias ou amorfa (PINHEIRO. D, 2021).

A partir das observações dos difratogramas pode-se inferir que os *clusters* 1 e 2 apresentam corridas com características de fases semelhantes. Ambos os grupos apresentam fases de zeólita A e sodalita, e possuem uma diferença pequena quanto à intensidade dos picos, com exceção da análise n°16, que apresenta cancrinita e picos com intensidade mais elevada. Esses dois grupos foram agrupados em um, ao serem comparados com o *clusters* 3, este último possui o maior número de análises semelhantes, agrupando proporções de Si/Al de 1,5, 2, 2,5, 3 e 3,5. Os componentes do *clusters* 4, possuem picos de zeólita A e sodalita com intensidade semelhantes, favorecendo picos maiores de sodalita, porém, os picos de zeólita A tiveram intensidade significativa. Esse grupo teve uma maior semelhança com análises sem agrupamentos. No caso das análises sem agrupamento n° 1 e 7, em relação a diferença delas com o restante de seu grupo de mesma corrida (proporção Si/Al), pode-se dizer que a n° 1 foi a que apresentou picos com menor intensidade, já a n° 7 teve picos mais intensos e uma quantidade reduzida de zeólita A.

Figura 5-12– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma – Cluster 1 (cinza), Cluster 2 (vermelho), Cluster 3 (verde), Cluster 4 (azul).



A Tabela 5-4 e a Figura 5-13, apresentam os dados do tamanho do cristalito das zeólitas de maior destaque no trabalho, no caso, a sodalita e a zeólita A. O cálculo foi realizado através do Programa *X`Pert HighScorePlus* pela equação de Scherrer utilizando FWHM (largura meia altura). Os dados apresentados foram a média de 2 a 3 picos de cada zeólita.

De acordo com a Figura 5-13 constatou que a sodalita se manteve na faixa de 373 a 759 Å, enquanto a zeólita A de 244 a 1045 Å. Na zeólita A teve um ponto zero devido a análise não ter no mínimo 2 picos para verificação. Os tamanhos encontrados se apresentaram maiores aos verificados no trabalho de Kaminishikawahara *et al.*, (2015) para sodalita e, semelhantes aos de Silva (2022) para zeólita A.

A partir das proporções de Si/Al e dos dados obtidos verificado na Tabela 5-4, foi realizada as seguintes pontuações:

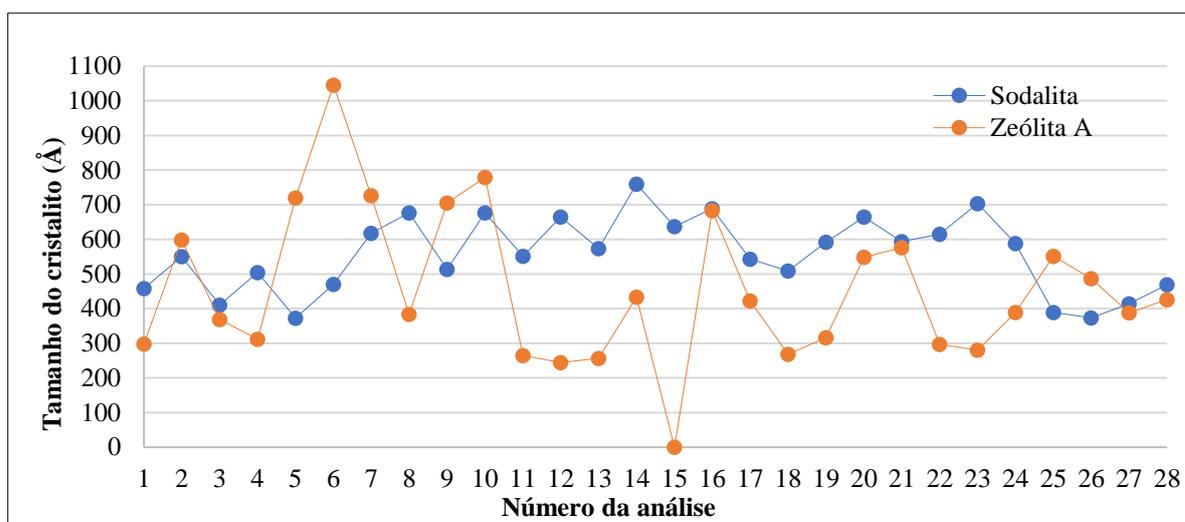
- Si/Al=1 (números de 1 a 4): os maiores cristalitos, de ambas as zeólitas, estão no período de 2 horas. Depois deste horário, a zeólita A teve uma diminuição constante, enquanto a sodalita diminuiu até 4 horas e aumentou às 6 horas;
- Si/Al=1,5 (números 5 a 8): os maiores cristalitos de sodalita se encontram às 6 horas e de zeólita A às 2 horas. Os cristais de sodalita cresceram ao longo da reação, enquanto a zeólita A após o período de 2 horas decaiu.
- Si/Al=2 (números 9 a 12): o comportamento da tendência dos cristalitos foi semelhante a Si/Al=1;

- Si/Al=2,5 (números 13 a 16): apresentou os maiores cristalitos de sodalita às 2 horas e de zeólita A às 6 horas. Ambos cresceram até 2 horas, diminuíram até 4 horas e aumentaram às 6 horas;
- Si/Al=3 (números 17 a 20): é exposto os maiores cristalitos, de ambas as zeólitas, no período de 6 horas. Ambos diminuíram até 2 horas e posteriormente cresceram até às 6 horas;
- Si/Al=3,5 (número 21 a 24): é destacado os maiores cristalitos de sodalita às 4 horas e de zeólita A no período de 1 hora. A sodalita cresceu até às 4 horas e decaiu às 6 horas, enquanto a zeólita A teve o comportamento oposto da sodalita e;
- Si/Al=4 (números 25 a 28): apresentou os maiores cristalitos de sodalita às 6 horas e de zeólita A na faixa de 1 hora. A zeólita A decaiu até às 4 horas e cresceu às 6 horas. A sodalita diminuiu até às duas horas e cresceu em seguida.

Tabela 5-4 -Tamanho do cristalito pela Equação de Scherrer.

N° da análise	Proporção Si/Al	Horário	Tamanho do cristalito	
			Sodalita	Zeólita A
1		1	459	298
2	1	2	551	598
3		4	410	368
4		6	505	312
5		1	373	720
6	1,5	2	470	1045
7		4	618	726
8		6	677	384
9		1	514	705
10	2	2	677	779
11		4	551	264
12		6	665	244
13		1	574	256
14	2,5	2	759	433
15		4	637	0,0
16		6	689	682
17		1	543	422
18	3	2	509	268
19		4	592	316
20		6	665	548
21		1	594	576
22	3,5	2	615	297
23		4	703	280
24		6	588	389
25		1	389	551
26	4	2	374	486
27		4	414	388
28		6	469	425

Figura 5-13– Gráfico do tamanho dos cristaltos das zeólitas A e sodalita destacados na Tabela 5-4.



5.4 Difratoograma de raios X dos produtos das sínteses zeolíticas em diferentes proporções de Si/Al (análise por tempo de síntese)

As Figuras a seguir são referentes aos difratogramas verificados em um mesmo tempo, contudo com relação de Si/Al diferentes. A razão Si/Al na reação apresenta um papel na composição e estrutura do produto cristalizado. Em geral, para proporções baixas de Si/Al (≤ 5), zeólitas como a A(LTA), X(faujasita) e hidroxisodalita são preparadas com forte alcalinidade. Todavia, não existe nenhuma correlação quantitativa da relação de Si/Al inicial da mistura reacional e a relação de Si/Al do produto da síntese, sendo necessário que as outras condições bem otimizadas sejam acertadas a fim de obter no produto final e a relação de Si/Al desejada (HILDEBRANDO, 2012).

Em relação a condição tempo, a Figura 5-14 apresenta os difratogramas das sínteses de todas as proporções realizadas no período de 1 hora, em que foi possível comprovar a formação de zeólitas em um curto período de tempo e com uma cristalização satisfatória. Ao analisar os difratogramas, verificou-se que ao priorizar a formação de zeólita A, deve-se preferir a proporção de Si/Al=1,5 e 2, com ênfase para a 2. Este ponto, apesar de ter picos de baixa intensidade, foi o único que apresentou picos característicos mais intensos que os da sodalita. A sodalita, por sua vez, é a fase de maior representatividade em relação às sínteses realizadas no período de 1 hora, e teve melhor formação entre Si/Al=2,5 a 4, sendo a 3,5, a mais relevante, com pico principal chegando a 2400 cps de intensidade, já a cancrinita e faujasita aparentes, respectivamente, em Si/Al=1,5, 2,5, 3 e 3,5 e Si/Al=1,5 não tiveram boa formação ao levar em

conta as condições reacionais utilizadas, todavia foram presentes com picos característicos de baixa intensidade.

Ao analisar de forma geral, nas condições aplicadas e no período de 1 hora, é possível observar que na proporção entre 1 a 2, não houve um efeito tão favorável na cristalização, oposto do verificado no intervalo de 2,5 a 4, que apresentou picos de elevada intensidade e estreitos, com crescimento da intensidade proporcional ao aumento da proporção de Si/Al, com exceção de Si/Al= 4 que evidenciou um decaimento da eficiência, ou seja, para esta proporção as condições aplicadas não favorecem uma formação aceitável, uma vez que em proporções menores houve uma qualidade melhor de cristalização.

Para nível de comparação, examinou o dendrograma (Figura 5-15) dos difratogramas da análise de 1 hora, que por sua vez, apresentou um único *cluster* referente ao intervalo de Si/Al entre 2,5 a 4, sendo as proporções de 3 e 3,5 com maior semelhança entre si, e os de 2,5 e 4 uma maior desigualdade, que pode ser referente a intensidade dos picos de sodalita, além da presença ou não da cancrinita. Dentre as análises sem agrupamento, a de proporção 1 se assemelha ao *cluster*, enquanto as proporções de 2 e 1,5 formam um grupo, que por sua vez se difere do restante das análises, a explicação mais plausível, é devido a presença da zeólita A em maior quantidade.

Figura 5-14– Imagem dos Difratomogramas de raios X das sínteses do período de 1 hora. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.

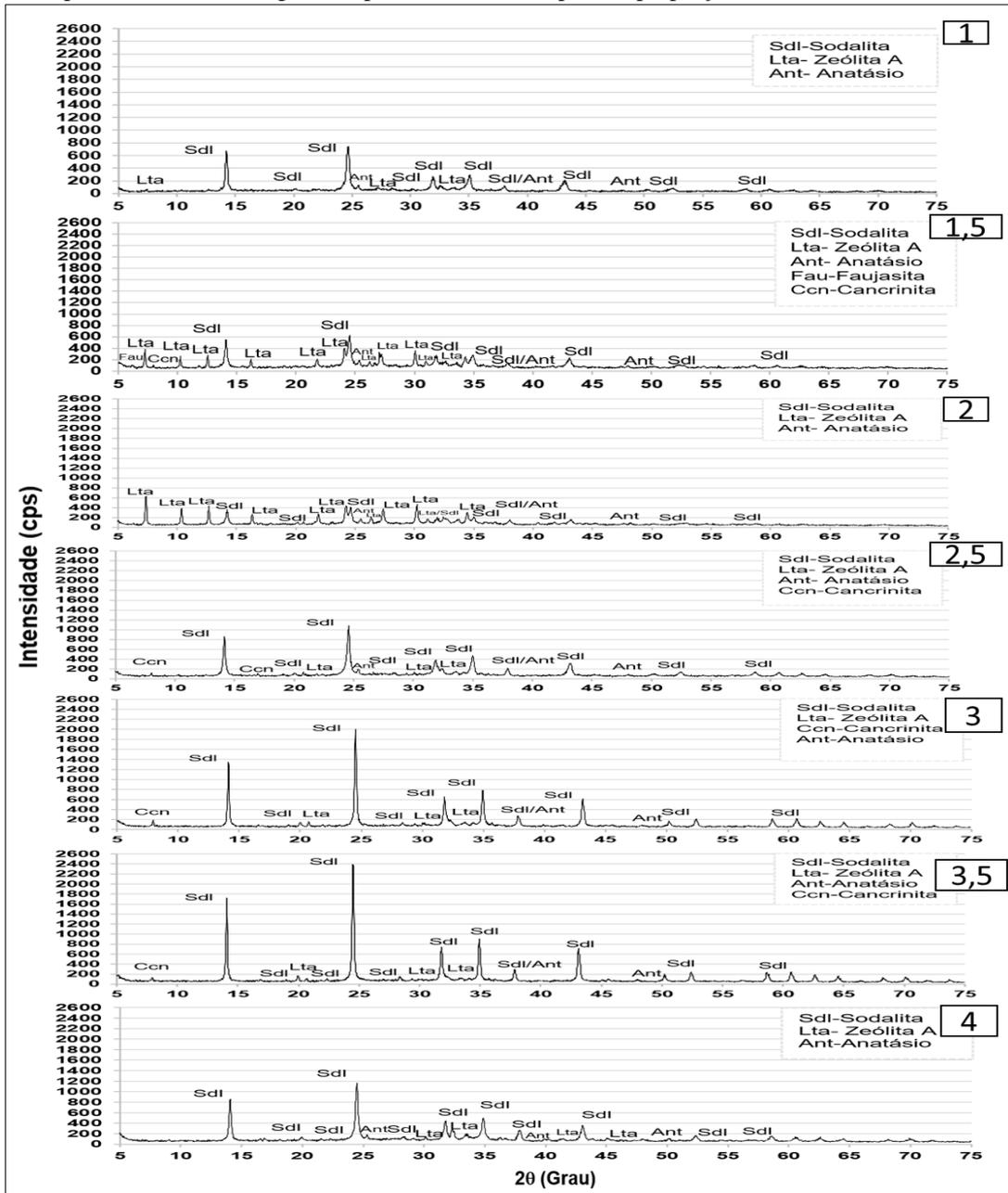
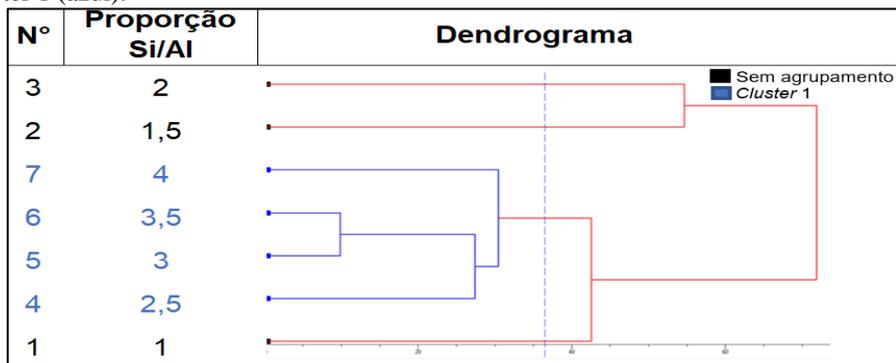


Figura 5-15– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 1 hora – Cluster 1 (azul).



Os difratogramas apresentados na Figura 5-16 são referentes às sínteses realizadas no período de 2 horas. Neste intervalo, a zeólita A apresentou picos característicos de destaque nas proporções de 1,5 e 2, todavia, nenhum dos picos se sobressaíram em relação aos da sodalita. Estas duas proporções são as que mais se destacaram, apresentando picos de menor intensidade, possivelmente pela divisão dos componentes de formação entre as zeólitas A e sodalita, não favorecendo um dos lados. A proporção de 1 e 4, tiveram um aumento de sua intensidade, sendo que o Si/Al=1 se aproximou da proporção de 2,5, uma vez que entre 1 hora e 2 horas, não observou um crescimento considerável de intensidade dos picos característicos do restante das análises. A tendência de intensidade como um todo, se assemelhou do que foi verificado no período de 1 h, com a análise de 3,5 com os picos mais acentuados, as de Si/Al= 1,5 e 2 com picos de menor intensidade, e a proporção 4 apresentando a diminuição da eficiência de formação zeolítica com o aumento da proporção.

O dendrograma da Figura 5-17, analisou os difratogramas das análises de 2 horas. Nesse caso, verificou-se dois *Cluster* que se formaram da dissociação de um, como visto no período de 1 hora, ou seja, a diferença ao longo do tempo foi aumentando, sendo o primeiro grupo formado pela proporção 2,5 e 4, enquanto o segundo se trata dos pontos 3 e 3,5. Esses grupos apresentam semelhança em relação a formação de sodalita e se diferem na intensidade de seus picos, sendo o segundo *cluster* o de melhor formação. Os outros fatores se assemelham ao verificado no período de 1 hora.

Figura 5-16– Imagem dos Difratogramas de raios X das sínteses do período de 2 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.

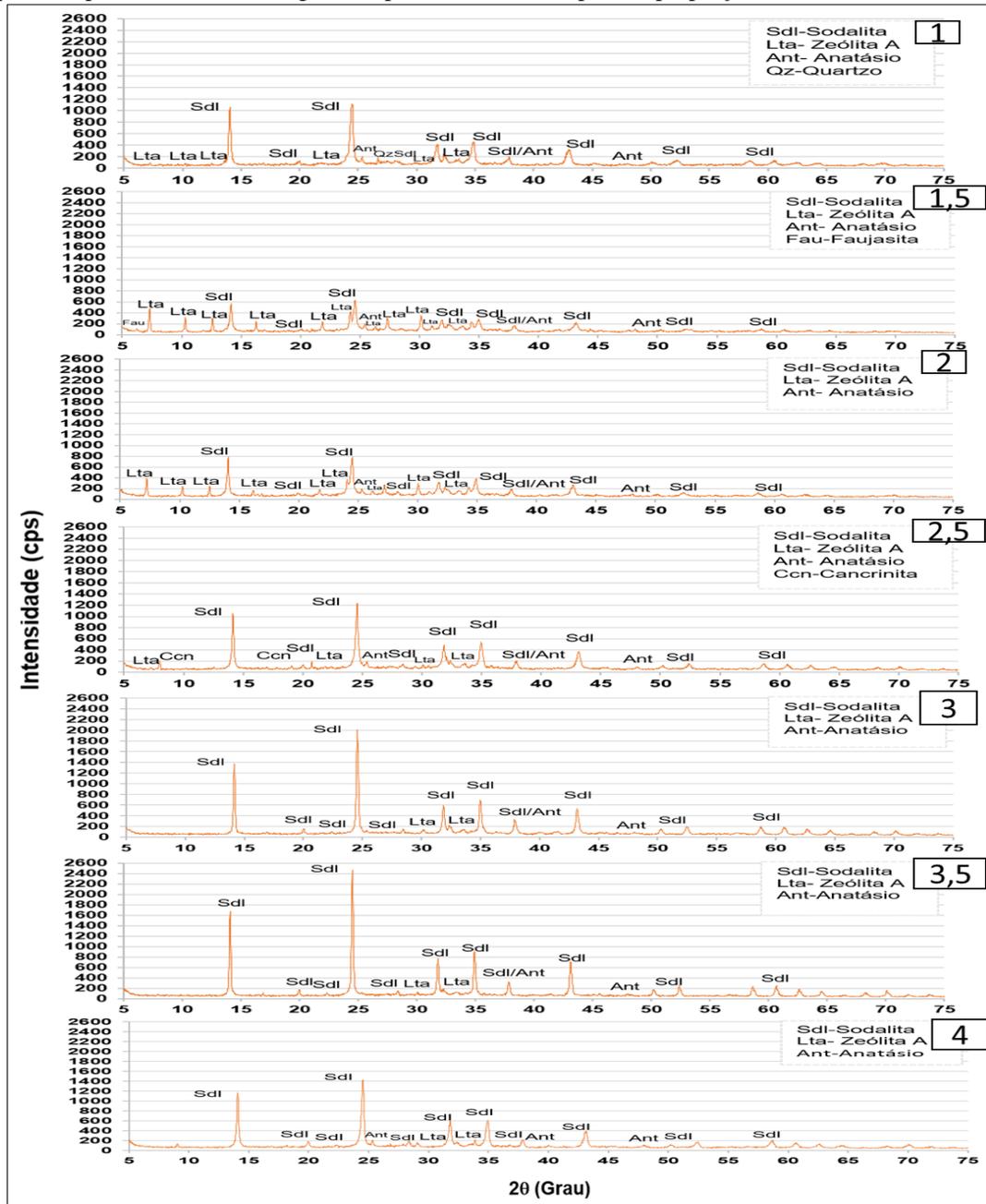
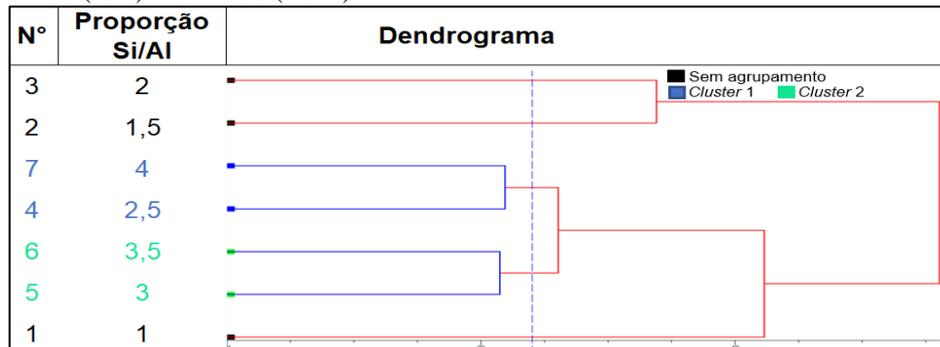


Figura 5-17– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 2 horas – Cluster 1 (azul) e Cluster 2 (verde).



A Figura 5-18, relativa aos difratogramas do tempo de 4 horas, mostrou picos mais intensos em relação ao período de 2 horas. A zeólita A, aparece com seus picos característicos na proporção 1,5, diferenciando esta análise das outras de forma drástica. As outras proporções apresentaram semelhança em relação aos picos de sodalita, variando em suas intensidades e em aparecimentos de outras fases, como: quartzo, faujasita e cancrinita. A análise de melhor formação foi a de 3,5, ao apresentar picos mais intensos e estreitos, além de menor quantidade de fases zeolíticas.

Ao analisar o dendrograma (Figura 5-19), pode constatar a formação de três grupos e uma amostra sem agrupamento, que foi a de proporção 1,5. Em relação aos *clusters*, o primeiro agrupa a proporção Si/Al= 1 e 4, possivelmente pela intensidade de picos próximas, além de possuir mesmas fases cristalinas, já o segundo é composto pelas proporções 2 e 2,5, ambos apresentam intensidades de picos semelhantes, além de uma fase a mais para cada amostra, o Si/Al=2 teve pico de quartzo, enquanto 2,5 apresentou cancrinita. Por fim, o grupo três, formado por 3 e 3,5 apresentaram melhor formação zeolítica.

Figura 5-18– Imagem dos Difratoogramas de raios X das sínteses do período de 4 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.

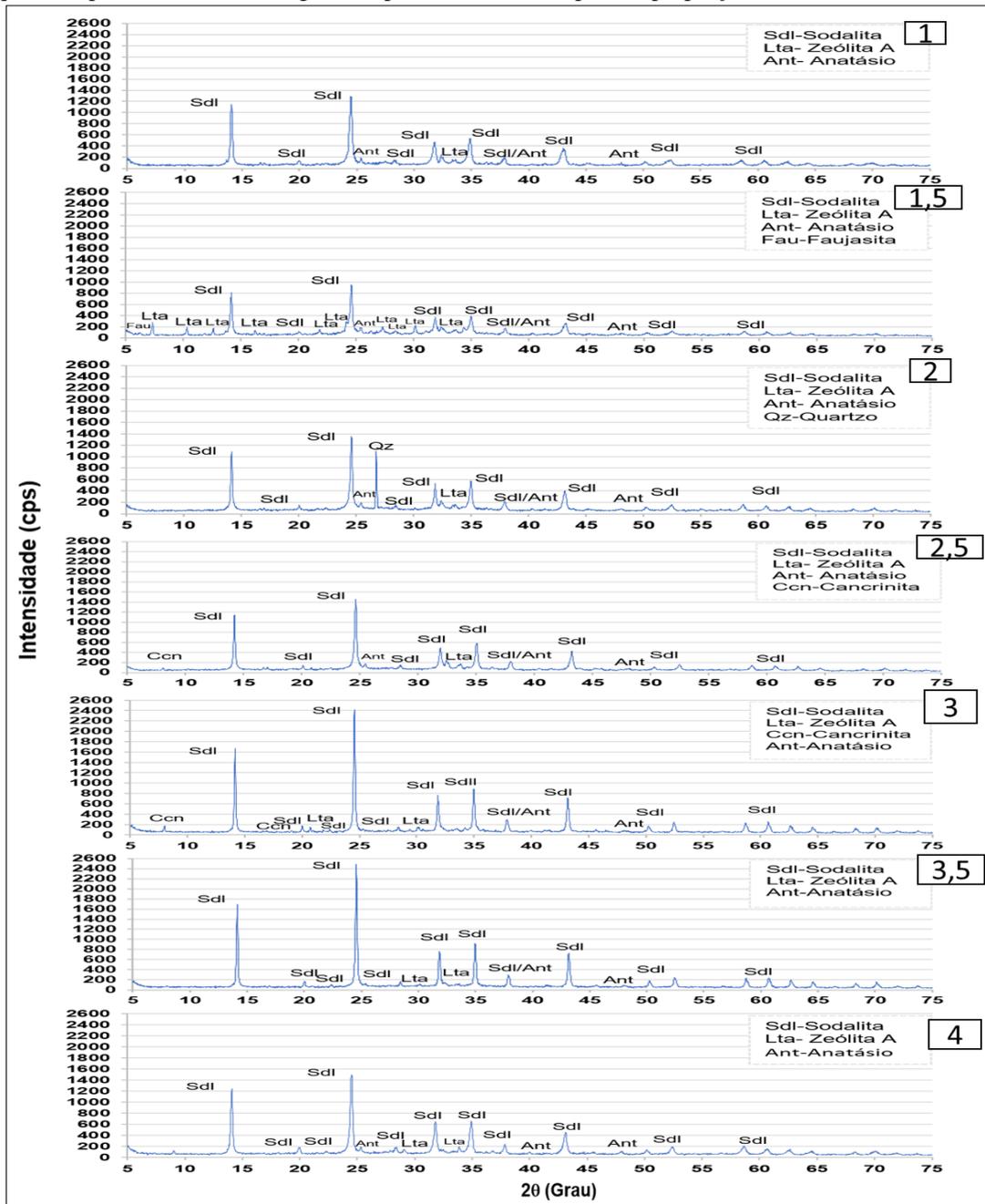
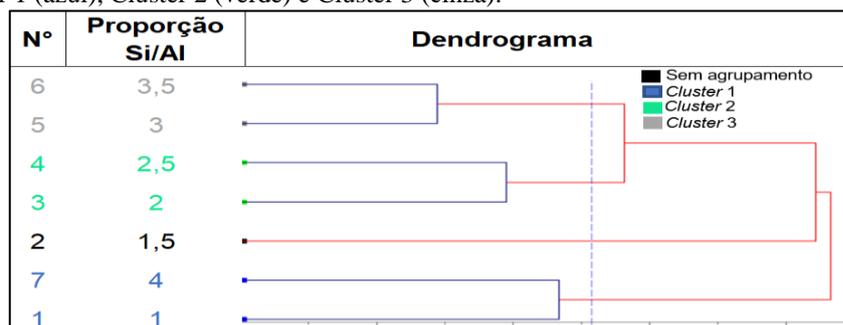


Figura 5-19– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 4 horas – Cluster 1 (azul), Cluster 2 (verde) e Cluster 3 (cinza).



O último horário analisado foi o de 6 horas, no qual se tem a Figura 5-20, relacionado aos difratogramas das análises deste tempo. Ao observar os difratogramas, verifica-se a predominância da fase sodalita, com picos secundários de zeólita A e característicos de cancrinita. Os melhores resultados no tempo de 6 horas foram o Si/Al =3 e 3,5, que apresentaram picos de sodalita com intensidades semelhantes, todavia a proporção 3 apresentou outras fases zeolíticas, enquanto a análise de proporção 3,5 destacou a fase sodalita, desconsiderando o pico secundário de zeólita A.

O dendrograma (Figura 5-21) destacou dois grupos e três amostras sem agrupamento, semelhante ao período de 2 horas. O *cluster 1*, se trata da proporção 2,5 e 4, que apresentam semelhança na posição de seus picos, com algumas exceções, como a cancrinita e alguns pontos a mais de zeólita A no Si/Al=2,5, além de afinidade com a análise de proporção 1. O *cluster 2* apresenta Si/Al= 3 e 3,5, cuja análises apresentaram melhor formação zeolítica e semelhança com as amostras sem grupo, no caso as proporções 1,5 e 2.

Figura 5-20– Imagem dos Difratomogramas de raios X das sínteses do período de 6 horas. Os números localizados na esquerda superior de cada difratograma representam a sua respectiva proporção de Si/Al.

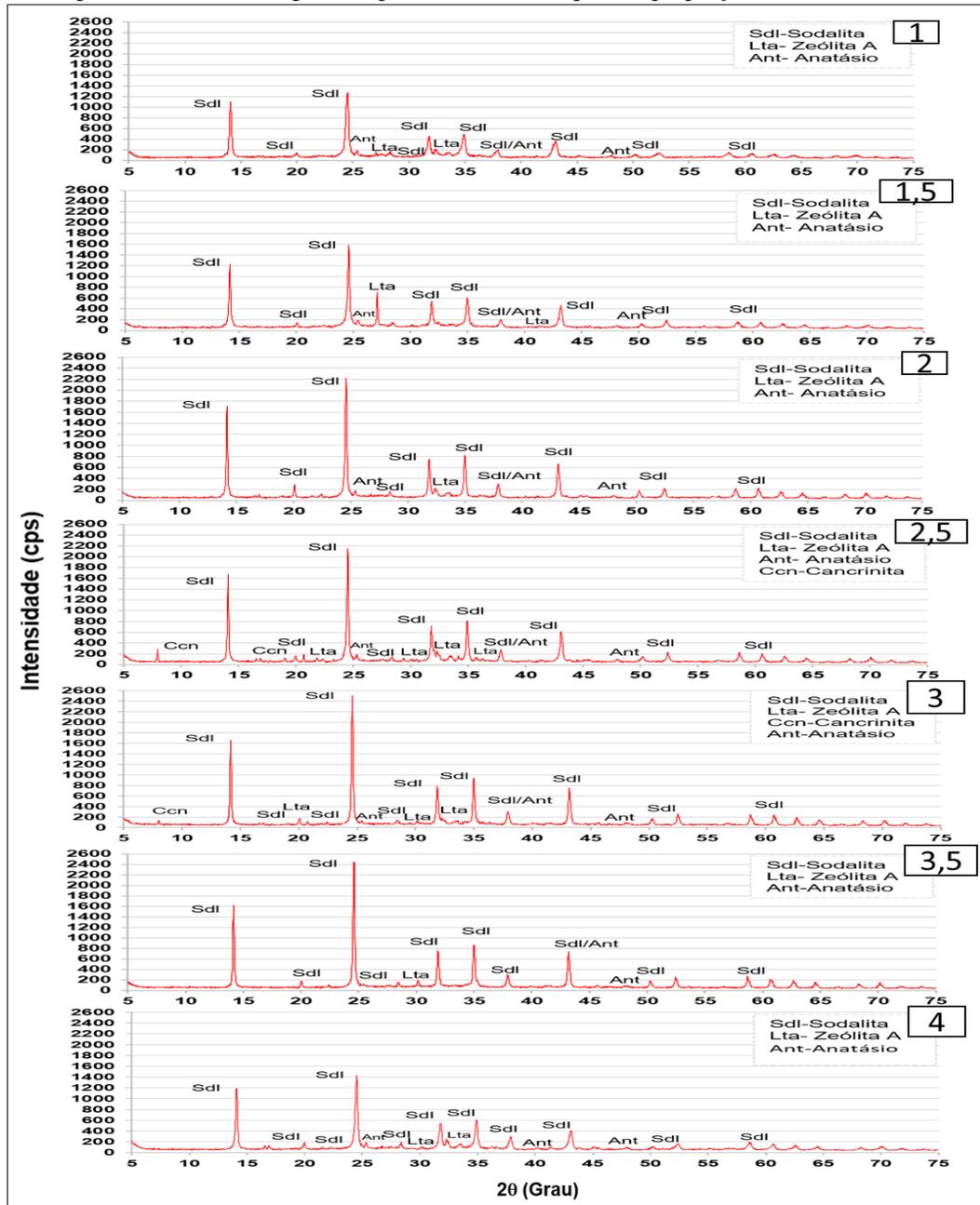
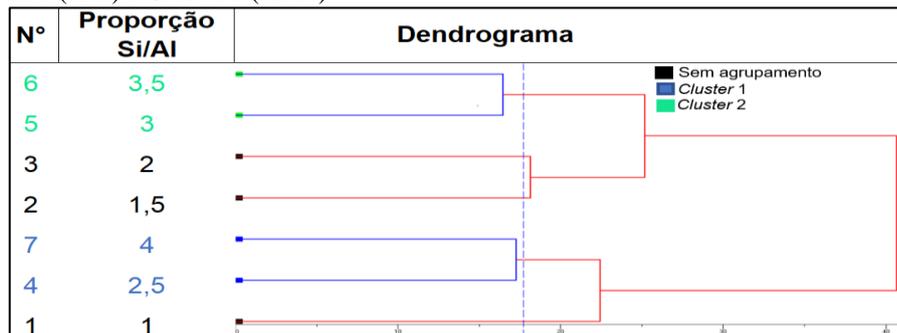


Figura 5-21– Imagem da discriminação dos grupos: Dendrograma da análise de DRX das sínteses do período de 6 horas – Cluster 1 (azul) e Cluster 2 (verde).

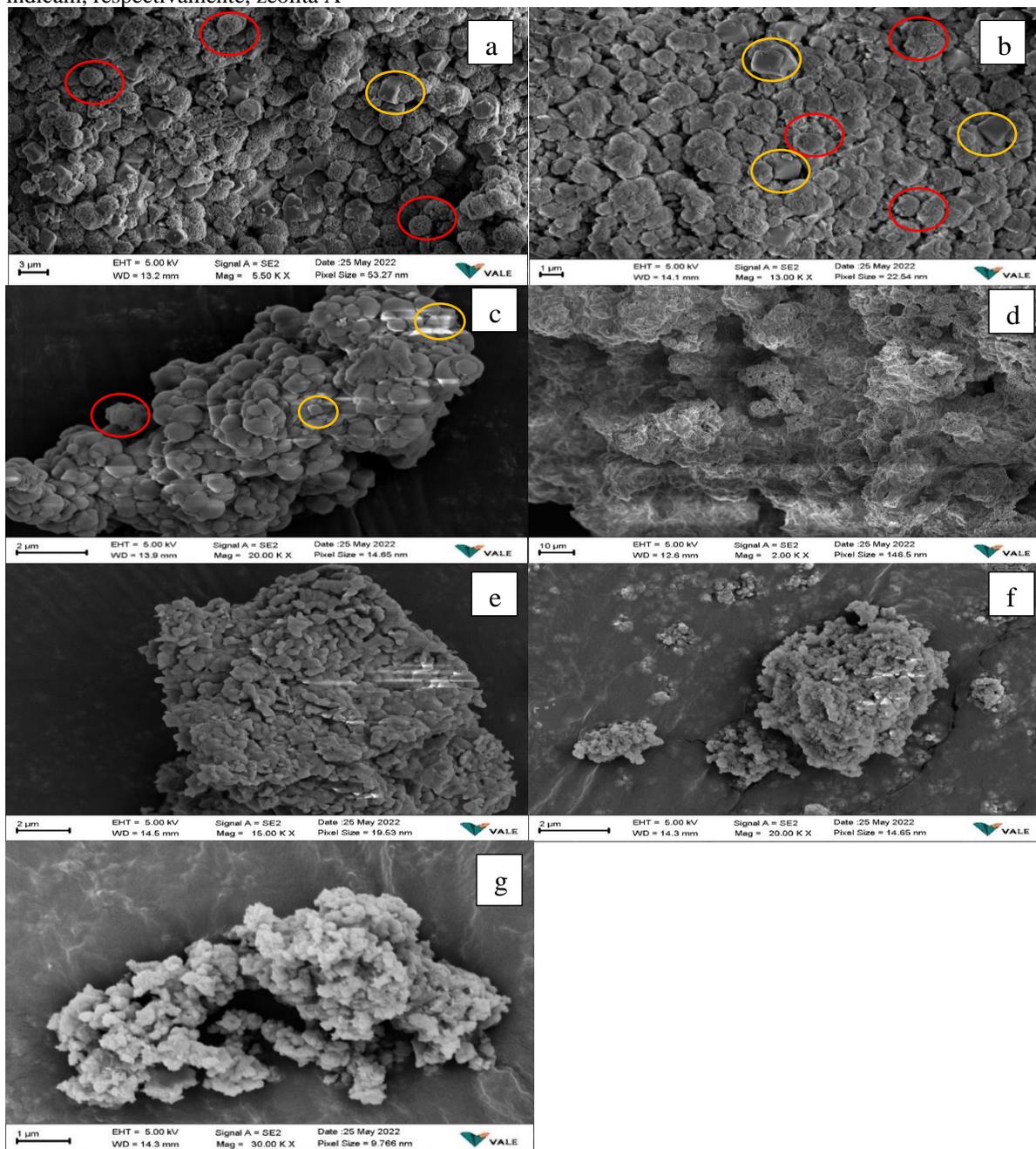


5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos produtos das sínteses no período de 1 h

As análises de MEV (Figuras 5-22-a e 5-22-b), apesar de exibirem em seus respectivos difratogramas no período de 1 hora, picos zeolíticos de baixa intensidade, eles apresentaram morfologia cúbica (círculo amarelo) característico da zeólita A e esférica (círculo vermelho) característicos da sodalita (GRIZZETTI e ARTIOLI, 2002; MAIA, 2007; PINHEIRO. A, 2021). Nesses dois casos, pode-se dizer que em baixas proporções e em período curto de síntese, foi possível observar as formas zeolíticas, em uma escala de 3 μm (5-22-a) e 1 μm (5-22-ab), ou seja, apresentam granulometria fina (SEABRA, 2021), fato que pode ser explicado por parâmetros como o tempo, a temperatura e a agitação, já observados por Coelho (2016) e Pinheiro. A (2021). Outra observação analisada, é a quantidade visível de sodalita em comparação a zeólita A, ponto que deve ser levado em consideração, uma vez que a elevada concentração de hidróxido de sódio na solução reacional, pode ter favorecido a formação de zeólita sodalita, em virtude de a caulinita presente no caulim duro ser convertida para a fase mais reativa (PINHEIRO.A, 2021; SANG *et al.*, 2006)

A Figura 5-22-c, relativo a proporção 2, apresentou algumas estruturas semelhantes a cubos e esferas, todavia, não tão bem formado como na 5-22-a e b, enquanto que no restante das amostras, não foi possível verificar estruturas morfológica das zeólitas destacadas em seus difratogramas, alguns fatores podem ter influenciado, como: a ausência de zeólitas na porção da amostra utilizada na análise, adsorção de umidade antes da análise e as condições reacionais utilizadas não terem favorecido uma formação significativa dos cristais. Nesse último caso, pode-se citar o tempo de síntese, que é de relevância para a formação do tamanho dos cristais, procedimento que pode explicar a baixa granulometria nos MEV's 5-22-a e b (PINHEIRO. A, 2021). A ausência de cristais característico das zeólitas nas amostras de maior proporção de Si/Al, pode ser consequência tanto do tempo curto de reação, como do aumento da proporção utilizada, uma vez que há consequentemente um aumento de material base aplicado na síntese, ponto que pode interferir na energia térmica mínima de ativação, ou seja, há empecilho ao se obter uma melhor distribuição de calor.

Figura 5-22– Imagem de MEV dos produtos zeolíticos das análises de 1 hora, das quais as letras (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g), são referentes às proporções de Si/Al = 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 e 4. Os círculos amarelos e vermelhos indicam, respectivamente, zeólita A



5.6 Resultados da titulação das amostras coletadas durante a sínteses.

A Figura 5-23 apresenta o comportamento da concentração de NaOH no meio reacional ao longo de cada síntese. De forma geral, é possível verificar um maior consumo na primeira hora e depois o comportamento tende a se estabilizar, tendo algumas variações entre um pequeno consumo e possível liberação de NaOH a partir da formação ou desestruturação de cristais no meio. Esta variação de consumo verificada ao longo da síntese pode ser explicada,

uma vez que o Na forma ligações fracas com as zeólitas formadas, o que facilita, posteriormente, trocas com outros cátions, ponto que favorece o uso de NaOH como agente de ativação para formação de zeólitas (PAPROCKI, 2009).

Considerando a concentração de NaOH em 100 % no primeiro ponto em 5 minutos (0,083 h), verificou-se os três pontos de maior consumo (quantidade em % de NaOH que não estava no meio reacional, ou seja, possivelmente formou zeólita) ao longo de cada síntese, em que:

- Si/Al = 1: o maior consumo se deu em 1 hora e meia, 3 horas e 4 horas e meia com cerca de 23,17 %;
- Si/Al=1,5: o maior consumo foi verificado em 3 horas e meia com 13,56 %, seguido de 12,99% em 6 horas, enquanto a percentagem de 11,86% foi encontrada nos horários de 3, 4,5, 5 e 5,5 horas;
- Si/Al =2: o maior consumo se deu em 3,5, 5 e 5,5 horas, com cerca de 7,94 %. Nesse caso, pode-se citar o ponto de 2 horas que teve consumo próximo com 7,14 %.
- Si/Al=2,5: não teve consumo significativo, sendo o maior em 4 horas e meia com 2,12%, enquanto os pontos de 1, de 2,5 a 4, 5 e 6 horas apresentaram a percentagem de 1,59 %;
- Si/Al= 3: teve o maior consumo em 2 e 2 horas e meia com 4,55 %, já no horário de 5 horas, teve 3,79 %. É importante citar que nos horários de 3 até 4,5 horas e de 5 horas e meia, tiveram o consumo de 3,03%;
- Si/Al= 3,5: apresentou uma grande quantidade de NaOH no meio reacional, verificando o consumo máximo de 1,78 % em 4 horas, e de 1,53 % nos horários de 2,5, 3, 5 e 6 horas;
- Si/Al = 4: teve maior consumo de 19,47 % em 0,5, 2 e 3,5 horas. Pode-se destacar também o tempo de 5 horas, que teve um consumo de 19,26 %.

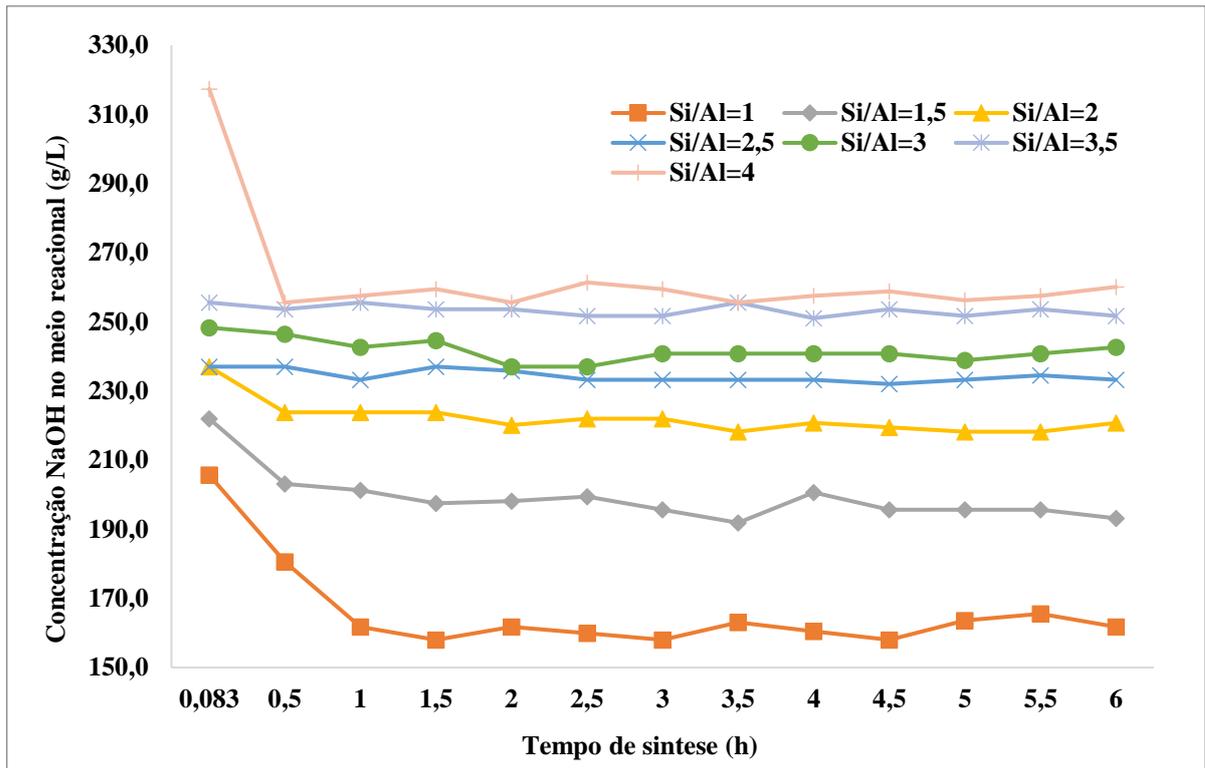
Entre as sínteses analisadas, as que tiveram um maior consumo de NaOH na primeira hora foram a de Si/Al = 1 e 4, com a proporção de 1 decaindo até 1 hora e meia, enquanto a de proporção 4, diminuiu até meia hora. As sínteses que tiveram um menor consumo na primeira hora foram as de proporção Si/Al= 2,5, 3 e 3,5 (Figuras 5-8, 5-9 e 5-10), que por sua vez apresentando estabilidade desde o início em relação ao NaOH (Figura 5-23). Nesse caso, pode-

se dizer que as sínteses de melhor comportamento em relação a formação de picos mais intensos foram as que tiveram um consumo ou liberação de NaOH no meio de forma estável, principalmente as de Si/Al= 3 e 3,5, que de acordo com seus difratogramas, apresentaram picos de elevada intensidade desde a análise de 1 h, crescendo pouco no período de 2, 4 e 6 horas. Contudo, a zeólita de melhor formação, nas sínteses em questão, foi a sodalita, cuja a formação é favorecida pela concentração de sódio utilizada na síntese, isto é, quanto maior a concentração de NaOH, melhor a formação de sodalita no meio (RODRIGUES, 2013), tal fato pode ser visto na Figura 5-23, uma vez que as concentrações de NaOH das sínteses em questão foram as maiores utilizadas, com exceção da Si/Al=4, cuja as condições reacionais podem não ter favorecido uma melhor formação, semelhante às outras proporções de Si/Al supracitadas.

Além da sodalita, verificou-se formação de zeólita A, cancrinita e faujasita. Em tal caso, pode-se citar que altas concentrações de NaOH podem levar à formação de vários tipos de zeólitas (WANG *et al*, 2008).

A zeólita A, posteriormente a sodalita, teve uma grande evidência nas sínteses do trabalho em questão, principalmente nas reações de Si/Al =1,5 e 2 (Figuras 5-6 e 5-7). Estas foram as sínteses de menor concentração de NaOH verificadas (Figura 5-23), com exceção da Si/Al=1. No caso da zeólita A, o aumento da concentração de NaOH, proporciona o uso de menores temperaturas e tempo de cristalização necessários para a sua formação (MOREIRA, 2013). Em relação ao tempo de cristalização, pode-se destacar o trabalho de Wang *et al* (2008), que por sua vez informa, que tanto o tempo, quanto os tamanhos dos cristais das amostras de zeólita A, são reduzidos com o aumento das concentrações de NaOH, sendo necessário controlar o tempo de cristalização para evitar a presença de outras fases zeolíticas, ponto que também é visto por Nascimento *et al.*, (2014), no qual observou crescimento do grau de ordenamento cristalino da zeólita A com aumento da concentração de NaOH, mas também obteve formação da fase sodalita. Esses argumentos destacados corroboram com o que foi visto na formação da zeólita A, nos difratogramas referentes às Figuras 5-6 e 5-7, os quais apresentaram o melhor período de formação de zeólita A sendo até 2 horas de reação, já em maiores tempos de cristalização, independentemente da relação Si/Al, verificou-se à formação da fase sodalita, como a de maior destaque.

Figura 5-23– Gráfico do comportamento da concentração de NaOH no meio reacional ao longo da síntese.



6 CONCLUSÃO

A utilização do caulim duro como material de partida demonstrou grande potencial para a produção de zeólitas, principalmente nas condições reacionais adotadas, com a agitação de 300 rpm, temperatura de 100°C, proporção de H₂O/Na₂O e Na₂O/SiO₂ sendo, respectivamente de 20 e 1,9, podendo destacar que desde o período de 1 hora, ou seja, pouco tempo reacional, foi possível presenciar a formação de picos significativos de zeólitas.

O objetivo principal do trabalho de sintetizar zeólita e verificar o comportamento de formação nas condições pré-definidas do meio reacional, modificando proporções de Si/Al e em diferentes períodos de tempo, mostrou-se possível uma vez que houve variações visíveis de intensidade de picos característicos e diferentes fases zeolíticas formadas, sendo tais informações constatadas pelas análises de DRX.

De todas as análises verificadas, as condições reacionais se mostraram mais favoráveis para formação de zeólita A e Sodalita, sendo esta última a de maior destaque ao apresentar picos de elevada intensidade ao longo de todas as sínteses. De forma geral, em Si/Al = 2 no período de 1 hora, os picos de zeólita A, ultrapassaram os de sodalita na intensidade, já para a sodalita, pode-se destacar os pontos de melhor formação, como sendo: proporção Si/Al=3,5 e 4 no tempo de 2 horas, Si/Al = 1 e 3 em 4 horas e Si/Al=1,5; 2 e 2,5 em 6 horas. Em relação ao tamanho dos cristalitos verificados a partir dos dados da equação de Scherrer, o maior cristalito de zeólita A foi verificada na proporção de Si/Al = 1,5 no período de 2 horas, enquanto o de sodalita foi em Si/Al=2,5 às 2 horas.

Sobre a concentração de NaOH no meio, a partir das análises de titulação, pode ressaltar que os maiores consumos e variações visíveis de concentração, foram nas sínteses de proporção igual a 1, 1,5, 2 e 4 horas, enquanto as 2,5, 3 e 3,5 apresentaram uma maior estabilidade, sendo estes últimos os que apresentaram picos mais intensos desde o período de 1 hora, com exceção do Si/Al= 4, que também apresentou picos intensos no início.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo proporciona resultados que ampliam a visão de diversas possibilidades de escolhas, em relação a tempo, proporção de Si/Al e tipo de zeólita formada. Dessa forma, pode-se sugerir os seguintes pontos:

- Investigar outros tipos de condições reacionais não apresentadas neste trabalho, com finalidade de analisar melhor condição reacional;
- Devido a quantidade de NaOH no meio reacional, pode-se realizar a reutilização dessa solução para uma nova síntese;
- Estabelecer um ponto de Si/Al e tempo, com finalidade de aprimorar a formação de zeólita;
- Realizar ensaios de equilíbrio de adsorção e posteriormente ajustar modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich, BET, etc.).

REFERÊNCIAS

- ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 104 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) Universidade Federal de Lavras. Lavras- MG.
- ANBIA, Mansoor; BANDARCHIAN, Farideh. Optimization of nanocrystals NaX zeolite synthesis with different silica sources. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 9, n. 4, p. 71-80, 2015.
- ANDRADES, R. C. **Síntese de zeólita A e a aplicação em adsorção de metais pesados**. 2018. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2018.
- ANDRADE, J. C. DE. Química analítica básica. **Revista Chemkeys**, v. 2, 1 jul. 2020.Doi: 10.20396/chemkeys.v2i.13737.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). Caulim**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/caulim_sm_2018>. Acesso em: 15 jan. 2023.
- ARAÚJO, E, H. A. **Estudo da amorfização do caulim para aplicação como material pozolânico**. 2016. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2016.
- AUERBACH S. M., CARRADO K. A., DUTTA P. K.; Handbook of: Zeolite Science and Technology. Monticello, New York, U.S.A. Marcel Dekker, 2003.
- AWAD, M.E., LÓPEZ-GALINDO, A., EL-RAHMANY, M.M., EL-DESOKY, H.M., VISERAS, C., 2017, Characterization of Egyptian kaolins for health-care uses. *Applied Clay Science*, v.135, pp.176-189.Doi: 10.1016/j.clay.2016.09.018.
- BARBOSA, E. P. **Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para utilização como material cimentício suplementar**. 2019. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.
- BARROS, J. J. P. **Obtenção de zeólita sintética para produção de fluidos de perfuração base oleosa**. 2018. TCC (Graduação em Engenharia de Materiais) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.
- BECKER, E. **Utilização de caulim ativado em substituição a argila Ball Clay em engobe de revestimento cerâmico**. 2014. 79 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Tecnologia de Materiais) Universidade do Extremo Sul Catarinense-UNESC, Criciúma.
- BESSA, R. A. de. **Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de água**. 2016. 68 f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2016.

BRAGA, A. A. C., MORGON, N. H. **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos**. 2007. QuímicaNova, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007.

BRECK, D. B.; Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use. A Wiley - Interscience publication, 1973.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. 2ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 1974.

BRIGATTI, MF, Malferrari, D., Laurora, A., Elmi, C., & Mottana, A. **Estrutura e mineralogia dos silicatos em camadas: perspectivas recentes e novas tendências**. Estruturas minerais em camadas e sua aplicação em tecnologias avançadas, 11, 2011 1-71.

BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III, The High-Temperature Phases. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 7, p. 319–324, jul. 1959.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008. 101 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Departamento de Engenharia, Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

CARNEIRO. B. S, ANGÉLICA. R. S, SHELLER. T, CASTRO. de. E. A. S, NEVES, R.F. Caracterização de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, 49: 237-244, 2003.

CASSEL, L. D. **Manifestação patológica em sistemas geopoliméricos produzidos com metacaulim: avaliação da susceptibilidade no desenvolvimento de eflorescência**. 2018. 61 p. Trabalho de Diploma (Graduação de Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

CEJJA, J. Introduction to zeolite science and practice. Amsterdam. Elsevier, 2007.

CHANDRASEKHAR, S. P. N., PRAMADA, J. *Porous Mater.* 6 (1999) 283-297.

CHANDRASEKHAR. S, RAGHAVAN. P, SEBASTIAN. G., DAMODARAN, A. D, *Appl. Clay Science* 12 (1997) 221.

COELHO, D. S. **Síntese de sodalita para adsorção utilizando como fonte de calor a variação de entalpia de dissolução dos reagentes**. 2016, 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

CONCEIÇÃO, P. R. N. **Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas industriais para a formulação de tintas**. 2006. Tese – Universidade Federal do Rio grande do Sul. 2006.

CORIOLOANO, A. N. F. *et al.*, Aplicações ambientais de zeólitas na indústria. **Runpetro: Environmental Zeolites Applications in oil industry**. Universidade Potiguar, Ano 3, nº 2, p. 9-18, 2015.

CORREIA, A. D. **Desenvolvimento de novos produtos derivados de caulins amazônicos a partir do tratamento térmico e da obtenção de nanoparticulados**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalúrgica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul).2008.

CRISCUOLO, P.S.R. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008. 113p. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, v. 4, n. 4, p. 756-768, 1992.

DEPARTAMENTO ANUAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário Mineral**. Brasília, DF, 2016. v.36. Disponível em < www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatistica-e-economia-mineral/sumario-mineral r> Acesso em:05 jun.2022.

DUARTE, A. L. **Caulim do Morro do Felipe, baixo rio Jari, Estado do Amapá. Contexto geológico e gênese**, Diss. Mestrado, Universidade Federal do Pará, PA (1996).

EKOSSE, Georges-ivo E. Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 50, n. 2, p.212-236, out.2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.003>.

FARIAS, B. M. **Síntese hidrotermal de material zeolítico em escala semi-piloto aplicado em processo de adsorção** .2016. 82 p. TCC (Bacharel em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2016.

FARIAS, B. M. et al. PRODUÇÃO DE MATRIZES ADSORVENTES A PARTIR DE ZEÓLITA A E SODALÍTA / ADSORBENTS MATRICES PRODUCTION FROM ZEOLITE A AND SODALITE. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 9, p. 73464–73478, 2020.

FAUSTINO, G. R. **Síntese de zeólitos e sua peletização**. 2010. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade de Aveiro. Aveiro, 2010.

FEGAN, Stuart G.; LOWE, Barrie M. Effect of alkalinity on the crystallisation of silicalite-1 precursors. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 82, n. 3, p. 785-799, 1986.

FELTRIN, A. C. **Síntese e troca iônica de zeólita produzida a partir de caulim para separação de oxigênio do ar atmosférico**. 2019. 92 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma. 2019.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - PPGEM / RGS, Rio Grande do Sul.2004.

FLANIGEN, E. M.; In: REES, L. V.C. Proceedings of the fifth international conference on zeolites. London, p. 760-780, 1980.

FLANIGEN, Edith M.; BROACH, Robert W.; WILSON, Stephen T. Introduction. In: KULPRATHIPANJA, Santi (Ed.). **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH. 2010.

FUNDAÇÃO INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICAS (FIPE). **Análises espacial da mineração no Pará**. São Paulo, 2009. Disponível em < <https://www.fipe.org.br/>>. Acesso em :06 de jun. de 2022.

GARCIA, Gustavo *et al.*, Selective synthesis of FAU-type zeolites. **Journal of Crystal Growth**, v. 489, p. 36-41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2018.02.022>.

GIANNETTO, G.; Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, 1aed. Editorial Innovación Tecnológica:Caracas, 1990.

GOMES *et al.*, Volumetria de neutralização- abordagens Teórico- experimentais. Pedro & João editores, 163 p. 2018.

GOMES, C.F. Argilas: O que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1986

GRIM, R. E., Applied Clay Mineralogy, New York, McGraw Hill, 422p. (International Series in the Earth Planetary Sciences) 1962.

GRIZZETTI, R.; ARTIOLI, G. Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, n. 1-2, p. 105-112, jul. 2002. Doi: :10.1016/S1387-1811(02)00357-8.

HELLER-KALLAI, L., LAPIDE, I., Appl. Clay Sci. 35 (2007) 99-107.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólitas do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142 p. Tese (Doutor em Engenharia) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HILDEBRANDO, E. A., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., VALENZUELA-DIAZ, F. R., Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. Revista Cerâmica 58 (2012), 453-458.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MUSEUS (IBRAM). **INFORMAÇÕES SOBRE A ECONOMIA MINERAL BRASILEIRA 2020**. [s.l: s.n.]. 2020. Disponível em: <<https://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2021/03/Economia-Mineral-Brasileira-IBRAM-2020.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2023.

IZA. Structure Commission of the International Zeolite Association. 2021 Disponível em: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php>. Acesso em: 30 jan. 2023.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volante de carvão**. 2013. 148 p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2013.

ISTUQUE, D. B. **Estudo da influência da cinza de lodo de escoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim**. 2017. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2017.

JOHNSON E. B. G.; ARSHAD S. E, **Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review**. Applied Clay Science, Volumes 97–98, (2014), Pages 215-221, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>.

KAKALI, T et al; Thermal Treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. Appl. Clay Science V 20, p- 73-80. 2001.

KAMINISHIKAWAHARA, K. K. **Preparação da zeólita sodalita via tratamento térmico, sua impregnação com íons Zn²⁺ e uma avaliação preliminar de sua eficiência na produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Bioenergia). Universidade estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2015.

KOTSCHOUBEY, B; DUARTE, A. L. S., TRUCKENBRODT W. **Cobertura bauxítica e origem do caulim do morro do felipe, baixo rio jari, estado do amapá**. Rev. Bras. Geoci. **29** (1999) 331.

LAMBERT, J. F., MILLMAN, W. S., FRIPIAT, J. J., AM, J., Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study. Ceram. Soc. 111 (1989) 3517-3522. Doi: /10.1021/ja00192a005.

LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em 25 de janeiro de 2023.

LIMA, G. C. C. S. **Síntese da zeólita silicoaluminofosfato (SAPO-11) empregando resíduo de lâmpadas fluorescentes**. 2021. 85 p. Dissertação (Mestrado em Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2021.

LIMA, G. A. **Síntese hidrotermal por fusão alcalina de zeólita NA-P1 de rejeitos de caulim da Amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno**. 2022. 53 p. Dissertação (Pós-Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de vida) -Universidade Federal do Oeste do Pará. Santarém, 2022.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim a Zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) –Universidade Federal do Ceará, Fortaleza –CE, 2006.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT. U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

LUZ, A. B. - Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais – Série Tecnologia Mineral 68, CETEM 1995, Rio de Janeiro-RJ.

LUZ, Adão Benvindo da. Zeólitas: propriedades e usos industriais. 1994.

MAIA, A.Á.B., ALVES, M.S., ANGÉLICA, R.S., NEVES, R.deF., 2017. Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita. *Cerâmica*, v.63, pp.485-489. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633682160>.

MAIA. A. A. B, *et al.*, 2007. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, v. 53, pp. 319-324. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000300017>.

MAIA. A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação com adsorvente**. 2007. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H.O.; **Química Nova na Escola**, Caderno Temático, p. 26, 2001.

MAUES, T. C. DE L.; ROCHA JUNIOR, C. A. F. DA; SOUZA, J. A. DA S. Síntese hidrotérmica de zeólitas a partir de cinza volante de carvão mineral: aplicação na adsorção de íon amônio. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 979–986, out. 2018. Doi: [10.1590/S1413-41522018167685](https://doi.org/10.1590/S1413-41522018167685).

MEDDAH, Mohammed Seddik *et al.* Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 166, p.400-412, mar. 2018. Elsevier BV.<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.138>.

MEDEIROS, F. K. DE et al. Formação de sodalita e cancrinita a partir de cinzas volantes: análise por Rietveld e química racional. **Cerâmica**, v. 63, n. 368, p. 446–454, dez. 2017. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633682119>.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3a. ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MELO, A. P. P. de. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/Tio2 com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos**. 2019. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para Adsorção de metais pesados de soluções aquosas**, 2009, 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

MENEZES, R. R. *et al.*, **Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos**. *Cerâmica*, [s.l.], v. 53, n. 326, p.192-199, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132007000200014>.

- METZ, J. **Interpretação de Clusters gerados por algoritmos de clustering hierárquico**, 2006, 152 p. Dissertação (Mestrado Ciências de Computação e Matemática Computacional) – Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação – ICMC-USP. São Carlos, 2006.
- MORAIS. C. G. **Desenvolvimento de processo para produção de zeólita Analcima: estudo da influência do reciclo da solução de hidróxido de sódio**. 2010. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará, Belém.
- MORAES C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita A utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de Cu+2**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.
- MOREIRA. J. C. **Síntese e caracterização da zeólita 5ª por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.
- NASCIMENTO. C. R., *et al.*, **Síntese da zeólita A utilizando diatomite como fonte de silício e alumínio**. *Cerâmica*, 60 (2014), Pages 63-68.
- NORTON. F. H. *Fine Ceramics: Technology and Applications*. McGraw-Hill, Inc., New York, 1975.
- OCANTO, F.; LINARES, C.; URBINA, N.; ÁLVAREZ, R. Síntesis y Caracterización de Zeolita Tipo Sodalita com Cloruro como Anión de Compensación. *Acta Microscopica*, Buenos Aires, v.14, n.1, p.15-21, 2005.
- OTHMER. K, *Encyclopedia de Chemical Technology*, 3rd Ed. (1978).
- PAPROCKI. A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- PAZ, S. P. A., ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; Síntese hidrotermal sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. 2010, *Química Nova*. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300017>.
- PENG, H. et al. The effect of leaching temperature on kaolinite and meta-kaolin dissolution and zeolite re-precipitation. **Minerals Engineering**, v. 170, p. 107071, ago. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107071>.
- PINHEIRO, A. P. **Síntese de material zeolítico a partir de resíduo do beneficiamento de caulim visando a produção de adsorvente**. 2016. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal do Pará. Belém, 2016.
- PINHEIRO. A. P. **Síntese de produto zeolítico a partir de resíduo de caulim: Produção de leite adsorvente aplicado a adsorção de íon amônio e cobre**. 2021. 210 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2021.

PINHEIRO, D. R. **Rejeito de caulim e caulim estéril amazônicos como Fontes de Si e Al na obtenção de SAPO-34: Síntese, otimização, influência de impurezas e aplicação em adsorção de corante.** 2021. 214 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2021.

PRUETT, Robert J.. Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 131, p.3-13, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.048>.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 41, p. 303–318, abr. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009543>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. **Caracterização física, química e mineralógica de cinza leve de caldeira e sua utilização na síntese de zeólitas e aplicação do material zeolítico na adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} .** 2011. 98 p. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ROCHA JUNIOR, C. A. F. **Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento utilizado em papel, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente.** 2015. 142p. Tese de doutorado (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 2015.

ROCHA JUNIOR, C. A. F., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F., Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. *Revista Cerâmica* 61 (2015) 259-268.

ROCHA JUNIOR, C. A. F., NEVES, R. F., ANGÉLICA, R. S., Utilização de rejeito de caulim como matéria-prima na síntese de zeólita do tipo faujasita. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ. Florianópolis, 2014.

RODRIGUES, E. C. **Estudo da influência do tempo de reação e do teor de “Na” na síntese de zeólitas.** 2013. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

RODRIGUES, E. C. **Produção de material zeolítico a partir de caulim da Amazônia em escala semi piloto: aplicação na adsorção de cobre.** 2019. 109 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2019.

RODRIGUES, E. C, *et al.*, **Influência do tempo de reação e do teor de sódio na síntese da zeólita 4^a e obtenção da fase zeolítica 5^a através da troca catiônica.** *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.7, n.2, p. 11835-11850 feb. 2021, ISSN: 2525-8761, DOI:10.34117/bjdv7n2-012. 2021.

RODRIGUES, R. F. C. **Zeólitas-Troca iônica** .2017. 46 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química Industrial) -Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2017.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S. Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, 1996, 476.

RUSSEL, J. B. Química Geral. Volume I. São Paulo. 1994.

SALDANHA, E. **Síntese e caracterização da zeólita Analcina a partir de rejeito de caulim e aplicação como adsorvente**. 2006. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.

SANG, S., LIU, Z., TIAN, P., LIU, Z., QU, L., ZHANG, Y., 2006, Synthesis of small crystals zeolite NaY. *Materials Letters*, v.60, pp.1131-1133. Doi: 10.1016/j.matlet.2005.10.110.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1989, v. 1, 499p.

SANTOS, S. C. A.; ROCHA JR, C. A. F.; NOGUEIRA, L. S.; Angélica, R. S.; NEVES, R. F. **Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência**. Cerâmica (São Paulo. Impresso), v. 59, p. 431-441, 2013.

SANTOS. L. V. A. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e ZSM-5 para pirólise de óleos vegetais**. 2014. 78 p. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2014.

SANTOS. C. L. S. **Síntese e aplicação de zeólitas a partir do resíduo da produção de caulim visando o tratamento de biocombustíveis**. 2021. 70 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará. Marabá, 2021.

SEABRA, D. C. M. et al. Práticas de peneiramento utilizando sílica como objeto de estudo na classificação granulométrica / Sieving practices using silica as the object of study in particle size classification. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 10, p. 99206–99215, 22 out. 2021. Doi: 10.34117/bjdv7n10-303.

SENA, R. S. F. **Estudo da síntese de zeólitas tipo A, X e Sodalita empregando reatores vítreos: Análises dos métodos dinâmicos e estatísticos de síntese a partir de caulim residual da Região Amazônica**. 2013. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SILVA, R. K. A. **Co-disposição e disposição compartilhada de rejeitos e estéreis em cava exaurida**. 2014. 158 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

SILVA, J. F. **Estudos sobre a acessibilidade aos sítios de zeólitas para aplicação em catálise básica**. 2022. 91 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.

SKOOG et al.; Fundamentos da química analítica. Cengage Learning- 8º edição, 2006.

SZOSTAK, R. «*Molecular Sieves - Principles of Synthesis and Identification*». Nova Iorque, Van Nostrand Reinhold, 1989.

SOUSA, B. B. *et al.* Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. **Cerâmica**, v. 66, n. 380, p. 404–412, dez. 2020. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663802758>

TEIXEIRA, G. K, **Caracterização mineralógica do caulim: aplicação em perfis dos depósitos do rio Capim (PA)**. 2015. 68 p Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Geociências) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TEKETEL, S. et al. Chapter 6. Shape selectivity in zeolite catalysis. The Methanol to Hydrocarbons (MTH) reaction. **Catalysis**, p. 179–217, [s.d.].Doi: 10.1039/9781782620037-00179.

THOMPSON, Robert W. Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis, in *Molecular Sieves - Science and Technology - Synthesis*, 1ª ed., 1998, p.p. 1-33.

UMAÑA, J. C. Tese Dr, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha (2002).

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M.; JACOBS, P. A.; JANSEN, J.C. **Introduction to zeolite science and practice: Preface 1st edition**. [s.l: s.n.]. v. 58, 1991.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. SEED-ASSISTED BEHAVIOR OF ZEOLITE CRYSTALLIZATION. **Química Nova**, 2014. Doi: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140229>.

WANG. C -F *et al.*, **Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method**. *Jornal of Hazardous*, 155 (2008), Pages 58-64. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.028.

WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**, v. 95, n. 1, p. 185–187, 23 dez. 2009. Doi: 10.2138/am.2010.3371.

XAVIER M E S., & DA COSTA M. L. Visita às minas de fosfatos, caulim e bauxita na região nordeste do estado do Pará, Brasil. *Boletim do Museu de Geociências da Amazônia*. Ano 6. Nº 2. 2019.

YU, Jihong. Synthesis of zeolites. In: **Introduction to Zeolite Science and Practice**. v. 168, 3 ed. 2007.

ZHANG, X, TANG. D, JIANG. G. Synthesis of zeolite NaA at roomtemperature: the effect of synthesis parameters on crystalsize and its size distribution, *Adv. Powder Technol.* 24 689–696, 2013.Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ap.2012.12.010>.