



**LUZIDELMA DO NASCIMENTO FREITAS ROCHA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR  
DE RESÍDUOS DE BAUXITA E FIBRAS DE COCO**

**LUZIDELMA DO NASCIMENTO FREITAS ROCHA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR  
DE RESÍDUOS DE BAUXITA E FIBRAS DE COCO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Harvey Alexander Villa  
Vèlez

São Luís  
2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Rocha, Luzidelma do Nascimento Freitas.

Síntese e caracterização de zeólitas a partir de resíduos de bauxita e fibras de coco / Luzidelma do Nascimento Freitas Rocha. - 2022.

66 f.

Orientador(a): Harvey Alexander Villa Vélez.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Fibras de Coco. 2. Resíduos de Bauxita. 3. Zeólitas. I. Vélez, Harvey Alexander Villa. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VELEZ  
Orientador \_ COEQ/CCET/UFMA

---

Prof. Dr. WENER MIRANDA TEIXEIRA DOS SANTOS  
SINFRA/UFMA

---

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO  
COEQ/CCET/UFMA

**14 de fevereiro de 2022**

**DADOS CURRICULARES****Luzidelma do Nascimento Freitas Rocha**

**NASCIMENTO** 25/12/1996 – SÃO LUÍS / MA

**FILIAÇÃO** José Robenilson dos Santos Rocha  
Liliana Góes Freitas

**2015/2021** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

*In memoriam a Maria do Nascimento Góes Freitas e Suzana Góes Freitas por todo exemplo de mulher guerreira e minhas maiores fontes de inspiração.*

## AGRADECIMENTOS

A experiência de viver uma universidade me trouxe muito mais que conhecimentos técnicos e crescimento pessoal, me possibilitou conhecer pessoas incríveis com personalidades únicas, das quais guardo lembranças preciosas comigo, e muito mais que lembranças, carrego amizades insubstituíveis.

Aos meus companheiros de curso, sou grata por tê-los encontrado e compartilhado essa aventura que foi cursar Engenharia Química, em especial Felipe “Pipol”, o ser mais doce que já conheci, Gabriella Barros, mãe do Apollo, deusa da maternidade, um exemplo e inspiração de feminilidade. Alana França e Dianderson Cristiano, meus parceiros de estudo e atividades em grupo (ainda não perdoei vocês por Lab. III) obrigada por todo suporte e amizade. Ronaldo “Madara” Maison, agradeço pelas dicas e conselhos, e por ser a fonte das minhas melhores figurinhas e memes. Agradeço também aos que já deixaram o curso, minhas queridas amigas Amanda Pessoa e Ilanna Clíscia, obrigada por estarem comigo nas primeiras fases dessa jornada. Obrigada também, Renata Borges, futura Dr<sup>a</sup> Renata, que será sua própria *sugar mommy*, e Sid (porque se escrever “Wesley” ninguém conhece), meu arco-íris ambulante, pelas boas risadas, conversas e “rolês” aleatórios mais inesquecíveis.

Aos membros da LEQS (Liga Acadêmica de Engenharia Química e Sociedade), agradeço por terem me recebido tão bem e feito parte de uma das minhas experiências de vida mais significativas, a de compartilhar conhecimento, tenho muito orgulho de poder compor essa equipe.

Ao meu querido professor e orientador, Harvey A. Villa Vélez, um exemplo de ser humano, o real significado de ser professor, que incentiva e apoia seus alunos. Obrigada por ter visto potencial em mim quando nem eu mesma conseguia enxergar. Obrigada por todas as conversas, preciosos conselhos e pela amizade que guardo com muito carinho.

Agradeço ao professor Wener dos Santos por gentilmente nos conceder algumas das matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

Um agradecimento especial a Central Analítica de Química e ao Laboratório de Biomateriais Odontologia (BIOMMA) pelas análises realizadas.

Aos meus amigos da vida, Elisa Raquel e Jhonny Martins, muito obrigada por estarem comigo mesmo com tanta distância e nos encontrando uma vez por ano, amo vocês.

À minha amiga dos corações roxos, Manuela da Rocha, agradeço por tanto me ajudar, ensinar e alegrar meus dias. Obrigada por toda parceria.

Ao meu querido, Gabriel Drummond, agradeço pela companhia e pela paciência de ouvir todas as minhas reclamações sobre a vida.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à minha família, principalmente minha amada vó, Suzana Góes, obrigada por todo o suporte, por acreditar tanto em mim, por me dar um nome tão especial, te amo minha vó, minha filha e minha mãe, a quem dedico esse trabalho e todas as minhas conquistas profissionais. Obrigada, Capitão Nascimento, minha Maria, por tudo que a senhora me ensinou e proporcionou. Infelizmente o universo não deixou a vó e nem a dinda ficarem pra me ver graduar, mas sei que elas estão na torcida por mim, juntinhas, se balançando em redes celestiais. Amo muitíssimo vocês.

Agradeço à minha querida tia, Lília Góes, pelo apoio e por ter me motivado a cursar Engenharia Química.

Agradeço aos meus pais, Liliana Góes e José Robenilson Rocha, por todos os ensinamentos e criação. Obrigada meu querido irmão, Jonatas Rodrigo, por tanto me inspirar, fazendo brilhantemente seu papel de irmão mais velho. Amo vocês.

Às minhas irmãs de coração, Sarah Raquel e Anayran Marques, obrigada por existirem.

À minha (a)filha(da) querida, Sofia Emely, agradeço a companhia e parceria no caos e na ordem.

Obrigada a todos que passaram por minha vida, que não foram citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram com preciosos ensinamentos.



**“Se você tiver que trabalhar, trabalhe para  
deixar uma parte sua nesta Terra.”**

**Keaton Leslie Henson**

ROCHA, L. do N. F. **Síntese e Caracterização de Zeólitas a Partir de Resíduos de Bauxita e Fibras de Coco**. 2022. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

## RESUMO

As atividades antrópicas causam consideráveis modificações no meio ambiente a fim de melhorar sua qualidade de vida. No entanto, algumas dessas atividades, como o extrativismo mineral, a agricultura e até mesmo o esgoto industrial e doméstico, causam interferências prejudiciais à saúde, sendo a água um dos recursos naturais mais afetados. Paralelo a isso, as estações de tratamento de efluentes (ETE) trabalham para atender as normas dos órgãos de proteção ao meio ambiente, realizando procedimentos convencionais para padronizar esses efluentes de acordo com a legislação. Em alguns casos, se faz necessário o uso de técnicas mais avançadas, quando o resíduo possui em sua composição, substâncias de difícil remoção, como exemplo os metais pesados. Assim, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas visando solucionar esse problema. Uma delas envolve o uso de zeólitas, aluminossilicatos hidratados, que possuem ação adsorvente, dentre outras propriedades, sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas. À vista disso, este trabalho teve como objetivo estudar a síntese de zeólitas a partir de bauxita e fibras de coco, avaliando a melhor condição de síntese e composição, para posterior aplicação como adsorvente de metais pesados em efluentes industriais. Para isso, desenvolveu-se um novo procedimento de para melhor atender as condições desejadas. O material desenvolvido foi caracterizado através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para conhecimento de sua composição e estrutura cristalina.

**Palavras-chave:** Zeólitas. Resíduo de Bauxita. Fibras de Coco.

ROCHA, L. do N. F. **Synthesis and Characterization of Zeolites from Bauxite Residues and Coconut Fiber**. 2022. 66 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

### **ABSTRACT**

Human activities cause considerable changes in the environment in order to improve their quality of life. However, some of these activities, such as mineral extraction, agriculture and even industrial and domestic sewage, cause harmful interference to health, with water being one of the most affected natural resources. Parallel to this, the effluent treatment stations (ETE) work to meet the standards of environmental protection agencies, carrying out conventional procedures to standardize these effluents in accordance with the law. In some cases, it is necessary to use more advanced techniques, when the residue has, in its composition, substances that are difficult to remove, such as heavy metals. So, new typed technologies added to solve this problem. One of them involves the use of zeolites, hydrated aluminosilicates, which have an adsorbent action, among other properties, synthesized from saturated aqueous solutions. In view of this, this work aimed to study a synthesis of zeolites from bauxite and coconut fibers, evaluating the best condition for synthesis and composition, for later application as adsorbent of heavy metals in industrial effluents. For this, a new procedure was developed to better meet the desired conditions. The material developed was characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques, in order to understand its composition and crystalline structure.

**Keywords:** Zeolites. Bauxite Residue. Coconut Fibers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Unidades básicas estruturais das zeólitas. A – Tetraedro com átomo central de Si e átomos de oxigênio nas extremidades. B – Tetraedro com átomo de Al ligado a um cátion monovalente de compensação. C – Cadeia múltipla de tetraedro com átomo divalente com cargas balanceadas entre Al e Si .....	21
Figura 2 –	Catálise por seleção de forma; (a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de transição .....	26
Figura 3 –	Estufa de secagem e esterilização .....	48
Figura 4 –	Forno mufla .....	48
Figura 5 –	Amostras para análises de caracterização .....	51
Figura 6 –	Espectrofotometria no infravermelho das amostras (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV e (e)V .....	52
Figura 7 –	Microscopia eletrônica de varredura da amostra I com aumento de (a) 1000 e (a) 2000 vezes .....	54
Figura 8 –	Microscopia eletrônica de varredura da amostra II com aumento de (a) 1000 e (a) 2000 vezes.....	54
Figura 9 –	Microscopia eletrônica de varredura da amostra III com aumento de (a) 1000 e (a) 2000 vezes.....	55
Figura 10 –	Microscopia eletrônica de varredura da amostra IV com aumento de (a) 1000 e (a) 2000 vezes.....	55
Figura 11 –	Microscopia eletrônica de varredura da amostra V com aumento de (a) 1000 e (a) 2000 vezes.....	56
Figura 12 –	Percentual mássico das amostras (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV e (e) V.....	57

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Estrutura cristalina das principais zeólitas.....	23
Quadro 2 – Substâncias usadas na síntese de zeólitas.....	33

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BSE	<i>Backscattered Electrons</i>
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ERE	Elétrons Retroespalhados
ES	Elétrons Secundários
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZA	<i>International Zeolite Association</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVC	Cloreto de Polivinila

## SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	iii
	DADOS CURRICULARES.....	iv
	DEDICATÓRIA.....	v
	AGRADECIMENTOS.....	vi
	EPÍGRAFE.....	viii
	RESUMO.....	ix
	ABSTRACT.....	x
	LISTA DE FIGURAS.....	xi
	LISTA DE TABELAS.....	xii
	LISTA DE QUADROS.....	xiii
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiv
	SUMÁRIO.....	xv
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	Zeólitas.....	19
2.1.1	Estrutura Cristalina.....	19
2.1.2	Propriedades das zeólitas.....	24
2.1.2.1	Troca Iônica.....	24
2.1.2.2	Peneira Molecular/Adsorção.....	25
2.1.2.3	Catalisador.....	26
2.1.2.4	Regeneração.....	27
2.2	Síntese de Zeólitas.....	28
2.2.1	Nucleação e Cristalização.....	32
2.2.2	Natureza e Fonte dos Elementos Estruturais.....	33
2.2.3	Razão Si/Al.....	34
2.2.4	pH/Alcalinidade.....	34
2.2.5	Teor de Água.....	35
2.2.6	Tempo, Temperatura e Pressão.....	36
2.2.7	Aspectos Cinéticos.....	37
2.3	Bauxita.....	38
2.4	Cinzas de Carvão.....	40

2.5	Caulim.....	41
2.6	Fibras de Coco.....	42
2.7	Condições que Favorecem a Remoção de Metais Pesados por Zeólitas.....	43
2.8	Técnicas de Caracterização.....	43
2.8.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	43
2.8.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	44
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	Objetivo Geral.....	46
3.2	Objetivos Específicos.....	46
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
4.1	Material.....	47
4.2	Local da Pesquisa.....	47
4.3	Equipamentos Utilizados.....	47
4.4	Análises, Métodos e Procedimentos Experimentais.....	47
4.5	Caracterização da Zeólita.....	50
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
4.5.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
5.1	Síntese das Zeólitas.....	51
5.2	Caracterização por FTIR.....	52
5.3	Caracterização por MEV.....	54
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Desde o início da história da humanidade, o homem modifica o espaço em que vive a fim de buscar melhor qualidade de vida pra si e seus descendentes. O desenvolvimento das atividades industriais e a extração de minérios, são exemplos de atividades que geram grandes impactos ambientais, apesar de um compensador retorno financeiro. Além dessas, a agricultura e até mesmo as atividades domiciliares geram quantidades consideráveis de resíduos que contribuem para a degradação do meio ambiente.

Os resíduos industriais podem ser encontrados no estado sólido, como tecidos, borrachas, vidros, plásticos, papéis, entre outros; líquido, como água contaminada por agentes químicos e biológicos; e gases poluentes, como CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. Um dos contaminantes mais preocupantes são os metais pesados, proveniente das mais diversas atividades antrópicas, que muito mais que causadores de interferências ambientais, causam danos à saúde humana (PASCALICCHIO, 2002).

Para lidar com esse problema, surgem os órgãos regulamentadores e de proteção ao meio ambiente, para regular e fiscalizar empresas potencialmente poluidoras pelos seus resíduos gerados e incentivar a realização de uma exploração consciente dos recursos naturais. Aliados a essa proposta, estão os pesquisadores buscando novos métodos e tecnologias para produções sustentáveis e economicamente viáveis.

Nesse sentido, a temática proposta surgiu da possibilidade de se desenvolver um novo material, à base de diferentes resíduos, com a capacidade de adsorver metais pesados contaminantes de corpos hídricos, gerados pelas atividades industriais.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, microporosos que possuem alta seletividade, troca de cátions, peneira molecular, dentre outras propriedades que têm despertado o interesse para muitos estudos e pesquisas tecnológicas. Esses materiais têm vasta aplicação, como uso em detergentes, na catálise na indústria petroquímica, além de sua aplicação na adsorção de metais pesados (MELO, 2009; VACLAVIK, 2010; ANDRADES, 2018). As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, com uma composição definida, sob condições de temperatura e pressão pré-estabelecidas. No entanto, ao variar tanto a composição, quanto as condições de operação, é possível obter zeólitas sintéticas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1995). Este fator se torna

uma vantagem, já que é possível manipular o material para que ele tenha melhor desempenho na sua aplicação específica.

Como fonte dos principais constituintes desse material, alumina e sílica, propõe-se o uso do rejeito do beneficiamento de bauxita e caulim, opções sustentáveis e abundantes para a síntese de zeólitas, bem como a caracterização do material desenvolvido. Outro material a ser empregado é a fibra de coco. Devido sua capacidade biossorvente, a fibra de coco tem tido importante participação em processos de adsorção, com eficácia comprovada na redução de metais e frações de óleos e graxas em águas residuais, sendo uma opção abundante e de baixo custo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma abordagem dos aspectos gerais referentes às zeólitas sintetizadas, propriedades e características dos materiais confeccionados a partir de bauxita e caulim serão tratados, apresentando os tipos de mecanismos de separação que atuam nas zeólitas e as técnicas utilizadas para caracterizar o material desenvolvido.

### 2.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio, reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted (LUZ, 1995; ANDRADES, 2018). No decorrer dos tempos, outros estudiosos foram encontrando diferentes propriedades deste material, Way, em 1845, descobriu que alguns tipos de solos tinham a capacidade de reter sais de amônia, Breck percebeu que as trocas iônicas no solo eram causadas por silicatos hidratados de alumínio. Weigel e Steinholf foram os primeiros a observar propriedades adsorventes da zeólita chabazita, o que mais tarde, em 1932, McBain chamou de peneiramento molecular. Na década de 40 as propriedades das zeólitas chamaram a atenção de pesquisadores que já enxergavam nesse novo material um grande potencial de utilização em processos industriais (LUZ, 1995).

A primeira zeólita foi sintetizada em 1862 por St. Clair Deville que através do aquecimento a 170°C de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio, produziu a zeólita levynita (LUZ, 1995; CUNDY, 2005).

O esforço foi tanto por parte dos pesquisadores para identificar e desenvolver as zeólitas que no final da década de 80 já se tinha conhecimento de 40 zeólitas naturais e mais de 10.000 patentes relacionadas à síntese de zeólitas (LUZ, 1995).

#### 2.1.1 Estrutura Cristalina

As zeólitas são estruturadas em redes cristalinas tridimensionais de tetraedros do tipo  $TO_4$  (onde T pode ser um átomo de Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co) unidos nas extremidades por meio de átomos de oxigênio (Figura 1). Na Tabela 1 são apresentadas as fórmulas das principais

zeólitas naturais. As estruturas cristalinas das zeólitas possuem cavidades abertas na forma de canais conectadas entre si e ocupadas em sua maioria por íons de compensação, como por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , isso porque os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  são eletricamente neutros, enquanto que os  $\text{AlO}_4$  são carregados negativamente, sendo assim necessário a presença desses cátions de compensação para manter a eletroneutralidade da estrutura zeolítica (MELO, 2009; FIGUEIREDO, 2014; ANDRADES, 2018).

**Tabela 1** – Principais zeólitas naturais

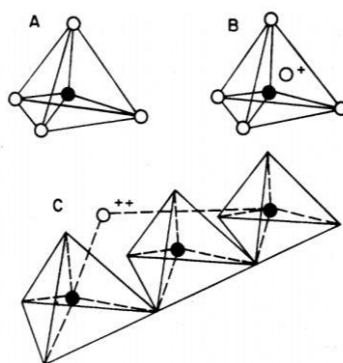
<b>Zeólitas</b>	<b>Fórmula Química</b>
<b>Laumontita</b>	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
<b>Clinoptilolita</b>	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
<b>Stilbita</b>	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
<b>Phillipsita</b>	$(\text{K},\text{Na},\text{Ca})_{1-2} (\text{Si},\text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
<b>Erionita</b>	$(\text{K}_2,\text{Ca},\text{Na}_2)_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
<b>Offretita</b>	$(\text{K}_2,\text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$
<b>Faujazitita</b>	$(\text{Na}_2 \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
<b>Chabasita</b>	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
<b>Natrolita</b>	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
<b>Thomsonita</b>	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
<b>Mordenita</b>	$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
<b>Epistilbita</b>	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
<b>Analcima</b>	$\text{Na}, \text{Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>Heulandita</b>	$(\text{Na},\text{Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al},\text{Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Fonte: Luz (1995)

Conforme a tabela 2, as zeólitas são materiais microporosos, cujos poros variam de pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ) e supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). As peneiras moleculares com poros maiores que  $20 \text{ \AA}$  e paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas; essa característica depende do número de ligações T-O-T que formam o poro. Sua estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito maior quando comparada a sua área superficial externa. Essa estrutura permite que as moléculas transitem

entre seus espaços intracristalinos, no entanto essa transferência de matéria é limitada pelo diâmetro do poro que a zeólita apresenta. O tamanho do poro é uma característica que varia de acordo com o tipo de zeólita, desta forma, as moléculas só podem entrar ou sair do espaço intracristalino caso suas dimensões sejam inferiores aos poros das zeólitas (LUZ, 1995; MELO; RIELLA, 2010; VACLAVIK, 2010).

**Figura 1** – Unidades básicas estruturais das zeólitas. A – Tetraedro com átomo central de Si e átomos de oxigênio nas extremidades. B – Tetraedro com átomo de Al ligado a um cátion monovalente de compensação. C – Cadeia múltipla de tetraedro com átomo divalente com cargas balanceadas entre Al e Si.



Fonte: Luz, 1995.

Devido a essa particularidade das zeólitas, de selecionar o que entra em seus poros por suas dimensões, elas recebem o nome de peneira molecular. Também possuem a alta capacidade de troca de cátions, seletividade e especificidade, resistência à radiação e vantagens no que diz respeito à imobilização e descarte final quando comparada com trocadores de íons orgânicos (EL-KAMASH, 2008; VACLAVIK, 2010). Sua superfície interna lhe confere alta capacidade de adsorção, devido à sua estrutura cristalina conter cavidades espaçosas, e sua capacidade de troca catiônica deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo para manter a neutralidade, sendo esta propriedade uma função da relação Si e Al (OLIVEIRA, 2006).

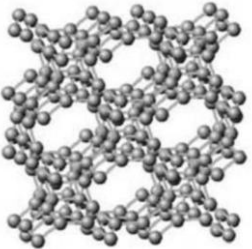
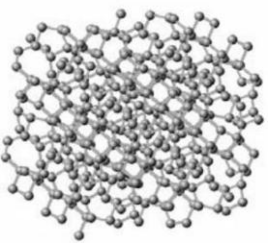

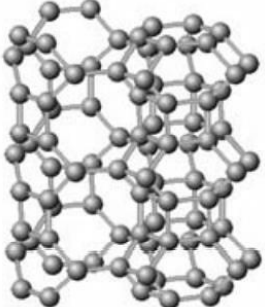
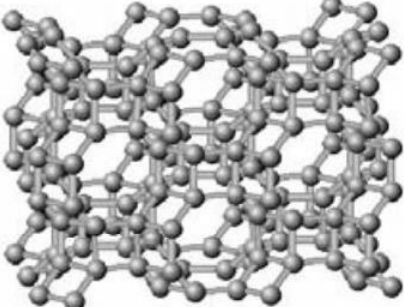

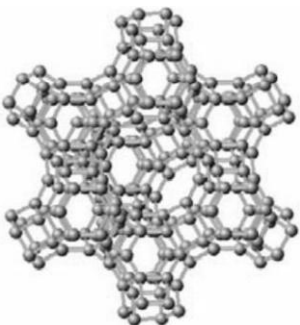


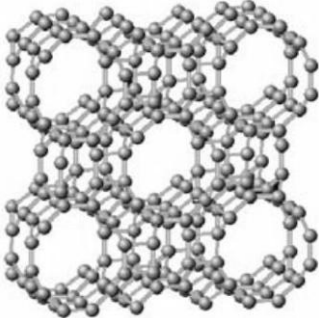
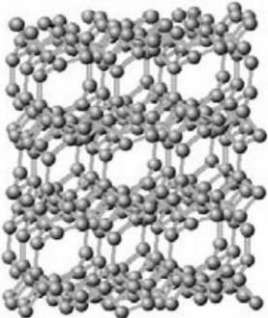
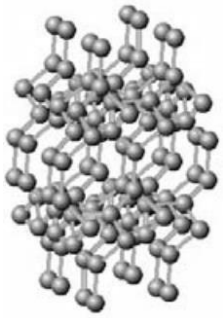
**Tabela 2** – Características dos poros de algumas zeólitas.

<b>Tamanho do Microporo</b>	<b>Diâmetro do poro [Å]</b>	<b>Nome Comum</b>	<b>Símbolo Estrutural</b>
<b>Pequeno</b>	4,1	zeólita A	LTA
	5,3 × 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI
<b>Médio</b>	3,9 × 6,3	AIPO-11	AEL
	5,5 × 6,2	ZSM-12	MTW
	7,3	AIPO-5	AFI
<b>Grande</b>	7,4	zeólita X, Y	FAU
	~6 × ~7	zeólita β	BEA
	7,9 × 8,7	AIPO-8	AET
<b>Supergrande</b>	12,1	VPI-5	VFI
	13,2 × 4,0	cloverita	CLO
<b>Mesoporo</b>	15-100	MCM-41	

Fonte: Luna e Schuchardt (2001)

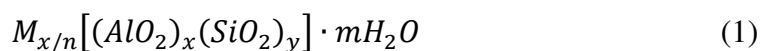
A União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) possui uma classificação para as zeólitas que se utiliza de um código de três letras baseado na estrutura independente da composição química, exemplificado na Tabela 2 (VACLAVIK, 2010). O Quadro 1 apresenta a estrutura cristalina das principais zeólitas naturais.

**Quadro 1** – Estrutura cristalina das principais zeólitas naturais.

<p data-bbox="347 286 494 318">Laumontita</p> 	<p data-bbox="767 286 936 318">Clinoptilolita</p> 	<p data-bbox="1222 286 1315 318">Stilbita</p> 
<p data-bbox="357 622 485 654">Offeretita</p> 	<p data-bbox="786 622 917 654">Phillipsita</p> 	<p data-bbox="1214 622 1323 654">Erionita</p> 
<p data-bbox="360 1012 481 1043">Faujazita</p> 	<p data-bbox="786 1012 917 1043">Chabazita</p> 	<p data-bbox="1209 1012 1327 1043">Natrolita</p> 
<p data-bbox="352 1402 489 1433">Mordenita</p> 	<p data-bbox="780 1402 925 1433">Heulandita</p> 	<p data-bbox="1198 1402 1339 1433">Epistilbita</p> 

Fonte: Oliveira (2006)

A célula unitária da zeólita é descrita pela fórmula química apresentada na equação 1:



onde:

M são os cátions de valência n;

m refere-se ao número de moléculas de água;

x e y é o número de tetraedros por célula.

### 2.1.2 Propriedades das Zeólitas

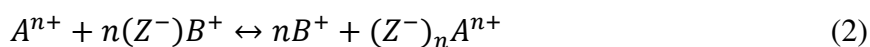
A estrutura das zeólitas concede a elas diversas propriedades, as quais são largamente exploradas e aplicadas em processos industriais. Segundo Luz (1995), propriedades como alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios e estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, propriedades de troca catiônica, canais uniformes nos cristais desidratados, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores, bem como propriedades catalíticas, são características que mais chamam atenção da indústria atualmente.

#### 2.1.2.1 Troca Iônica

Como já mencionado, a capacidade de troca iônica das zeólitas é decorrente do desequilíbrio de cargas que há pela atração do cátion mais próximo, para manter a neutralidade das cargas, podendo absorver ou trocar especialmente cátions. Esse desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina ocorre devido às quebras de ligações químicas nas arestas das partículas, a substituições isomórficas e à interação dos íons  $H_3O^+$  com as cargas das ligações quebradas. Ao longo das faces e entre as camadas estruturais encontram-se os cátions trocáveis, fixos eletrostaticamente, responsáveis pela neutralização das cargas. A força de atração do íon é proporcional a sua carga iônica, conseqüentemente, a valência do cátion e sua hidratação determinam o poder de troca de um cátion, assim, quanto maior sua valência e menor hidratação, maior será seu poder de troca (MELO, 2009).



A reação de equilíbrio que ocorre nessa etapa pode ser descrita pela equação estequiométrica genérica de uma troca iônica (equação 2).



onde  $Z^{-}$  é a representação de um grupo funcional aniônico fixo na superfície da matriz sólida.

Segundo Vaclavik (2010), há duas importantes características para qualquer reação de troca iônica, a troca equivalente entre íons e a preferência relativa de cada material por íons distintos. Desta forma, mesmo que ocorra sempre a troca de  $n$  íons de  $B^{+}$  com o  $A^{n+}$ , ambos íons podem ser preferencialmente retidos (independendo da natureza do material trocador de íons), essa preferência depende do tipo de material ou da natureza química das zeólitas (características de seletividade).

Essa propriedade é devido à relação entre o silício e o alumínio. A capacidade de troca catiônica (CTC) é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca, medida normalmente em  $mmol_c \cdot kg^{-1}$  ou  $mmol_c \cdot dm^{-3}$ . Essa propriedade pode ser influenciada por variáveis como pH e temperatura da solução, estrutura cristalina zeolítica; natureza, tamanho e carga do cátion; concentração e ânion associado ao cátion em solução (LUZ, 1995; TRONI, 2017).

#### 2.1.2.2 Peneira molecular/Adsorção

A microporosidade dos sólidos desperta grande interesse de aplicação como peneiras moleculares e em catálise devido à alta capacidade adsorvente, conseguindo conter diversos tipos de gás e líquido. O carvão ativado, as argilas ativadas e a sílica-gel, são exemplos de materiais já utilizados como peneiras moleculares. As zeólitas destacam-se mais nessa função devido a sua estrutura cristalina com cavidades com tamanhos uniformes, ao contrário dos demais adsorventes que apresentam cavidades com diâmetros variáveis. Além disso, essa particularidade do material possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma determinada separação, a partir da escolha apropriada do cátion disponível para troca, levando em consideração o diâmetro da mesma. A quantidade de material adsorvido por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura (MELO, 2009; MELO; RIELLA, 2010).

Por ocorrer nas interfaces, a adsorção é considerada um fenômeno de superfície. Na adsorção existem dois agentes: o adsorvente e o adsorvato. O adsorvente é a substância cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção, enquanto que o adsorvato é a espécie retida pelo adsorvente. Termodinamicamente, a adsorção é um processo espontâneo, logo,  $\Delta G_{(T,P)} < 0$ . No entanto, esse processo ocorre com diminuição de entropia,  $\Delta S < 0$ , isso porque a substância adsorvida se encontra mais organizada do que a substância não adsorvida. Desta forma, pode-se concluir que a entalpia de adsorção será negativa,  $\Delta H < 0$ , portanto, a adsorção é um processo exotérmico e seu calor desprendido é chamado de calor de adsorção (VACLAVIK, 2010).

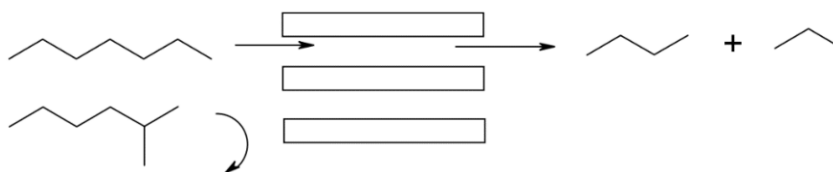
### 2.1.2.3 Catalisador

As zeólitas apresentam uma estrutura singular, a qual favorece a sua propriedade catalítica, devido a presença de superfícies ativas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica, levando a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro dos microporos.

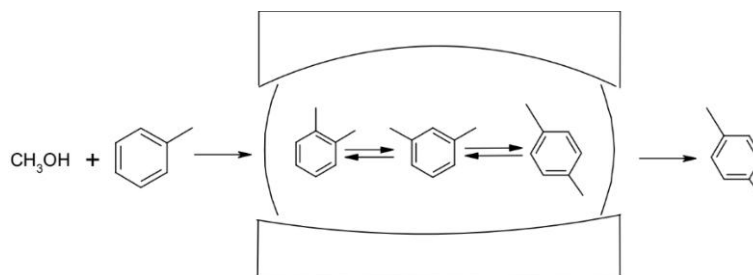
As zeólitas possuem alta área superficial e capacidade de adsorção; uma estrutura que favorece a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos; propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; cavidades e canais com dimensões compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas utilizadas industrialmente; e uma seletividade de forma advinda da complexa rede de canais, podendo ser do reagente, produto ou estado de transição, como exemplificado na Figura 2.

**Figura 2** – Catálise por seleção de forma; (a) seleção de reagente (b) seleção de produto e (c) seleção de transição.

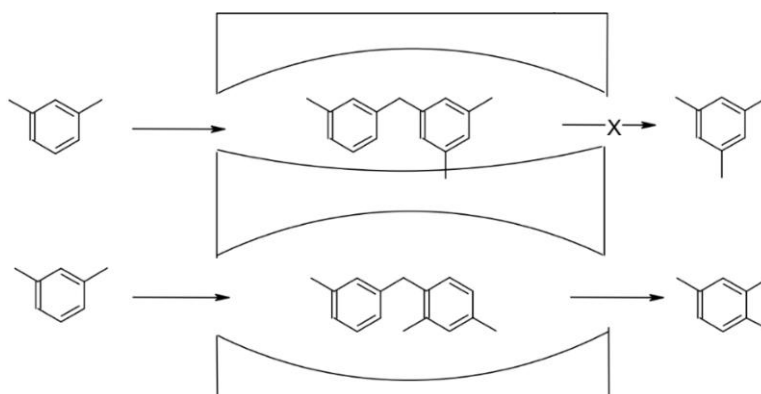
a) Seleção de reagente



## b) Seleção de produtos



## c) Seleção do estado de transição



Fonte: Luna e Schuchardt (2001)

Na catálise por seleção de reagentes, Figura 2 (a), apenas as moléculas com dimensões menores que o tamanho crítico podem adentrar as cavidades e alcançar as posições de catálise, e por fim reagir. Na catálise por seleção de produto somente os produtos menores que determinadas dimensões podem deixar as posições ativas e sair através dos canais. Como pode ser observado na Figura 2 (b), na produção do xileno, a mistura dos três isômeros é formada na cavidade, mas somente a forma “para” consegue sair do canal. Já na catálise de restrição do estado de transição, representada pela Figura 2 (c), algumas reações são evitadas porque o estado de transição demanda mais espaço do que o disponível na cavidade, na transalquilação do dialquilbenzeno é realizada apenas a reação que precisa de menor espaço (MELO, 2009).

#### 2.1.2.4 Regeneração

Segundo Vaclavik (2010), os materiais adsorventes utilizados em operações de adsorção, depois de saturados, são submetidos a processos de recuperação. Muitos estudos descrevem essas etapas de regeneração dos materiais saturados fazendo uso de soluções regenerantes (normalmente ácidos e bases), que possibilitam usar este material novamente.

Entretanto, os materiais adsorventes possuem um limite de reuso, uma vez que com a regeneração, o material tendo sua estrutura degradada gradativamente (OLIVEIRA, 2006). Ciente disso, muitas formas de valorização do adsorvente usado como matéria-prima em processos vêm sendo consideradas, como o coprocessamento e a recuperação de metais. Há diversos estudos relacionando as zeólitas a métodos de recuperação de metais, dando um foco especial na recuperação de elementos que têm valor comercial elevado. O coprocessamento tem como objetivo reutilizar os adsorventes saturados, baseando-se na aplicação destes materiais como constituintes de produtos que não são aplicados como adsorventes. Um exemplo é o coprocessamento em cimenteiras, onde as zeólitas fazem parte do clínquer, utilizado como matéria-prima para produção de cimento. Entre outras aplicações que vêm sendo estudadas para a disposição final das zeólitas (AFONSO *et al.*, 2004; VACLAVIK, 2010).

## 2.2 Síntese de Zeólitas

Apesar de existirem diversas zeólitas naturais, sua síntese vem cada vez mais ganhando importância desde sua descoberta, isso porque diferentes configurações implicam em diferentes aplicabilidades, fazendo com que esse seja um material versátil e de muito interesse para a indústria. O número de patentes relacionadas à síntese de zeólitas só aumenta. A IZA (*International Zeolite Association*), mantém sua página eletrônica atualizada com informações sobre as zeólitas registradas, tanto naturais quanto sintéticas (VACLAVICK, 2010).

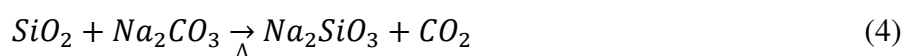
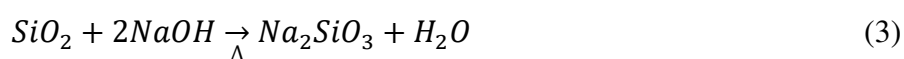
A síntese das zeólitas ocorre a partir de soluções aquosas supersaturadas de composição definida, a condições de temperatura (25 a 300 °C) e pressão bastante rígidas. Assim, alterando a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível obter zeólitas com características diferentes (LUZ, 1995; PAPROCKI, 2009).

Segundo Melo (2009) e Giannetto *et al.* (2000), algumas condições interferem nas características resultantes das zeólitas sintetizadas. Quanto maior a razão Si/Al da zeólita, maior deve ser a temperatura de reação. Zeólitas ricas em alumínio são sintetizadas entre 25 e 125 °C, com razão Si/Al intermediárias são obtidas entre 100 °C e 150 °C, enquanto que as zeólitas silícicas cristalizam entre 125 °C e 200 °C. Em relação a temperatura de cristalização, quanto maior a temperatura, menor será o volume de cavidades da zeólita cristalizada. As

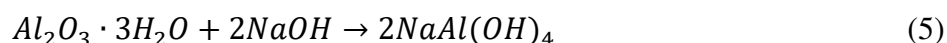
zeólitas A, X e Y que apresentam grandes volumes de cavidade (cerca de 0,4cm<sup>3</sup>/g) são sintetizadas em temperaturas inferiores a 100 °C. Já as zeólitas ZSM-5, mordenita e a zeólita W, que possuem cavidades de volumes médios e baixos (0,15-0,20 cm<sup>3</sup>/g), são sintetizadas em temperaturas superiores a 120 °C. A estabilidade da estrutura zeolítica formada é inversamente proporcional à abertura de cavidades. Zeólitas com cavidades de 7,8 Å, como as faujasitas X e Y, são mais instáveis do que a zeólita A, com abertura de 4,2 Å. Já as estruturas FAU são transformadas na zeólita P, a estrutura LTA é convertida na fase hidroxissodalita, ambas com dimensões na ordem de 2 Å, logo, mais estáveis. Essa relação deve-se ao teor de água dentro das cavidades da zeólita (CALSAVARA *et al.*, 2000).

Basicamente, a produção comercial de zeólitas é realizada a partir de dois processos, a formação e cristalização a partir de um hidrogel aluminossilicato e a cristalização a partir de caulim calcinado (LUZ, 1995; MELO, 2009).

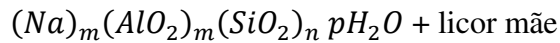
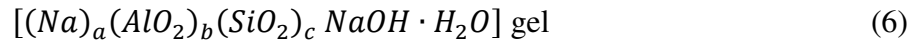
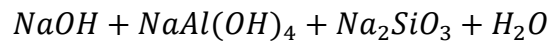
Tradicionalmente, para a síntese das zeólitas, são utilizados hidrogéis como matéria-prima (RIGO *et al.*, 2009; HILDEBRANDO *et al.*, 2012). Nesse processo, as zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido através da digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à uma temperatura superior a 130 °C e pressão de 100 psi, demonstrada pela reação da equação 3, ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio, apresentada na reação da equação 4.



Já o aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio, expressa pela reação da equação 5.



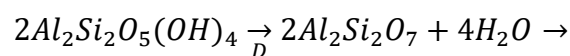
A reação do aluminato de sódio com silicato de sódio, em uma solução aquosa de hidróxido de sódio, para formar um hidrogel amorfo ou gel de síntese, é representada pela equação 6. Em uma zeólita com alta relação Si/Al, pode ser adicionada à sua mistura reacional, sílica gel. A zeólita é formada pela cristalização controlada desse gel, em que o aluminato e os ânions de silicato são ordenados em uma estrutura cristalina.



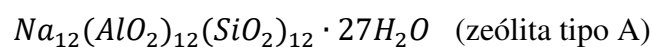
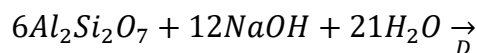
onde os índices a, b e c são as unidades do cátion, óxido de alumínio e óxido de silício, respectivamente, no hidrogel amorfo. Os índices m e n são os números de unidades tetraédricas de aluminossilicato e água adsorvida, respectivamente, na zeólita sintética (PAPROCKI, 2009).

Os fatores principais que afetam a estrutura de formação das zeólitas são temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente (LUZ, 1995).

A segunda forma de se obter zeólitas é através do processo de conversão do caulim. A primeira etapa deste processo consiste em desidratar o caulim por meio da calcinação (500 -600 °C), em que a formação das zeólitas é sem aglutinante, e o caulim pré-formado é convertido pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100 °C durante 2,5 h. O controle da temperatura e o tempo de calcinação são essenciais na formação do tipo de zeólita que se quer obter. A alteração dessas condições origina diferentes produtos (MELO; RIELLA, 2010). As reações de síntese da zeólita A a partir do caulim são as apresentadas na equação 7.



(7)



Essa transformação do caulim para metacaulim deixa o silício e o alumínio mais

livres, fazendo com que a fase metacaulinita, que é uma fase de natureza amorfa, seja altamente reativa, tornando-se mais adequada para a síntese de zeólitas (HILDEBRANDO *et al.*, 2012).

Além do caulim, matérias-primas naturais como diatomito, perlita, outros argilominerais e cinzas de carvão vêm sendo empregadas na síntese de zeólitas, tais como A, X, HS, ZSM-5, Ofretita, Mordenita, entre outras (RIGO *et al.*, 2009; HILDEBRANDO *et al.*, 2012).

A primeira aplicação comercial das zeólitas sintéticas foi nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisador ou suporte de catalisadores, são aplicadas em processos de craqueamento, hidrocraqueamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica (LUZ, 1995).

O rendimento das sínteses por esse processo, quando comparado ao processo de obtenção por hidrogéis, é bem mais baixo. Nesse processo empregando matérias-primas naturais normalmente tem-se mais de uma fase, isso acontece porque o processo de síntese adotado envolve a fusão alcalina de argilas. Apesar do baixo rendimento, o uso de matérias-primas naturais demonstra-se mais atraentes para a indústria devido ao baixo custo, além da possibilidade do uso de resíduos de outros processos contribuindo para a preservação do meio ambiente, diminuindo a quantidade de rejeito que possibilita a transformação de um material de baixo valor comercial em um produto de alto valor agregado (KWAKYE-AWUAH *et al.*, 2018; MAIA *et al.*, 2007; RIGO *et al.*, 2009).

O processo de síntese de zeólitas envolve etapas com variáveis importantes a serem controladas. Segundo Andrades (2018), esse processo abrange reações complexas, como solubilização-precipitação, despolimerização-polimerização e nucleação-cristalização. As variáveis que regem esse processo podem ser de caráter termodinâmico, como temperatura e pressão, e não termodinâmico, como tratamento dos reagentes, natureza dos reagentes, aditivos, as quais serão discutidas brevemente a seguir. É válido ressaltar que em reações hidrotérmicas a nucleação parece ser comandada pela cinética, e não pela termodinâmica, em vista disso, é interessante que se tenha conhecimento sobre as variáveis não termodinâmicas (MOREIRA, 2013).

### 2.2.1 Nucleação e Cristalização

No início da síntese de zeólitas predominam duas fases distintas, uma sólida e outra líquida. Estas são formadas por meio da cristalização de um gel, em que, normalmente, as espécies solúveis na fase líquida se encontram em um pseudo-equilíbrio com o gel amorfo. Como já mencionado, esse gel trata-se de um aluminossilicato hidratado que pode ser preparado de soluções aquosas, sólidos reativos, sais coloidais ou aluminossilicatos reativos (MELO, 2009).

A obtenção de uma zeólita de forma pura requer certos níveis de concentração de espécies reagentes em solução. É necessário que se estabeleça um equilíbrio entre a velocidade de dissolução da fase sólida, que gera as espécies reagentes, e a velocidade de cristalização da zeólita. Segundo Giannetto *et al.*, (2000) e Melo (2009), diversos experimentos comprovam a necessidade de uma fase sólida homogênea para que se mantenha o equilíbrio durante a cristalização.

A nucleação é a etapa inicial da cristalização, estando presente mais outras duas, a etapa de crescimento e a etapa final, esgotamento. É na etapa de nucleação em que os primeiros elementos do cristal são formados, em dimensões muito pequenas, determinando o tipo de estrutura que cristaliza (MOREIRA, 2013).

Os tipos de nucleação podem ser descritos como nucleação primária, podendo ser homogênea (estritamente dentro da solução) ou heterogênea (catalisada por partículas fora da solução); nucleação secundária (induzida por cristais) e um caso particular de nucleação heterogênea, onde os cristais fontes são adicionados como cristais sementes no início da síntese. Um dos fatores que mais influenciam a nucleação é a supersaturação do meio reacional. Com a supersaturação elevada, no início da cristalização, a velocidade de nucleação cresce rapidamente. A supersaturação diminui quando o sistema se aproxima do equilíbrio, diminuindo também a velocidade de nucleação até um valor desprezível. As variáveis que modificam a supersaturação influenciam a cinética do processo de cristalização, destacando-se parâmetros como alcalinidade, estequiometria do meio reacional, método de síntese, temperatura, natureza e fonte dos cátions de compensação, natureza e forma do reator (BASALDELLA, 1995; MELO, 2009).



## 2.2.2 Natureza e Fonte dos Elementos Estruturais

Normalmente são usadas soluções de silicatos e aluminatos alcalinos, também sendo fontes de cátions de compensação, na síntese de zeólitas. As fontes de Si comumente empregadas são metassilicato de sódio, sílica coloidal, sílica pirogênica, tetraetilortossilicato (TEOS) e tetraetilortossilicato (TEOS). Quanto às fontes mais comuns de Al empregadas, tem-se o aluminato de sódio, pseudoboemita, hidróxido de alumínio, isopropóxido de alumínio, nitrato de alumínio, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e alumínio metálico (ANDRADES, 2018). O Quadro 2 apresenta as principais fontes de Al, Si e cátions de compensação.

A natureza e a carga dos cátions presentes na mistura reacional são fatores determinantes na síntese de zeólitas, uma vez que uma pequena alteração nesses parâmetros pode modificar por completo a reação de cristalização, por causa da interação entre os cátions presentes e as moléculas associadas de água de acordo com seu tamanho e sua carga (MELO, 2009).

Segundo Giannetto *et al.* (2000), diferentes autores atestaram o efeito das fontes de silício e alumínio na síntese de zeólitas. O mesmo procedimento de síntese realizado com o caulim e metacaulim, resultou em produtos cristalinos completamente diferentes, apesar de terem sido submetidos a condições análogas de pressão, temperatura, pH e composição química.

**Quadro 2** – Substâncias usadas na síntese de zeólitas

<b>Fontes de alumínio</b>	<b>Fontes de silício</b>	<b>Fontes de cátions de compensação</b>
Aluminatos metálicos	Silicatos	Hidróxidos de metais alcalinos
Hidróxido de alumínio	Vidros solúveis	Óxidos e hidróxidos de metais alcalinos-terrosos
Óxido	Sílica sol	
óxido hidróxido de alumínio	Sílica gel	Sais (fluoretos, boratos carbonatos, fosfatos, sulfatos)
Sais de alumínio	Ésteres de silício	Silicatos e aluminatos solúveis
Vidros	Minerais (argilas,	Bases orgânicas e hidróxido de

	feldspatos, outras zeólitas)	amônio (especialmente, bases quaternárias)
Sedimentos	Basaltos e misturas de minerais	Misturas de duas ou mais fontes mencionadas anteriormente
Minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas)	Misturas de duas ou mais fontes mencionadas anteriormente	

Fonte: Melo (2009)

### 2.2.3 Razão Si/Al

Segundo Andrades (2018), zeólitas de baixa razão Si/Al (menor que 5), como exemplo das zeólitas A (LTA), X (FAU) e sodalita (SOD), são preparadas a partir de misturas reacionais com alta alcalinidade. Já as zeólitas de alta razão Si/Al (maior que 5), como as zeólitas beta (BEA), ZSM-11 (MEL) e ZSM-5 (MFI), são preparadas a partir de géis com baixo teor de alcalinidade ou meio neutro em presença de íons fluoreto.

O mesmo autor explica que a síntese de zeólitas de alta sílica normalmente demanda uso de agentes direcionadores orgânicos de estrutura. A primeira zeólita LTA de sílica pura foi sintetizada por Corma e outros autores, em 2004, geralmente essa estrutura é obtida para razão Si/Al igual a 1. Usando hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) e hidróxido quinilínico de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido [3.2.1-ij] como agentes direcionadores de estrutura.

### 2.2.4 pH/Alcalinidade

A alcalinidade acelera a polimerização de ânions polissilicatos e aluminatos e seu aumento é proporcional à solubilidade dos componentes que fornecem Al e Si para a síntese zeolítica. O íon  $\text{OH}^-$  é um agente complexante bastante eficiente. A solubilidade da sílica cresce quase que exponencialmente com a concentração alcalina, e, na mistura resultante, uma faixa de ânions de silicato podem aparecer com vários graus de oligomerização, enquanto que a alumina apresenta baixa oligomerização em alto pH (FERNANDES, 2006). O deslocamento do equilíbrio despolimerização-polimerização pode afetar a cinética de crescimento (CHAVES, 2010). A alcalinidade é um dos parâmetros mais relevantes quando se trata do controle da cristalização de zeólitas, seu aumento contribui para a redução do período de

nucleação e acelera a cristalização (HILDEBRANDO *et al.*, 2012; MOREIRA, 2013; ANDRADES, 2018).

Segundo Andrades (2018), alguns pesquisadores estudaram a influência do hidróxido de sódio na síntese de zeólita A usando aluminato de sódio e metassilicato de sódio. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da alcalinidade leva a um tamanho médio de partícula menor, assim como uma distribuição normal mais estreita do tamanho das partículas e com taxas de cristalização mais elevadas.

A síntese de zeólitas é usualmente realizada entre pH 8 e 12, sendo sua principal função juntar na solução os óxidos de Al e Si ou hidróxidos, a uma taxa adequada. Como já citado, o pH influencia na cinética e cristalinidade do material, além disso, tem papel importante na supersaturação, morfologia e tamanho do sintetizado. O teor de OH<sup>-</sup> no meio reacional altera a estrutura formada, e pode modificar sua composição, uma vez que as espécies de silicato são mais solúveis do que as espécies de aluminato (MELO, 2009).

### **2.2.5 Teor de Água**

Boa parte dos processos de síntese são realizados em meio aquoso. Na síntese de zeólitas, a água é o elemento crucial, já que é no meio aquoso que se encontram as espécies que vão cristalizar, favorecendo a formação da fase amorfa (gel) na fase cristalina (MELO, 2009). A água ocasiona diferentes alterações na formação da estrutura da zeólita.

A água ocupa os canais e cavidades zeolíticos e contribui com a estabilidade termodinâmica da zeólita. Além disso, a estruturação da água e das soluções aquosas é um significativo contribuinte para a edificação da estrutura zeolítica, já que as ligações tipo ponte de hidrogênio podem associar moléculas de água seguindo as direções de um tetraedro com um oxigênio central (GIANNETTO *et al.*, 2000; MELO, 2009).

O aumento do teor de água provoca também a diluição dos reagentes. A diluição leva a redução da supersaturação, que provoca a formação de cristais grandes.

Segundo Andrades (2018) alguns autores estudaram o efeito da concentração de água na síntese de zeólitas ZSM-12 a partir do metassilicato de sódio, nitrato de alumínio e brometo de metiltriethylamônio, constatando que a diluição dos reagentes em água resultava em taxas de

cristalização menores, bem como verificaram a redução do tamanho médio da partícula em sistemas mais concentrados.

### **2.2.6 Tempo, Temperatura e Pressão**

As primeiras zeólitas sintéticas foram produzidas sob elevadas temperaturas e pressão, a fim de simular as condições naturais de ocorrência desses minerais (MELO, 2009).

Alguns fatores podem ser alterados na síntese de zeólitas devido a temperatura de cristalização. Altas temperaturas favorecem normalmente a produção de fases mais densas, isso porque a fração de água na fase líquida, que dá estabilidade ao material preenchendo os poros, irá sair; enquanto temperaturas mais brandas formam estruturas mais abertas. O aumento da temperatura provoca tanto o aumento da taxa de nucleação como o crescimento linear. No entanto, a síntese de zeólitas é regida por uma série de transformações de fase (FERNANDES, 2006; MELO, 2009).

Segundo Fernandes (2006), muitas substâncias polimórficas têm a tendência de se cristalizar inicialmente na forma de mais alta temperatura de modificação e termodinamicamente menos favorável. Outro fator que sofre grande influência da temperatura é a cinética de cristalização, o período de nucleação é reduzido sob altas temperaturas.

O tempo tem grande contribuição no processo para obtenção de zeólitas. Longos períodos de síntese causam maior cristalinidade. Segundo Andrades (2018), quando se trabalha com tempo de síntese de zeólitas deve-se levar em consideração a regra de Ostwald, já que há uma tendência das fases zeolíticas metaestáveis serem substituídas por fases cada vez mais estáveis. Exemplo disto é a tendência das zeólitas A e X se dissolverem e formarem as fases sodalita e P para tempos de reação mais longos. Como as zeólitas desejadas geralmente são fases metaestáveis, enquanto uma fase nova se forma é necessário ter conhecimento sobre a cinética de cristalização para sintetizar fases cristalinas puras, sendo necessário a otimização do tempo (MELO, 2009). O tempo de cristalização pode variar de dias a minutos dependendo do tipo de zeólita desejada e das condições de processo.

A pressão é o parâmetro de menor relevância, pois o desenvolvimento da cristalização dá-se normalmente sob condições de pressão autógena, ou seja, a uma pressão equivalente à pressão de vapor saturado da água na temperatura de síntese (MELO, 2009; SANTOS, 2018).

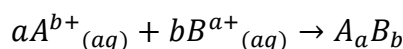
No entanto, na síntese que envolve um reagente volátil (como hidróxido de amônia, metano e nitrogênio), a pressão é bastante significativa, e seu efeito causará interferências no pH e na concentração das espécies dissolvidas (MELO, 2009).

### 2.2.7 Aspectos Cinéticos

Inúmeros mecanismos têm sido desenvolvidos a fim de descrever a cinética de crescimento dos cristais em soluções, a qual é usada para interpretar e prever a taxa de crescimento de cristais de muitos sólidos, inclusive zeólitas (FERNANDES, 2006). A equação 8 descreve a taxa de crescimento do cristal (MELO, 2009).

$$\frac{dL}{dt_c} = k_2(C - C^*)^n \quad (8)$$

onde  $n = a + b$  para o retículo cristalino  $A_aB_b$ ,  $L$  é o tamanho do cristal,  $t_c$  é o tempo de cristalização,  $C$  refere-se a concentração do sal na solução,  $C^*$  é a solubilidade do sal. Aplicando os argumentos cinéticos convencionais para o crescimento superficial controlado do sólido, ou seja:



A equação 8 pode ser reescrita como:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_3[C^n - (C^*)^n] \quad (9)$$

A relação entre a taxa de crescimento do cristal e a dependência da concentração na Equação 8 prediz a formação de uma monocamada de íons solvatados com uma composição constante na superfície do cristal que está crescendo/dissolvendo. De acordo com esse modelo, a taxa de crescimento do cristal de um sólido  $A_aB_b$  é proporcional ao produto dos fluxos dos íons (ou moléculas) que interagem na reação superficial. Assim, tem-se a equação 10:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_4(C_A - C_A^*)^a - (C_B - C_B^*)^b \quad (10)$$

O crescimento do cristal descrito pela reação superficial é característico de sistemas extremamente agitados, onde o gradiente de concentração de espécies reativas não pode ser formado em volta do cristal em crescimento. Contudo, em muitos sistemas de cristalização o incremento depende do tamanho, podendo ser calculado pela relação empírica de Bransom

representada pela equação 11 (FERNANDES, 2006; MELO, 2009).

$$\frac{dL}{dt_c} = k_g f(C) / L_m \quad (11)$$

onde  $f(C)$  refere-se ao termo de concentração,  $k_g$  é a taxa constante de crescimento e  $m$  é a constante relacionada às condições hidrodinâmicas da suspensão.

Existem diversas evidências experimentais mostrando que o tamanho do cristal de zeólita aumenta linearmente durante a maior parte do processo de cristalização, tanto do gel como da solução de aluminossilicato, sendo:

$$L = k_g t_c \quad (12)$$

onde  $k_g$  é a taxa constante de crescimento.

Entretanto, esta taxa começa a decrescer no final do processo de cristalização e o cristal alcança o seu tamanho final quando o aluminossilicato amorfo é dissolvido por completo e as concentrações de aluminato, silicato e aluminossilicato na fase líquida alcançam seus valores característicos para a solubilidade da zeólita formada sob determinadas condições de síntese (FALAMAKI *et al.*, 1987; MELO, 2009). O perfil específico da curva  $L \times t_c$  é causado pela constância da mudança sutil na concentração do alumínio e silício na fase líquida, e sua rápida mudança no final do processo de cristalização (FERNANDES, 2006).

Considerando as particularidades do sistema de crescimento das zeólitas, a cinética de seu crescimento pode ser definida pela equação 13:

$$\frac{dL}{dt_c} = k_g (C_{Al} - C_{Al}^*) (C_{Si} - C_{Si}^*)^r \quad (13)$$

onde  $C_{Al}$  e  $C_{Si}$  são as concentrações de alumínio e silício na fase líquida,  $C_{Al}^*$  e  $C_{Si}^*$  referem-se a concentração de alumínio e silício na fase líquida que corresponde à solubilidade da zeólita em uma dada condição de cristalização e  $r$  é a relação molar Si/Al da zeólita cristalizada.

### 2.3 Bauxita

A bauxita foi descoberta em 1821 por Berthier, em Les Baux, no sul da França (SAMPAIO *et al.*, 2008). É uma rocha intemperizada que dispõe duas formas de óxido de

alumínio hidratado, sendo predominantemente mono-hidratado,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , ou tri-hidratado,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . A principal impureza da bauxita é a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), mas contém também caulinita ( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ), alumino-goethita ( $\gamma(\text{Al-Fe})\text{OOH}$ ), a ilmenita ( $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ), o rutilo e o anatásio ( $\text{TiO}_2$ ), em concentrações que dependem de diferentes fatores e que causam alterações no aspecto físico da rocha (CONSTANTINO *et al.*, 2002; NEWSON *et al.*, 2006; SANTOS, 2013).

As principais reservas de bauxita são encontradas na América do Sul e Caribe (21%), África (32%), Ásia (18%), Oceania (23%) e em outros locais (6%), estando as três maiores localizadas na Guiné (1ª), no Brasil (2ª) e na Austrália (3ª). Aproximadamente 90% da produção mundial da bauxita é destinada a obtenção de alumina (CONSTANTINO *et al.*, 2002).

A maioria das bauxitas economicamente aproveitáveis possui um conteúdo de alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre 50 a 55%. O processamento do minério de bauxita para a produção de alumina gera resíduos cáusticos, isso porque, a purificação da bauxita é realizada através do processo Bayer, o qual envolve a digestão do minério de bauxita em uma solução de hidróxido de sódio a temperaturas que variam de 150 a 230 °C sob pressão (NEWSON *et al.*, 2006; SANTOS, 2013).

A gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é uma das fases minerais mais comuns nas bauxitas brasileiras, é o mineral-minério de alumínio de maior interesse para extração metalúrgica via processo Bayer. A estrutura da gibbsita é monocíclica e possui lamelas compostas de cátions de alumínio octaédrico. A caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ ) é um aluminossilicato muito recorrente em solos e lateritas-bauxitas, assim como a gibbsita, ambos são minerais secundários decorrente do intemperismo em regiões tropicais de rochas aluminossilicatadas. É estruturada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, onde cada camada é formada por uma folha tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  e uma folha de octaedros  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , interligadas através de oxigênios comuns (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

Durante o beneficiamento de bauxita, é necessário separar ao máximo a caulinita (ainda nas etapas iniciais de desagregação/lavagem). A caulinita é o mineral danoso no processo metalúrgico para purificação da gibbsita (processo Bayer), e é conhecida nesse contexto como sílica reativa, isso porque durante esta etapa ela é rapidamente lixiviada e sofre posteriormente uma precipitação na forma de sodalita. Esta reação é irreversível e indesejável,

pois grande quantidade de NaOH (agente lixiviante do processo) é descartada na forma de sodalita na lama vermelha, podendo aumentar cerca de 20% os custos de processos, em processamentos com teores de caulinita maiores que 5% (NASCIMENTO *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2017).

As zeólitas pertencentes às famílias LTA, FAU e SOD, são aquelas com baixa razão Si/Al (aproximadamente 1), formadas a partir da união da mesma subunidade estrutural, octaedro truncado de tetraedros ( $(\text{SiO}_4)^{4-}$  e  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , conhecidas como  $\beta$ -cavidade ou gaiolas sodalita. A caulinita, por apresentar razão Si/Al aproximadamente 1, tem sido utilizada como fonte de silício e alumínio. Vários estudos desenvolvidos em busca de novas matérias para a síntese de zeólitas se utilizam dos resíduos do beneficiamento bauxita como uma alternativa mais econômica e sustentável (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

## 2.4 Cinzas de Carvão

Durante o processo de beneficiamento da bauxita utilizam-se o vapor produzido em caldeiras, muitas caldeiras operam tendo como combustível o carvão mineral. Os chamados finos de carvão são gerados a partir dessa queima de carvão mineral, que comumente tem como destino o aterro e lagoas de estabilização, causando poluição do meio ambiente (SANTOS, 2007).

O carvão é uma mistura complexa e variada de componentes orgânicos sólidos. A qualidade do material é determinada pelo conteúdo de carbono, variando de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. As principais reservas brasileiras de carvão mineral estão nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e São Paulo (SANTOS, 2007).

A reciclagem de resíduos de carvão mineral possui vasta aplicação atualmente, como na produção de argamassas (SIQUEIRA, 2001), desenvolvimento de geopolímeros (BOCA SANTA, 2012), fabricação de blocos de vedação (ZACCARON, 2015), há também alguns estudos voltados para a fabricação de vidros e zeólitas utilizadas na descontaminação de águas piritosa de minas (SANTOS, 2007).



## 2.5 Caulim

Caulim é um termo utilizado para denominar a rocha que contém a caulinita como seu principal constituinte, é uma rocha de granulometria fina, composta de material argiloso, geralmente com baixo teor de ferro, de cor branca ou quase branca. Devido suas propriedades físico-químicas, o caulim tem grande aplicabilidade em produtos, destacando seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários. (LUZ *et al.*, 2008; MOREIRA *et al.*, 2013). Segundo Melo (2009), duas de suas características mais importantes são alvura e opacidade elevada, dado que tais propriedades estão intimamente relacionadas às suas propriedades físico-químicas, estruturais e de textura. A presença de impurezas à base de compostos ferruginosos na estrutura do caulim, tem efeitos negativos, por isso a necessidade de se obter um produto com alto valor de alvura, para se tornar comercialmente competitivo.

A caulinita é um dos argilominerais mais disponíveis na natureza. Sua composição química, expressa pela fórmula de óxidos, é  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A fórmula da célula unitária da caulinita, eletricamente neutra, é  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ . A caulinita é teoricamente composta por 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54% de  $\text{SiO}_2$  e 13,96% de  $\text{H}_2\text{O}$  (MELO, 2009; MOREIRA *et al.*, 2013).

A estrutura da caulinita não sofre substituição isomórfica significativa, diferente de outros argilominerais como as esmectitas, isso devido a sua eletroneutralidade. Os íons de alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas para neutralizar as cargas tetraédricas de silicato. Ao ser submetida à calcinação, a aproximadamente 550 °C, a caulinita perde suas hidroxilas sob a forma de vapor d'água. Após calcinação, a caulinita se transforma em metacaulinita, fase esta, metaestável amorfa muito mais reativa e passível a tratamentos ácidos ou alcalinos devido à perda da coordenação octaédrica do alumínio e surgimento de átomos penta e tetracoordenados (ANDRADES, 2018).

Como consequência de sua vasta possibilidade de aplicação, o processo de beneficiamento do caulim gera grandes quantidades de resíduos, causando muitos impactos ambientais. Nesse processo três principais resíduos são gerados, um rico em quartzo, outro constituído de caulim com alta granulometria e outro com caulim com alto teor de ferro. A fim de minimizar os danos causados no ambiente por resíduos industriais do caulim, diversos estudos vêm buscando destinos e aplicações alternativas em diversos processos tecnológicos como na produção de zeólitas, material adsorvente, cerâmica e refratários e cimento (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2015).

## 2.6 Fibras de Coco

O coco é cultivado em cerca de 90 países, os quais destinam o fruto a produção de, principalmente, copra e óleo. A Indonésia, Filipinas e Índia, ocupam o topo do ranking de maiores produtores mundiais, detendo 72,6% da área e 72,8% da produção mundial. O Brasil, que antes ocupava a 4<sup>o</sup> posição, foi passado pelo Siri Lanka, encontrando-se atualmente na 5<sup>o</sup> colocação com apenas 1,7% da área cultivada e 3,8% da produção mundial. No entanto, possui maior produtividade comparado aos três principais produtores, sendo a região nordeste a maior produtora, com 82,9% de área e 74,0% da produção nacional (BRAINER, 2018).

O coco verde é uma biomassa residual que, após o consumo de sua água, corresponde a cerca de 70% do lixo gerado no litoral de grandes centros urbanos do Brasil, pois por volta de 80 a 85% do peso bruto do coco é descartado. É um material de difícil degradação, levando mais de oito anos para sua completa biodegradação, o que contribui para a proliferação de doenças e diminuição da vida útil de aterros sanitários (MONTEIRO, 2009).

Cientes dos danos causados pelo descarte inadequado do coco, as indústrias têm buscado diferentes soluções para esses problemas (MONTEIRO *et al.*, 2012). Dentre suas aplicações a mais promissora é como biossorvente em operações de adsorção da fração de óleos e graxas e adsorção de metais de águas residuais, diversos estudos atestam sua eficácia, sendo uma opção alternativa de baixo custo (DA SILVA *et al.*, 2013; ALMAGRO *et al.*, 2015).

A casca de coco é uma matéria-prima interessante como biossorventes devido a sua estrutura rica em carbono e baixo teor de cinzas, quando calcinadas, composta por lignina (35 a 45%) e celulose (23 a 43%). O carbono ativado oriundo da casca de coco é muito utilizado na remoção de diversas substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, dentre as aplicações (NASCIMENTO *et al.*, 2019).

A biossorção é o processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta. A remoção de metais pelas fibras de coco dá-se a composição química da sua superfície, onde se encontram grupos funcionais ativos que são responsáveis pela adsorção. Grupos funcionais como carboxila, hidroxila, carbonila entre outros, presentes no pó da casca do coco verde facilita a remoção de metais pesados, além de sua morfologia porosa, decorrente de sua superfície irregular que permite esse mecanismo de adsorção nas diferentes partes desse material (DA SILVA *et al.*, 2013).

No material a ser desenvolvido no presente trabalho, as fibras de coco verde entram

como possível potencializador da capacidade adsorvente das zeólitas sintetizadas a partir de matérias-primas reutilizadas.

## **2.7 Condições que Favorecem a Remoção por Adsorção de Metais Pesados por Zeólitas**

A capacidade de adsorção de metais por zeólitas depende de vários fatores, incluindo as características do adsorvato e do adsorvente, bem como o próprio meio onde ocorre a adsorção (ANDRADES, 2018). Os parâmetros que mais influenciam esse mecanismo são: razão Si/Al das zeólitas, características dos metais adsorvidos, pH da solução em que os metais estão presentes, temperatura do meio e tamanho da partícula da zeólita.

## **2.8 Técnicas de Caracterização**

Existem diversos tipos de zeólitas, para diferenciá-las e destiná-las às suas melhores aplicações, é importante que o material sintetizado seja caracterizado conhecendo assim sua composição e estrutura cristalina. Para tanto, faz-se uso de técnicas de caracterização. Atualmente, são inúmeras as técnicas disponíveis que fornecem informações cada vez mais específicas sobre os materiais, como características mecânicas, catalíticas, estruturais, entre outras (GOMES, 2015).

### **2.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Todo microscópio tem como principal função tornar visível aos olhos humanos aquilo que é muito pequeno. Sua forma mais antiga que se tem conhecimento é a lupa, seguida por um microscópio óptico, o qual ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O olho humano pode ter resolução de 100 micrômetros, já os microscópios ópticos apresentam resolução de cerca de 0,2 micrômetros (ou 200 nm), tendo seu desempenho limitado pelo comprimento de onda da luz. Com a chegada do microscópio eletrônico, o poder de resolução foi aprimorado, oferecendo um aumento de cerca de 1000 vezes comparado ao microscópio óptico, isso porque os feixes de luz de um microscópio comum foram substituídos por feixes de elétrons para “iluminar” o objeto analisado (DE CASTRO, 2002; DEDAVID *et al.*, 2007).

Dentre os instrumentos disponíveis para observação e análise das características

microestruturais de materiais sólidos, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem se mostrado o mais multifuncional atualmente, devido sua alta resolução, podendo alcançar um valor melhor que 1 nanômetro. Segundo Dedavid et al. (2007), o primeiro trabalho registrado descrevendo o conceito de um MEV é datado de 1935, de autoria do alemão Max Knoll. O primeiro MEV utilizado para observar amostras espessas foi descrito por Zworykin e colaboradores em 1942.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura baseia-se em utilizar um feixe de elétrons com diâmetros pequenos para explorar a superfície da amostra, parte por parte, por linhas sucessivas, parte do feixe é refletido e coletado por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, BSE (ou ERE), ou nesta interação a amostra emite uma imagem de elétrons secundários (ES). Há também a emissão de raios X que informa a composição química elementar de uma área da superfície, possibilitando identificar qualquer elemento presente na amostra (MELO, 2009). Constituído basicamente por uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), pela unidade de varredura, câmara de amostra, do sistema de detectores e, por fim, pelo sistema de visualização da imagem (MALISKA, 2005)

No estudo das zeólitas e peneiras moleculares o MEV possui grande aplicação por fornecer informações sobre tamanho da partícula, formação de cluster, intercrescimento de fases e caracterização morfológica de seus cristais (MELO, 2009).

### **2.8.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

O espectro infravermelho tem origem nas transições entre níveis de energia vibracionais e rotacionais com absorção correspondente ou emissão de energia a frequências discretas, que correspondem a determinados modos vibracionais das moléculas ou de grupos de superfície (MOREIRA, 2013). A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas que pode fornecer informações sobre a estrutura e composição de fases amorfas, sendo uma importante ferramenta para a caracterização molecular de espécies inorgânicas (FERRARESI, 2012). As propriedades das zeólitas são dependentes principalmente da sua estrutura, o que torna indispensável a caracterização do material (PAPROCKI, 2009). Essa técnica foi utilizada por mais de trinta anos para caracterizar zeólitas e sistemas zeólita-adsorbato (AUERBACH *et al.*, 2003 *apud* PAPROCKI, 2009).

O espectro vibracional de uma zeólita é constituído de diversas contribuições, por exemplo, contribuições referentes à estrutura da zeólita, referentes ao balanço de carga dos cátions e aos grupos isolados, como exemplo a superfície dos grupos OH (PAPROCKI, 2009).

Na região do infravermelho existem bandas típicas geradas pelas vibrações das estruturas das zeólitas. O espectro infravermelho de uma zeólita é geralmente dividido em dois grupos vibracionais, são eles interno e externo, os quais apresentam as vibrações internas das unidades tetraédricas  $TO_4$  da estrutura e das ligações externas entre elas (PAPROCKI, 2009). Os cátions de zeólitas também podem ser identificados através desta análise, as bandas no infravermelho distante (com comprimento de onda de 1000 a 50  $\mu\text{m}$ ) estão atribuídas principalmente às vibrações de estiramento dos cations relativos à rede de zeólita, enquanto que as bandas no infravermelho médio (com comprimento de onda 50 a 25  $\mu\text{m}$ ), são atribuídas às alterações de densidade eletrônicas dos *cages* da zeólita em razão da presença dos cátions dentro da estrutura (MOZGAWA e BAJDA, 2006 *apud* PAPROCKI, 2009).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é estudar a síntese de zeólitas a partir de bauxita, cinzas de carvão e fibras de coco.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Estudar as melhores condições para obtenção de zeólitas a base de bauxita, cinzas de carvão e fibras de coco, variando a composição das amostras;
- Realizar a caracterização física das zeólitas desenvolvidas usando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Material**

Os ensaios iniciaram com o preparo do caulim (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil), principal fonte de silício e fonte secundária de alumínio, o qual foi submetido à calcinação sob temperatura de 750°C, por 2,5 horas, para produção de metacaulim, conforme a adaptação do método apresentado em Andrades (2018) e Hildebrando *et al.* (2012). Como fonte predominante de alumínio, usou-se rejeito de bauxita. As cinzas de carvão e resíduos de bauxita são provenientes de uma indústria de beneficiamento de bauxita, localizada no estado do Maranhão. A fonte de metal alcalino utilizada foi o hidróxido de sódio P.A. (Isofar, São Paulo, Brasil). As fibras de coco foram adicionadas em determinadas amostras atuando como material adsorvente auxiliar.

### **4.2 Local da Pesquisa**

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Petróleo e Sistemas Complexos da Universidade Federal do Maranhão, localizado na Cidade Universitária Dom Delgado, em São Luís – MA. Quanto às análises de caracterização do material desenvolvido, foram feitas na Central Analítica de Química e no Laboratório de Biomateriais Odontologia (BIOMMA), ambos localizados na Universidade Federal do Maranhão.

### **4.3 Equipamentos Utilizados**

Para a calcinação do caulim, usou-se um forno mufla (modelo 4000G, SJ Máquinas, Brasil). A fibra de coco e o aluminato de sódio foram preparados na estufa de secagem (Tecnal, TE-393/I, Brasil). As análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um IR (modelo Prestige-21, Shimadzu, Japão). Para as análises de microscopia foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (modelo TM 3030, Hitachi, Japão).

### **4.4 Análises, Métodos e Procedimentos Experimentais**

O preparo do metacaulim deu-se a partir da calcinação do caulim em forno mufla

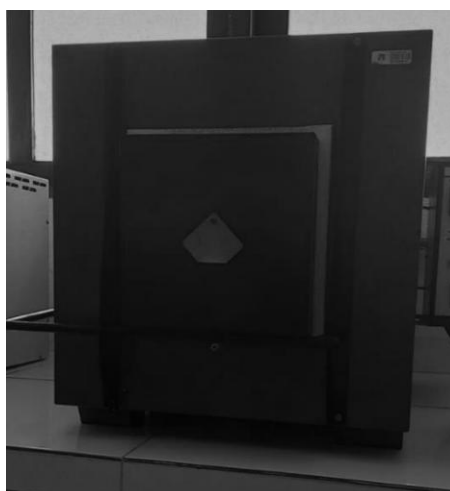
(Figura 4), sob a temperatura de 750 °C, por 2,5 horas. O resíduo de bauxita utilizado no processo não sofreu nenhuma modificação química, apenas peneirado para facilitar a homogeneização dos materiais. As amostras foram levadas para estufa de secagem por 24 horas, sob a temperatura de 60 °C, em seguida, levadas à mufla por 3 horas a 800°C.

**Figura 3** – Estufa de secagem e esterilização.



Fonte: Autora (2022).

**Figura 4** – Forno Mufla.



Fonte: Autora (2022).



Como o trabalho também buscou estudar as melhores condições de zeolitização, a Tabela 3 apresenta as composições utilizadas.

**Tabela 3** – Composição das zeólitas produzidas

<b>Identificação</b>	<b>Material</b>	<b>Composição em massa</b>
<b>AMOSTRA 1</b>	Metacaulim	12 g
	Resíduo de Bauxita	24 g
	Cinzas	18 g
	Fibra de Coco	—
<b>AMOSTRA 2</b>	Metacaulim	12 g
	Resíduo de Bauxita	24 g
	Cinzas	18 g
	Fibra de Coco	*
<b>AMOSTRA 3</b>	Metacaulim	12 g
	Resíduo de Bauxita	24 g
	Cinzas	—
	Fibra de Coco	*
<b>AMOSTRA 4</b>	Metacaulim	12 g
	Resíduo de Bauxita	—
	Cinzas	—
	Fibra de Coco	*
<b>AMOSTRA 5</b>	Metacaulim	12 g
	Resíduo de Bauxita	—
	Cinzas	18 g
	Fibra de Coco	—

\* Quantidade Não Especificada  
 Fonte: Autora (2022).

Após completo o procedimento de síntese, esperou-se o resfriamento natural do material. Posteriormente, realizou-se a caracterização das amostras.

## **4.5 Caracterização da Zeólita**

### **4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia e tamanho de partícula dos materiais desenvolvidos foram analisados através de um microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 3030, operando com tensão de aceleração de 15 kV.

### **4.5.2 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de infravermelho das amostras foram obtidas utilizando um espectrofotômetro modelo IR-Prestige-21, da marca Shimadzu. Fez-se análise em transmitância com faixa de varredura utilizada foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram diluídas em KBr.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese das Zeólitas

Na síntese das zeólitas foram empregados resíduos como fibras de coco, resíduos de bauxita e metacaulim. Conforme o planejamento experimental citado previamente, foram confeccionados 5 sistemas a fim de observar as características físicas e de composição de cada. A Figura 5 mostra os materiais obtidos da síntese.

**Figura 5** – Amostras etiquetadas para análises de caracterização.



Fonte: Autora (2022).

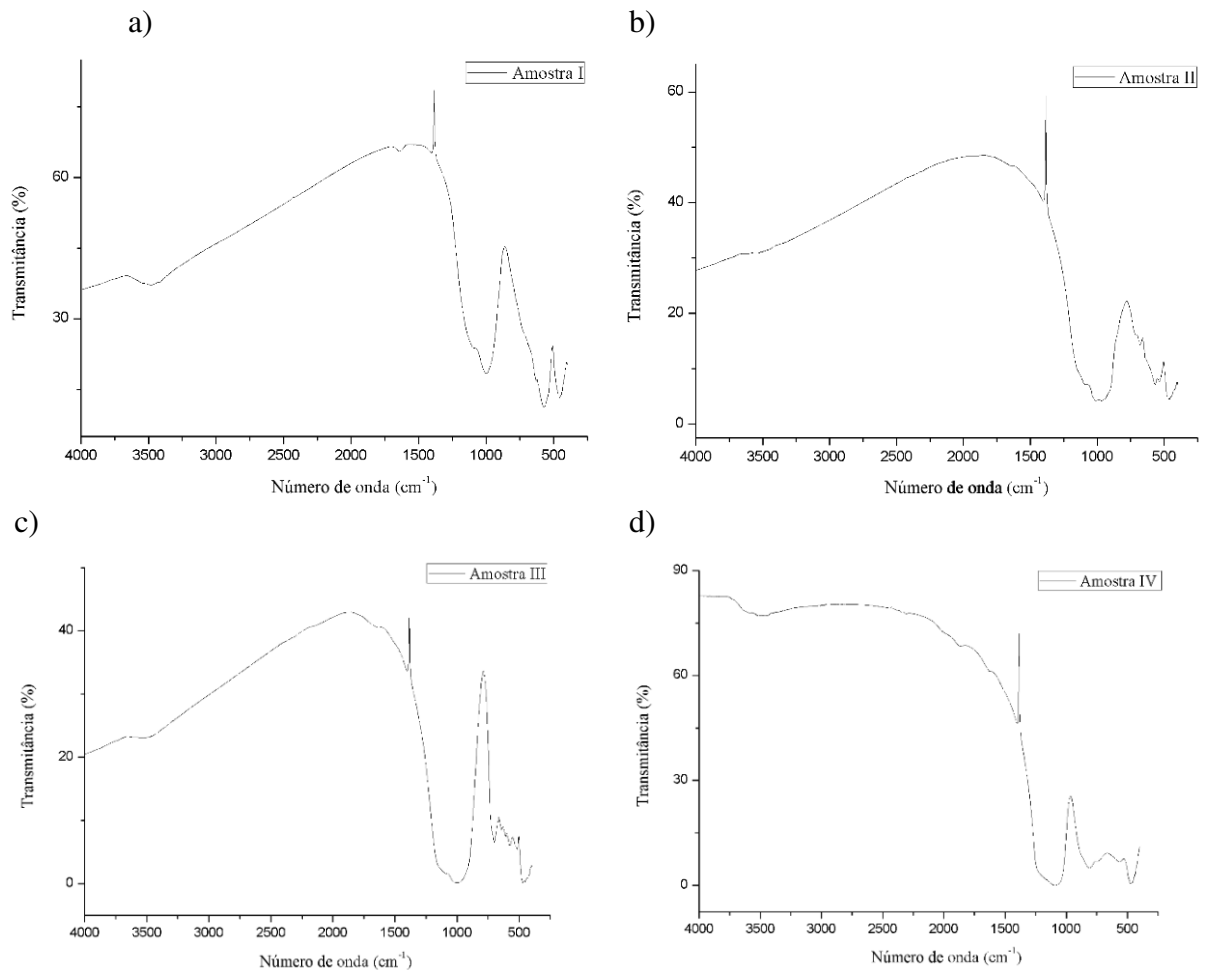
Ao avaliar as características aparentes do material produzido, constatou-se que as amostras IV e V apresentaram coloração esbranquiçada, enquanto as amostras I, II e III apresentaram uma coloração avermelhada devido a presença de resíduo de bauxita na sua composição. Outro aspecto observado foi que as amostras I e IV se mostraram mais quebradiças em relação as demais, o que pode ser atribuído à temperatura baixo e tempo curto de exposição do metacaulim e à mistura entre resíduo de bauxita + fibras de coco das duas amostras, respectivamente. Este efeito da temperatura pode ser explicado por Pal *et al.*, (2013) onde amostras de zeólitas NaP com resíduos lignocelulosicos foram sintetizadas usando ultrassom de potência, mostrando que o efeito da exposição ao ultrassom faz com que a temperatura interna do material incremente, formando cristais uniformes na sua estrutura da zeólita. Outros autores indicam que a confecção de zeólitas naturais precisa de um controle maior entre tempo

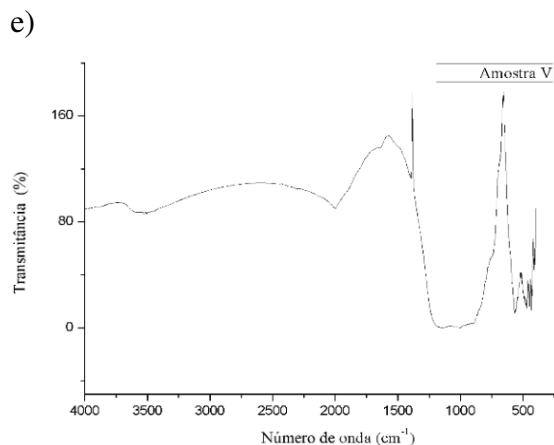
e proporção dos componentes a fim de obter um produto com características mais uniformes estruturalmente (KOCAK; TASCI; KAYA, 2013).

## 5.2 Caracterização por FTIR

Os resultados da espectroscopia no infravermelho das zeólitas sintetizadas são mostradas na Figura 6.

**Figura 6** – Espectrofotometria no infravermelho das amostras (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV e (e) V.





Fonte: Autora (2022).

Na Figura acima, as amostras I, II, III e V mostram picos na região de 450 – 600 cm<sup>-1</sup> mostrando uma flexão dos grupos Si-O-Si encontrados nos resíduos de bauxita e metacaulim. Essas bandas FTIR médias mudam sistematicamente em frequência e/ou intensidade com relação Ca/Si em C-S-H. O C-O que se estende por volta de 1384 cm<sup>-1</sup>, a qual é a banda característica do CO<sub>2</sub><sup>-3</sup>. Esses valores são similares aos estudados por Kocak *et al.*, (2013) para *blends* de zeólitas hidrogenadas com cimento.

Além disso, é possível observar nas amostras um pico menos intenso na região de 800 cm<sup>-1</sup> (mais especificamente em 864,10 cm<sup>-1</sup> na Amostra I, 771,53 cm<sup>-1</sup> na Amostra II e 788,89 cm<sup>-1</sup> na Amostra III), segundo Demortier *et al.* (1999), as bandas presentes nesta região apontam uma formação assimétrica das ligações T-O (T = Al ou Si). Paprock (2009) ainda coloca que picos próximos de 1000 cm<sup>-1</sup> se referem ao modo de estiramento simétrico das vibrações internas do tetraedro e das ligações externas entre estas estruturas tetraédricas. Os picos na região de 600 cm<sup>-1</sup> (observado em 678,94 cm<sup>-1</sup> na Amostra IV e 657,31 cm<sup>-1</sup> na Amostra V), são característicos do anel duplo de 4 tetraedros (D4R) da unidade de construção secundária da zeólita.

Em termos de composição química, os sistemas sintetizados apresentam características a materiais estruturantes sólidos, o que demonstra que a rota de síntese das zeólitas podem dar como resultados materiais com aplicação em sistemas absorventes. No entanto, ainda falta estudar com maior detalhamento rotas de processos para melhorar a estrutura, porosidade e rigidez das zeólitas. Outro aspecto importante é que o material sintetizado mostra uma relação das moléculas TiO<sub>2</sub> com Fe, sendo esta uma interação iônica forte na zeólita confeccionada

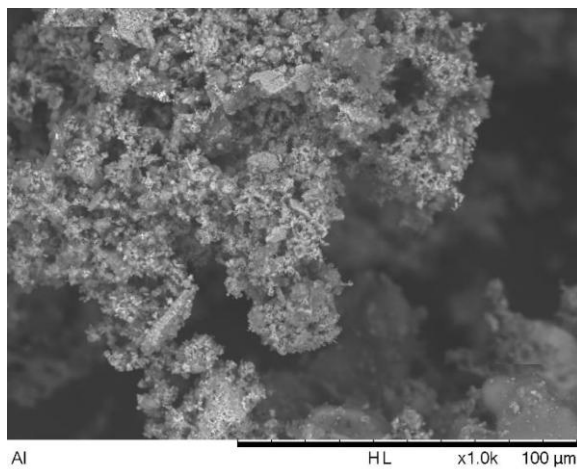
(WANG; SHI; LI, 2011).

### 5.3 Caracterização MEV

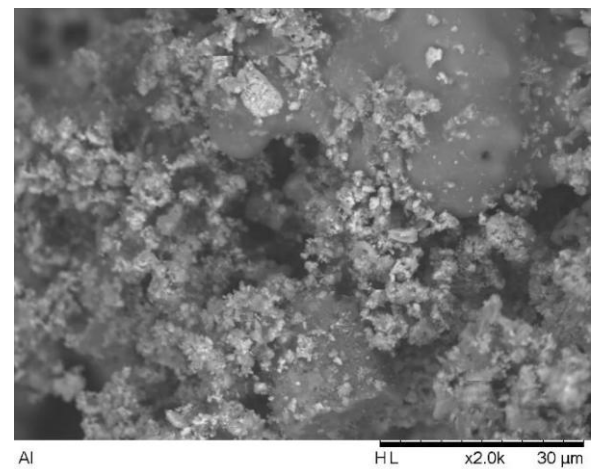
As Figuras 7, 8, 9, 10 e 11 apresentam as micrografias das amostras sintetizadas.

**Figura 7** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra I com aumento de (a) 1000 e (b) 2000 vezes.

a)



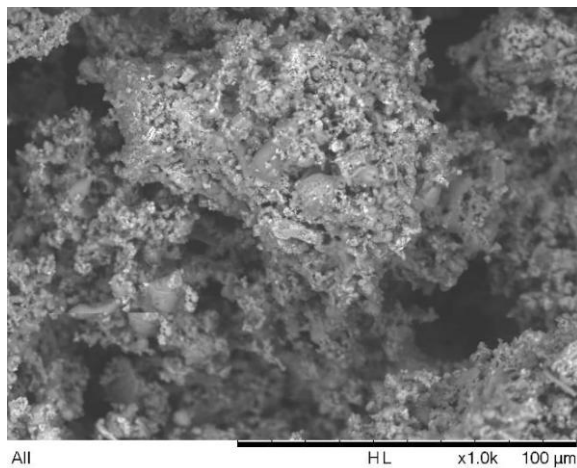
b)



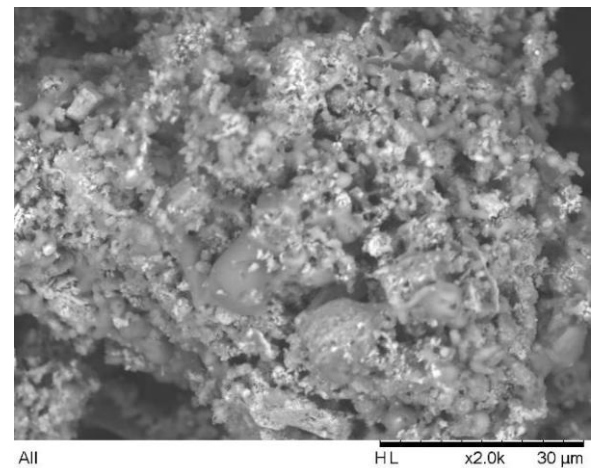
Fonte: Autora (2022).

**Figura 8** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra II com aumento de (a) 1000 e (b) 2000 vezes.

a)



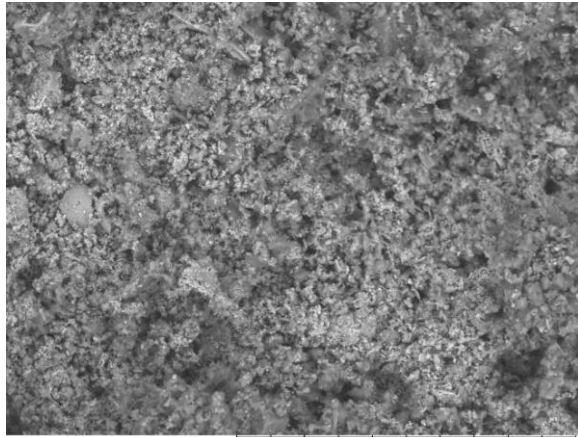
b)



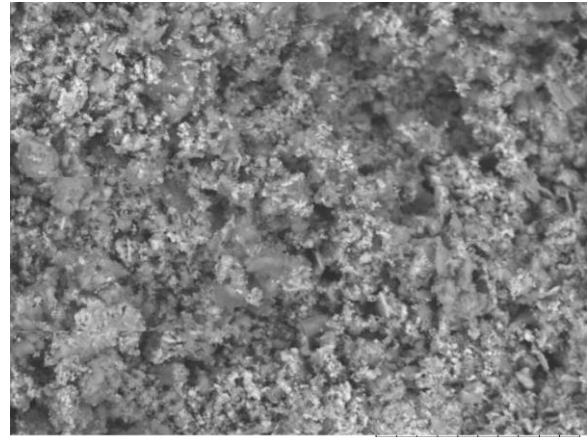
Fonte: Autora (2022).

**Figura 9** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra III com aumento de (a) 1000 e (b) 2000 vezes.

a)



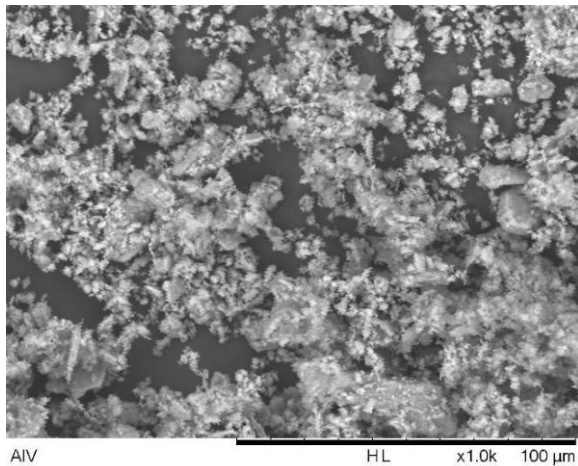
b)



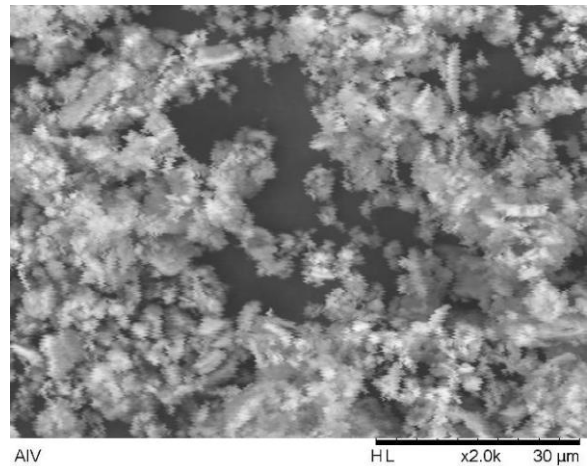
Fonte: Autora (2022).

**Figura 10** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra IV com aumento de (a) 1000 e (b) 2000 vezes.

a)

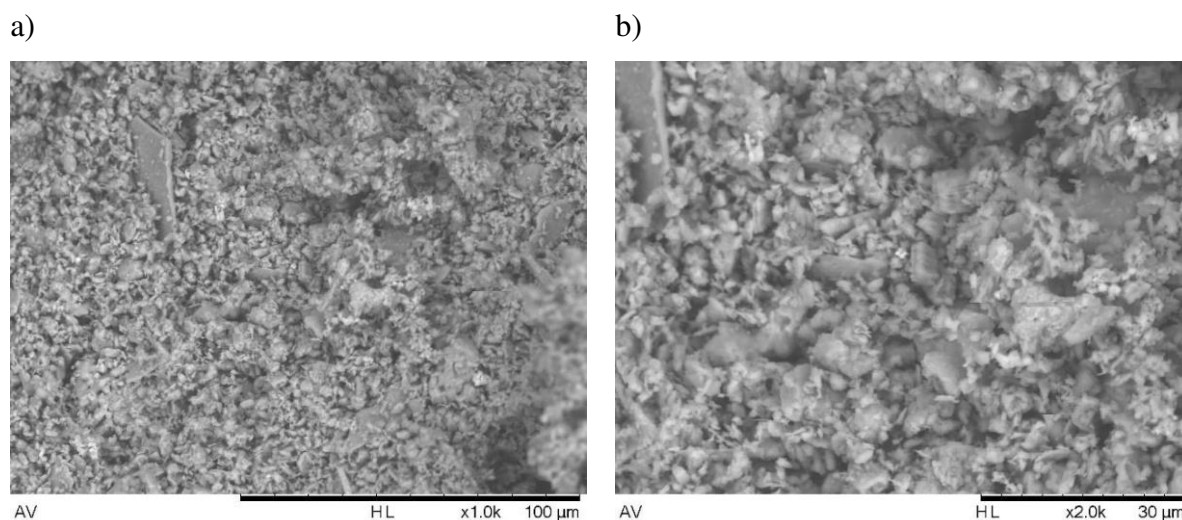


b)



Fonte: Autora (2022).

**Figura 11** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra V com aumento de (a) 1000 e (b) 2000 vezes.



Fonte: Autora (2022).

É possível observar que os materiais formados apresentam um aglomerado de partículas de fase amorfa. Segundo Lacerda (2015), a presença de impurezas no material pode comprometer o crescimento cristalino, gerando zeólitas mais rugosas. As imagens mostram que as amostras desenvolvidas se diferenciam dos vários tipos de zeólitas encontradas na literatura, tal fato deve-se pela não uniformidade do procedimento adotado, aspectos como quantidade de amostra, granulometria e tempo de exposição não foram aplicados como nas metodologias convencionais. Adotou-se um novo procedimento, a fim de usar as matérias-primas em seu estado natural, sem passar por tratamentos térmicos ou químicos, numa tentativa de reduzir custos de processo e facilitar a reprodutibilidade. O único material que passou por tratamento prévio foi o caulim, convertido em metacaulim através da calcinação.

Não foi possível determinar o tamanho dos poros das zeólitas sintetizadas através das técnicas utilizadas. No entanto, alguns autores colocam que altas temperaturas resultam em zeólitas com menores volumes de cavidades. Considerando que a temperatura de síntese utilizada foi de 800 °C, seria necessário uma varredura mais ampliada para melhor caracterizar o material, tanto com relação ao tamanho dos poros, quanto a identificação de clusters.

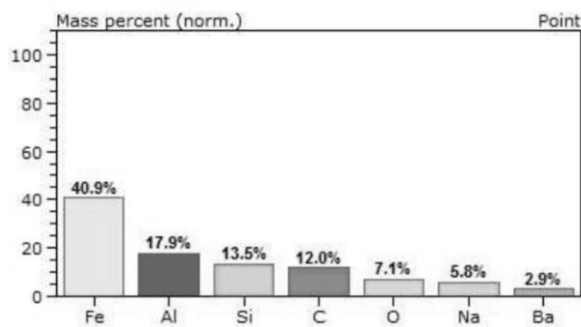
As micrografias mostram que os materiais desenvolvidos possuem tamanhos e formas bem variadas. As imagens obtidas pelo MEV se assemelham às apresentadas em Auerbach (2003), identificadas como EMT, que é obtida quando uma das quatro conectividades das



gaiolas de sodalita da faujasita (FAU) é alterada, formando uma estrutura de prisma hexagonal. O autor explica ainda que as estruturas de FAU e EMT podem ser descritas por uma unidade de estrutura comum, conhecida como folha de faujasita. Desta forma, EMT é um como um politipo da FAU.

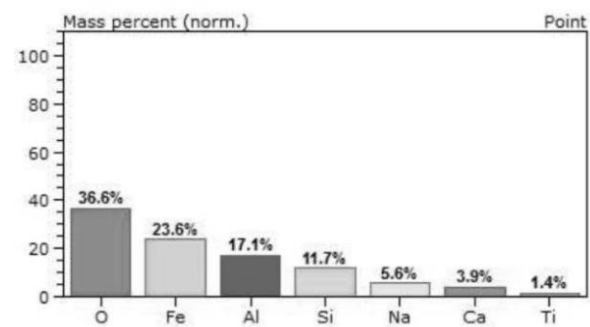
**Figura 12** – Percentual mássico das amostras (a) I, (b) II, (c) III, (d) IV e (e) V.

a)



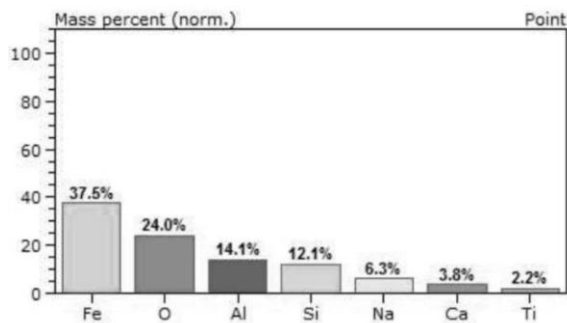
Fonte: Autora (2022).

b)



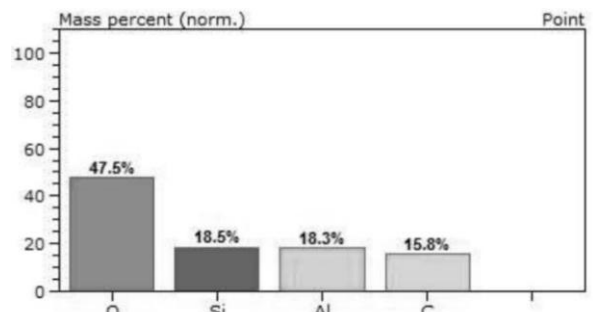
Fonte: Autora (2022).

c)



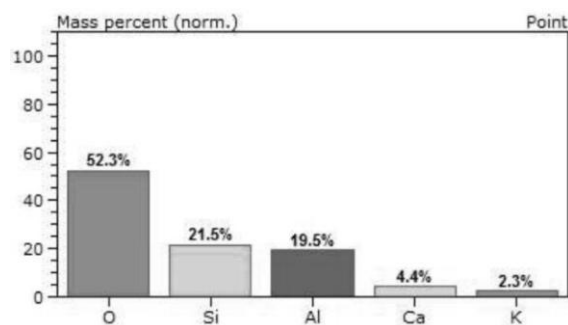
Fonte: Autora (2022).

d)



Fonte: Autora (2022).

e)



Fonte: Autora (2022).

Observando as microscopias é possível constatar a presença de uma região brilhante, muito característico de materiais que contém elevados teores de ferro (PAPROCKI, 2009), os espectros de EDS, Figura 12, confirmam essa afirmação. Nas amostras I e III, o elemento mais presente em sua composição é o ferro, com 40,9% de ferro na amostra I e 37,5% na Amostra III. A Amostra II tem como principal constituinte o oxigênio, 36,6%, sendo o ferro o segundo mais presente, com 23,6% de ferro. Isso ocorre devido a presença de resíduo de bauxita na composição. Nas Amostras IV e V podemos perceber a presença de quantidades significativas de alumínio (Al) e silício (Si), indicando que a principal fonte desses elementos é o metacaulim, sendo o resíduo de bauxita a fonte secundária.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, o metacaulim, combinado com outros diferentes materiais, mostrou grande capacidade de síntese de zeólitas, sendo uma alternativa relevante a reagentes sintéticos convencionalmente utilizados.

Através das análises realizadas pode-se identificar que as amostras produzidas apresentaram alto teor de ferro, média de 38% em porcentagem mássica, e proximidade na razão Si/Al, isso em decorrência do tipo de matéria-prima aplicada na síntese.

A microscopia eletrônica de varredura apresentou imagens onde se pode identificar que a estrutura do material desenvolvido mais se assemelha a um tipo de zeólita faujasita de estrutura hexagonal, no entanto, devido a faixa de varredura, não foi possível identificar características como tamanho de poros e clusters.

Finalmente, sugere-se investigar a capacidade de absorção de metais das amostras desenvolvidas, avaliar a aplicação do material em processos de tratamento de águas residuais e propor melhores condições de síntese que potencialize sua capacidade absorptiva.

## REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004. ISSN 0100-4042.

ALBERS, A. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002. ISSN 0366-6913.

ALMAGRO, Alberto S.; MENEGUELO, A. P.; MENDES, A. N. F.; ROCHA, S. M. S. Estudo do uso de casca de coco como bioadsorvente para a remoção de óleos e graxas de efluentes. In: **XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. 2015. p. 976-982.

AMORIM., Joselma Araújo de. **THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE SPECIFIC HEAT AND THE SORPTION KINETICS IN FIXED REACTOR**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ANDRADES, R. C. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

ANTUNES, L. **Estudo da cinética de adsorção de metais pesados no tratamento de drenagem ácida de mineração utilizando zeólitas do tipo 4A**. 2012. 100 p. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2012.

AUERBACH, Scott M.; CARRADO, Kathleen A.; DUTTA, Prabir K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

BASALDELLA, E. I. Síntesis en el sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  a baja temperatura. In: **2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares**, 1995.

BOCA SANTA, Rozineide A. A. *et al.* **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012.

BRAINER, M. S. D. C. P. Produção de coco: O Nordeste é destaque nacional. **Caderno**

**Setorial - ETENE**, n° 61, BNB, 2018.

CALSAVARA, V. et al. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 22, p. 1179-1184, 2000. ISSN 1807-8664.

CHAVES, T. F. **Síntese e propriedades da zeólita FAU com cristais nanométricos**. 2010. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010

CONSTANTINO, Vera. R. L.; ARAKI, Koiti; SILVA, Denise de O.; OLIVEIRA, Wanda de. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002. ISSN 0100-4042.

CORMA, Avelino; REY, Fernando; RIUS, Jordi; SABATER, Maria J.; VALENCIA, Susana. Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. **Nature**, v. 431, n. 7006, p. 287-290, 2004. ISSN 1476-4687.

CUNDY, C. S. C., P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and mesoporous materials**, v. v. 82, n. 1-2, p. p. 1-78, 2005.

DA SILVA, Kaio M. D.; REZENDE, Luciana C. S. H.; SILVA, Cynthia A. da; BERGAMASCO, Rosângela; GONÇALVES, Davana S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engvista**, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

DE CASTRO, L. A. S. Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura. **Embrapa Clima Temperado-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E)**, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007. ISBN 8574307025.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 2012. 40 f. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

DEMORTIER, A. et al. Infrared evidence for the formation of an intermediate compound

during the synthesis of zeolite Na–A from metakaolin. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 2, p. 129-134, 1999.

EL-KAMASH, A. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. **Journal of hazardous materials**, v. 151, n. 2-3, p. 432-445, 2008. ISSN 0304-3894.

FERRARESI, Tatiana Maris et al. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1769-1777, 2012.

FERNANDES, A. D. A. **Síntese de zeolitas e wolastonita a partir da cinza da casca do arroz**. 2006. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FIGUEIREDO, R. D. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G. Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones. **Editorial Innovación Tecnológica. Universidad Central de Venezuela**, 2000.

GOMES, P. B. **Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais**. Monografia (Bacharel em Química) – Curso de Química, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.

HENRIQUES, I. P. D. S. A. **Caracterização térmica de soro de leite caprino e bovino através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análises termogravimétricas (TGA)**. 2018. 111 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

HILDEBRANDO, E. A. et al. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 453-458, 2012. ISSN 0366-6913.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.

IZA, International Zeolite Association. Linde Type A. Disponível em: <www.iza-online.org> Acesso em março de 2021.

KOCAK, Y.; TASCI, E.; KAYA, U. The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 720-727, 2013.

KWAKYE-AWUAH, B. *et al.* Synthesis of Zeolites from Bauxite and Kaolin: Effect of Synthesis Parameters on Competing Phases. In: **International Conference on Porous Materials and Materials Research**, v. 4, n. 20, p. 1536-1543. 2018.

LACERDA, Luciane V. **Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de cinzas volantes de carvão mineral utilizado na usina termoeletrica de Candiota-RS**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001. ISSN 0100-4042.

LUZ, A. B. D. Zeólitas: Propiedades e usos industriais. Rio de Janeiro: **CETEM/CNPq**, 1995. ISBN

MAIA, A. *et al.* Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 319-324, 2007. ISSN 0366-6913.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálises Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens**. 2005. 98 f. Apostila. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

MELO, Carolina R.; RIELLA, Humberto G.. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340-346, 2010.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestre em Ciência na Área de Tecnologia e Ciências) -

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Área de Tecnologia Nuclear-materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MOREIRA, J. C. **Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel**. 2013. 79 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

MOZGAWA, W.; BAJDA, T. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites. **Journal of molecular structure**, v. 792, p. 170-175, 2006.

NASCIMENTO, Jaqueline de L. MAGALHÃES JÚNIOR, G. A.; PORTELA, R. R. SOUSA NETO, V. de O; BUARQUE, P. M. C.; OLIVEIRA, M. de S.; MOURA, C. P de. Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente. In: **Revista Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

NASCIMENTO, L. G.; PAZ, S. P. A.; ANGÉLIA, R. S; KAHN, H. Síntese de zeólitas a partir do rejeito gibbsítico/caulinítico do beneficiamento de bauxita de Paragominas-PA. In: **57 Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica**. 2013. p. 1019-1029.

NASSU, R. T. **Estudo do Comportamento Térmico de Óleos e Gorduras por Calorimetria de Varredura Diferencial:(DSC)**. 1994. 47 f. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimento) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

NEWSON, Tim; DYER, Tom; ADAM, Chris; SHARP, Sandra. Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, v. 132, n. 2, p. 143-151, 2006.

OLIVEIRA, C. D. R. **Adsorção-remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada**. 2006. 161 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PAL, P.; DAS, J. K.; DAS, N. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 314-321, 2013.



PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina.** 2009. 156 f. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PASCALICCHIO, Áurea A. E.. **Contaminação por metais pesados.** Annablume Editora, 2002.

PAULA, S. F. D. A. de. **Determinação da energia de ativação e pureza de medicamentos de referência, genérico e similar utilizando técnicas termoanalíticas.** 2014. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

RIGO, R. T. et al. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 21-25, 2009. ISSN 0100-4042.

ROCHA JUNIOR, Carlos A. F. da; ANGÉLICA, Rômulo S.; NEVES, Roberto de F. Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. In: **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 259-268, 2015.

SANTOS, Julyane da R. **Síntese da zeólita SSZ-13 com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando cloreto de colina e sementes de cristalização.** 2018. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

SANTOS, Pedro H. C., MEDEIROS, Marta E., GARRIDO, Francisco M. S., SAMPAIO, João A., SILVA, Fernanda A. N. G. ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DA BAUXITA MARGINAL DO NORDESTE DO PARÁ COM ELEVADO TEOR DE FERRO. In: **XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology.** 2013. p. 309-316.

SANTOS, Wener M. T. D. **Avaliação do uso de finos de carvão (co-produto) da refinaria de alumina para redução do minério de ferro no setor siderúrgico.** 85f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal Campina Grande, 2007.

SILVA, E. C. D.; PAOLA, M. V. R. V. D.; MATOS, J. D. R. Análise térmica aplicada à

cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, p. 347-356, 2007. ISSN 1516-9332.

SIQUEIRA, Jacilene S. de *et al.* **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: Produção de argamassas**. 2001.

TRONI, K. L. **Aprimoramento da técnica da calorimetria exploratória diferencial na determinação de dados de temperatura de ebulição de compostos puros e misturas binárias**. 2017. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. 2010. 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Químico Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

ZACCARON, Alexandre *et al.* Estudo da utilização do resíduo proveniente do beneficiamento do carvão mineral como matéria-prima alternativa na fabricação de blocos de vedação. **Revista Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 2, p. 38-44, 2015.

WANG, C.; SHI, H.; LI, Y. Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 6873-6877, 2011.