



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 5A POR
TROCA IÔNICA A PARTIR DE UM RESÍDUO DA INDÚSTRIA
DE PAPEL**

JARINA COSTA MOREIRA

**FLORIANÓPOLIS
2013**

JARINA COSTA MOREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA 5A POR
TROCA IÔNICA A PARTIR DE UM RESÍDUO DA INDÚSTRIA
DE PAPEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto
Gracher Riella

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Moreira, Jarina

Síntese e caracterização da zeólita 5A por troca iônica a partir de um resíduo da indústria de papel / Jarina Moreira ; orientador, Humberto Gracher Riella - Florianópolis, SC, 2013.

79 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3. Resíduo da indústria de papel. 4. Síntese de Zeólitas. 5. Troca Iônica. I. Gracher Riella, Humberto. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**Síntese e caracterização da zeólita 5a por troca iônica a partir de
um resíduo da indústria de papel**

JARINA COSTA MOREIRA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho

Profa. Dra. Maria Ana Pignatell Marcon Martins

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis – SC, Março de 2013

"Quando olho os planetas girando através do meu telescópio, consigo ouvir a voz de Deus na música das esferas."

Galileu Galilei

Dedico este trabalho primeiramente a Deus; aos meus pais Joaquim e Rita por todo apoio, carinho e confiança demonstrados durante a minha vida e as minhas irmãs Jeane e Jeiza que apesar de não estarem presentes, me apoiaram emocionalmente.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pelas bênçãos, por permanecer comigo nas vitórias conquistadas e nas derrotas que foram superadas e por toda a força e amparo nos momentos difíceis e de desânimo na realização desse trabalho;

Aos meus pais Joaquim Moreira e Rita Menezes, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade e por iluminarem os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que os trilhasse sem medo.

Às minhas irmãs Jeane Moreira e Jeiza Moreira, pela convivência, carinho e respeito ainda que nem sempre compartilhássemos as mesmas ideias.

Ao meu Orientador Dr. Humberto Gracher Riella por dedicar seu tempo e sua sabedoria para a realização desse trabalho;

Aos professores Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho, Dra. Maria Ana Pignatel Marcon Martins e Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela participação na avaliação desse trabalho e pela inestimável contribuição;

Ao secretário do Departamento de Pós-Graduação da Engenharia Química, Edevilson, pela ajuda e paciência.

Ao Laboratório de Controle de Processo - LCP do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC em especial ao Tiago Augustinho pela análise de FTIR.

Ao Laboratório de Difração de Raios X - LDRX do Departamento de Física da UFSC, por ter possibilitado o acesso às análises de Raios-X e ao Prof. Dr. Carlos Maduro pela realização das mesmas.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica LCME-UFSC e a Larissa Royer pela realização das análises.

As amigas do LABMAC: Leidiani, Rozineide, Laura, Janaína, Andréia, Camila, Hugo, Vitor, Marivone e Daniel; pelo ajuda nos trabalhos e pelos momentos de descontração;

Aos amigos dos outros laboratórios do EQA pela troca de conhecimento e amizade: Estela, Diane, Maria Clara, Suélen, Francielle;

Ao meu especial amigo, Rômulo Couto Alves, que esteve ao meu lado nos bons e maus momentos durante todo o Curso, me apoiando e me dando força.

Às minhas amigas do Ceará: Reginária Gomes, Graça Costa, Simone Mendes, Lidiane Martins e Aline Maia que, mesmo à distância, sempre me apoiaram.

A CAPES pelo apoio financeiro.

À cada um que levará consigo pelo seu caminho, a saudade e o carinho de todos aqueles que nesses anos se tornaram mais que simples colegas.

Obrigada a todos!

LISTA DE ABREVIACÕES

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

FRX – Fluorescência de Raios X

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

IZA – International Zeolite Association

LABMAC – Laboratório de Materiais e Corrosão

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LDRX - Laboratório de Difração de Raios X

LTA – Símbolo Estrutural da Zeólita A

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de aproveitamento na síntese de zeólitas do resíduo provenientes das indústrias de papel do estado de Santa Catarina, visando minimizar o impacto ambiental e diminuir os custos de acondicionamento do resíduo. O resíduo proveniente das indústrias de papel apresenta em sua composição: celulose, carbonato de cálcio e caulim. Nos processos de síntese de zeólitas tem se procurado utilizar matérias-primas economicamente viáveis, e neste aspecto, a utilização do caulim tem sido amplamente empregado, pois constitui uma fonte natural de silício e alumínio. A purificação do resíduo foi feita através do tratamento químico e térmico, por meio das etapas de calcinação inicial para remoção da celulose, seguida por lavagem ácida com HCl em diferentes concentrações, calcinação da fração sólida para obtenção do metacaulim como produto mais reativo e evaporação da fração líquida do resíduo para obtenção do CaCl_2 utilizado na obtenção da zeólita 5A. Os cristais de zeólita 4A foram preparados por síntese hidrotérmica sob autoclavagem estática em diferentes temperaturas, tempos de cristalização e concentração de NaOH, tendo como fonte de alumínio e silício o metacaulim. A síntese da zeólita 5A foi feita por troca iônica com o CaCl_2 . Os produtos obtidos e os materiais de partida foram caracterizados por DRX, MEV, FTIR e TG/DSC e EAA. Alguns parâmetros de influência, como concentração de NaOH, tempo e temperatura de cristalização sobre os produtos finais cristalinos foram estudados. Os resultados mostraram que a temperatura de cristalização foi um fator fundamental para a síntese da zeólita na menor concentração, permitindo a obtenção da zeólita 5A através de troca iônica com zeólita 4A, resultando em um maior aproveitamento do resíduo e conseqüentemente maiores benefícios ambientais.

PALAVRAS-CHAVE: caulim, resíduo, zeólita.

ABSTRACT

This study had aimed to evaluate the possibility of using the residue from the paper industry in the state of Santa Catarina in the synthesis of zeolites. Allowing to minimize the environmental impact and reduce the cost of the packaging. The residue from the paper industry contains: cellulose, calcium carbonate and kaolin. In the process of the synthesis of the zeolites has been used materials economically viable, widely the kaolin, because it is a natural source of silicon and aluminum. The purification of the residue was performed using chemical and thermal treatment by means of the calcination for removal of the cellulose, followed by acid washing with HCl at different concentrations, calcination of the solid fraction for obtaining metakaolin which is the most reactive product and evaporation the liquid fraction of the residue to obtain the CaCl₂ used to obtain the zeolite 5A. The crystals of zeolite 4A were prepared by hydrothermal synthesis with static autoclave using different temperatures, crystallization times and concentration of NaOH having as source aluminum and silicon the metakaolin. The synthesis of zeolite 5A was made by ion exchange with CaCl₂. The obtained products and starting materials were characterized by XRD, SEM, FTIR TG/DSC and AAS. Some parameters of influence, like NaOH concentration, time and temperature of crystallization of the crystalline end-products were studied. The results showed that the crystallization temperature is a key factor in the synthesis of zeolite at lower concentration, allowing to obtain the 5A zeolite by ion exchange with zeolite 4A, resulting in a better utilization of waste and, therefore, higher environmental benefits.

KEYWORDS: zeolite, kaolin, waste.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d)..	32
Figura 2. Representação esquemática do processo de metacaulinização.	34
Figura 3. Unidades estruturais básicas das zeólitas.	36
Figura 4. Unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas.	37
Figura 5. Algumas zeólitas naturais: (a) Chabazita, (b) Mordenita.	39
Figura 6. Representação da capacidade de troca iônica de uma zeólita.	41
Figura 7. Síntese hidrotérmica de uma zeólita a partir de hidrogéis.	42
Figura 8. Zeólita NaA.	45
Figura 9. Método de purificação do resíduo.	48
Figura 10. Procedimento experimental síntese da zeólita 4A.	49
Figura 11. . Procedimento experimental obtenção da zeólita 5A.	50
Figura 12. Difratoograma de raios X do resíduo antes e após a purificação com diferentes concentrações de HCl e diferentes temperaturas: caulinita (K), calcita (C), anatásio (N), celulose (P), quartzo (Q), ilita (I).	57
Figura 13. Difratoograma de raios X do resíduo após a purificação com diferentes concentrações de HCl e diferentes temperaturas: caulinita (K), calcita (C), anatásio (N), celulose (P), quartzo (Q), ilita (I).	57
Figura 14. Espectros de absorção na região do Infravermelho do metacaulim.	58
Figura 15. Micrografia da amostra de metacaulim após purificação e calcinação.	59
Figura 16. Difratoograma de raios X do sal obtido por evaporação.	60
Figura 17. Espectros de DRX das zeólitas produzidas a partir de resíduo (condições de síntese: NaOH concentração: 1,25 M; tempo de cristalização: 4 e 6 h e temperaturas de 80 e 150 °C).	62
Figura 18. Espectros de DRX das zeólitas produzidas a partir de resíduo (condições de síntese: NaOH concentração: 4,25 M; tempo de cristalização: 4 e 6 h e temperaturas de 80 e 150 °C).	63
Figura 19. Espectros de absorção na região do Infravermelho da zeólita obtida.	64
Figura 20. TG, DTG E DSC da zeólita.	65
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita 4A, com aumento de 3700 vezes e EDS com análise dos elementos presentes na zeólita 4A.	67

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita 5A, com aumento de 6000 vezes e EDS com análise dos elementos presentes na zeólita 4A 68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas a partir das unidades secundária de construção (LUZ, 1995).....	38
Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares (LUNA, 2001).....	40
Tabela 3. Fluorescência de raios X de resíduo <i>in natura</i> e após diferentes condições de purificação diferentes condições de purificação.	56
Tabela 4. Picos de difração de Cloreto de Cálcio.	61
Tabela 5. Análise de Espectrometria de Absorção atômica da zeólita 5A.	69

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	19
ÍNDICE DE TABELAS	21
1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo geral.....	27
2.2 Objetivos Específicos.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1 Resíduo do Poupamento de Papel Branco	29
3.1.1 Produção de papel.....	29
3.1.2 Carbonato de Cálcio	30
3.1.3 Caulim	31
3.1.4 Metacaulim	33
3.2 Zeólita	34
3.2.1 Breve histórico	34
3.2.2 Aspectos estruturais das zeólitas	35
3.2.3. Classificações das Zeólitas	38
3.2.4 Propriedades e Aplicações.....	40
3.2.5. Fatores de formação de síntese.....	42
3.2.6 Nucleação e cristalização	43
3.2.7. Zeólita A.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais de Partida.....	47
4.2 Metodologia de Purificação do resíduo	47
4.3 Metodologia de Síntese da zeólita 4A	48
4.4 Obtenção da zeólita 5A.....	49
4.5 Métodos de Caracterização.....	50
4.5.1 Difração de raios X (DRX).....	50
4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	51
4.5.3. Fluorescência de raios X.....	51
4.5.4 Análise termogravimétrica TG/DSC.....	52
4.5.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS).....	52
4.5.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	53
5. RESULTADOS E DISCURSÕES	55
5.1 Materiais de partida	55
5.1.1 Análise química do Metacaulim	55
5.1.2 Difratoograma de raios X do resíduo <i>in natura</i> e após a purificação e calcinação	57

5.1.3 Interpretação dos Espectros de Infravermelho (FTIR) do metacaulim.....	58
5.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do metacaulim.....	59
5.1.4. Difratoograma de raios X do cloreto de cálcio.....	60
5.2 Caracterização da zeólita 4A.....	61
5.2.1 Difratoograma de raios X da Zeólita 4A.....	62
5.2.2 Interpretação dos Espectros de Infravermelho (FTIR).....	64
5.2.3 Análise térmica da zeólita.....	65
5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura das zeólitas 4A e 5A.....	67
5.2.5 Absorção Atômica da zeólita CaA.....	68
6. CONCLUSÃO.....	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	73

1. INTRODUÇÃO

O papel está incorporado ao nosso dia a dia em muitas utilizações, com tendência a aumentar seu uso e o seu consumo é considerado como um dos índices de avaliação do padrão de vida de uma região. O consumo de papéis tem apresentado elevadas taxas de crescimento em todo mundo nos últimos dez anos, o que acarretou a uma expansão na demanda de celulose, principal matéria-prima do papel, o que foi favorável para o Brasil, em função das vantagens competitivas que o país detém no segmento de produção da madeira. O estado de Santa Catarina conserva posição de destaque no cenário nacional, ocupando a terceira posição na produção de papel, e a quarta posição na produção de celulose, possuindo ainda a segunda maior área reflorestada do país, com árvores tipo *Pínus* (CARVALHO, 2005).

A gestão de resíduos é um problema de ordem mundial, devido ao elevado custo do manejo para realização de tratamento e disposição. A redução da geração de resíduos vem sendo uma preocupação constante dos órgãos governamentais que vêm incentivando a reciclagem e o reuso, o que resultará em uma menor quantidade de resíduos, na economia de custos com o gerenciamento dos mesmos, bem como na redução do número de aterros, já que este é o meio mais barato e comum para a disposição de resíduos (TARDIO, 2008).

Por razões ambientais, econômicas e sociais, a reciclagem de resíduos sólidos é uma atividade crescente no Brasil. Segundo o Compromisso Empresarial pela Reciclagem (CEMPRE), comparado a outros países, o Brasil apresenta elevados índices de reciclagem e tem potencial de se desenvolver ainda mais nessa área.

Preocupações ambientais têm levado à ampliação na procura por materiais renováveis para aplicações de interesse ambiental. Nesse contexto estão inseridas as indústrias de celulose e papel, que inerentes ao seu processo produtivo, geram resíduos líquidos e sólidos.

A temática proposta surgiu diante à necessidade de se identificar esses resíduos gerados pela indústria de processamento de papel e o destino dado a eles. Nesse enfoque, pretendeu-se chamar atenção para a gestão de resíduos nessas indústrias, pois mesmo estes não sendo prejudiciais ao meio ambiente não devem simplesmente ser dispostos inadequadamente na natureza. Dentre os resíduos merecedores de atenção estão os resíduos sólidos que são compostos basicamente de caulim, CaCO_3 e celulose.

O caulim uma argila que contém a caulinita que é um argilomineral que possui razão Silício/Alumínio igual a 1, próxima da

requerida para a síntese de zeólitas (SANTOS, 1989), com propriedades apropriadas ao uso ambiental, julgou-se adequado estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados, obtidos a partir da purificação de resíduo da indústria de papel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral sintetizar a zeólita 5A por troca iônica com cloreto de cálcio a partir da zeólita 4A feita sob autoclavagem estática, usando como fonte de silício e alumínio o metacaulim obtido de resíduo da indústria de papel.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Purificação do resíduo para obter o caulim e CaCl_2 necessários para a síntese das zeólitas;
- ✓ Ativação térmica do caulim para produzir o metacaulim que é um produto mais favorável à reação de síntese de zeólita;
- ✓ Síntese da zeólita 4A em reação hidrotérmica e sob diferentes temperaturas, tempos de cristalização e pHs a partir de metacaulim;
- ✓ Obtenção da zeólita 5A por troca iônica com um dos subprodutos da purificação do resíduo;
- ✓ Caracterização do material precursor, dos materiais obtidos após a purificação e dos produtos sintetizados;
- ✓ Análise da influencia dos fatores tempo, temperatura e concentração no processo de síntese e troca iônica das zeólitas produzidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resíduo do Poupamento de Papel Branco

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2012), o setor brasileiro de celulose e papel é composto por 220 empresas localizadas em 540 municípios, em 18 Estados, sendo que 35 empresas são exportadoras habituais.

O Brasil ocupa hoje o quarto lugar em produção mundial de celulose e o nono lugar em produção de papel. O estado de Santa Catarina contava, em 2003, com empresas produtoras de papel e celulose que utilizavam somente madeiras oriundas de florestas plantadas (BRACELPA).

Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) informou que as vendas domésticas mantiveram a tendência de alta em novembro de 2012. Com isso, no período de janeiro a novembro do mesmo ano, as vendas de papel cresceram 3,8 % na comparação com o ano anterior. Para a celulose, o crescimento acumulado das vendas foi ainda maior: 6,5%, no ano. Com relação à produção de celulose e papel, os volumes produzidos de janeiro a novembro permaneceram estáveis, frente ao mesmo período de 2011. A produção de celulose totalizou 12,7 milhões de toneladas, enquanto a de papel somou 9,3 milhões de toneladas.

As indústrias de papel e celulose produzem cerca de 5000 m³ de resíduos sólidos por mês. De acordo com NBR 10004:2004, são resíduos de classe II-A classificados como não-inertes, devido aos componentes destes resíduos, como matérias orgânicas, eles podem ser dispostos em aterros sanitários ou reciclados. Do ponto de vista prático, eles podem ser usados como fontes de energia, ou como matéria-prima para a produção de novos materiais (GEMELLI et al. 2001).

3.1.1 Produção de papel

A fabricação de papel é uma das práticas mais antigas desenvolvidas pela humanidade. A utilização do papel como suporte para a escrita ocorreu inicialmente na China, no ano 105 d.C. Os chineses mantiveram por muitos séculos o segredo de sua fabricação. A expansão para o Ocidente começou em 751, quando prisioneiros chineses introduziram, na Ásia Central, a indústria do papel. No Brasil, a produção industrial de papel foi introduzida pelos portugueses no ano de 1890. (SANTOS, 2001).

Para a fabricação do papel são usados dois tipos de matérias-primas que são resumidas em matérias-primas fibrosas e matérias-primas não fibrosas. As matérias-primas fibrosas podem ser de origem vegetal, animal, mineral e artificial. As fibras usadas na fabricação de pastas celulósicas para o papel são quase que exclusivamente de matérias-primas vegetais.

Para as matérias-primas não fibrosas destacam-se os produtos inorgânicos que são chamados de cargas. Essas cargas, que são materiais minerais de baixa granulometria, devem ser quimicamente inertes, evitando reações com outros materiais usados na fabricação do papel. As cargas são incorporadas à superfície de fibras celulósicas durante a formação do papel, e tem como finalidade básica propiciar maior uniformidade à superfície e melhorar certas características, tais como alvura, a lisura e a opacidade, fornecendo ainda melhores condições para uma boa impressão. Entre os principais produtos inorgânicos usados como carga, o caulim é o predominante (LÉBEIS, 2003).

O lodo primário assemelha-se a uma pasta de papel, de cor cinza escura quando úmido e cinza clara quando seco. Mesmo quando prensado contém elevada umidade (SOUZA, 1995). Esse resíduo é composto basicamente por uma mistura de 45% de caulim, 45% de carbonato de cálcio (CaCO_3) e 10% de celulose.

A celulose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, o maior constituinte da matéria vegetal, é um polímero de cadeia longa composto de um monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas (SANTOS 2001).

Os resíduos gerados nas estações de tratamento de efluentes das indústrias de celulose e papel tem como destino final mais empregado o aterro sanitário. A destinação de resíduos em aterros sanitários, embora ambientalmente aceita, é uma opção pouco sustentável e onerosa. Como o volume dos resíduos vem crescendo constantemente nas fábricas elas estão buscando através de pesquisas, alternativas para utilização desse resíduo, principalmente como matéria-prima em outras tipologias industriais (PINHEIRO 2008).

3.1.2 Carbonato de Cálcio

A camada de revestimento de papel é principalmente composta por caulim, carbonato de cálcio (CaCO_3). Estes compostos na produção de papel são incorporados à massa fibrosa, além de proporcionar

melhorias nas características de impressão, como receptividade a tinta e impermeabilidade.

O carbonato de cálcio natural é formado essencialmente por calcita e/ou aragonita, mineral com a mesma composição química da calcita, mas com estrutura cristalina ortorrômbica ao invés de hexagonal, é um mineral inorgânico quimicamente inerte, insolúvel em água e com características alcalinas que resultante da reações do óxido de cálcio com dióxido de carbono (XIANG, 2002). As aplicações industriais de CaCO_3 são muito abrangentes, incluindo papel, tintas, plásticos, medicamentos, alimentos para animais, adesivos e borrachas. Muitas abordagens têm sido desenvolvidas para controlar as fases e morfologias de carbonato de cálcio (ISLAM 2011).

3.1.3 Caulim

O caulim é um tipo de argila constituída principalmente pelos argilominerais do grupo caulinita que tem seu subgrupo composto pelos minerais caulinita, diquita, nacrita e haloisita. É um material inorgânico, insolúvel em água, imputrescível, neutro, imune ao ataque de microorganismos e a mudanças bruscas de temperatura (SANTOS, 1989; SILVA, 2001).

A denominação caulim deriva da expressão chinesa “Kao ling” que significa alta crista, nome dado a uma colina da China, perto da qual se explorava esse material para a fabricação de porcelana (GOMES, 1988).

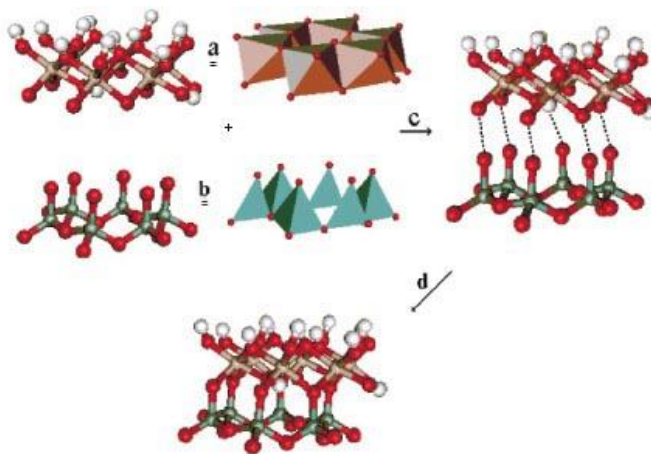
A morfologia do caulim e a existência em quantidades apreciáveis têm particular importância para exploração e uso industrial sendo utilizado em diversos setores, destacando-se a cerâmica (porcelana, cerâmica branca e refratários), que consome 45%, tinta, borracha, plásticos e outros usos em menor escala (carga na indústria química, farmacêutica e de cosméticos) por volta de 24% (MÁRTIRES, 2006; SANTOS, 1989), e as indústrias de papel, que consome cerca de 47% da produção mundial, sendo 33% para revestimento ou cobertura (“coating”) e 14% para carga (“filler”) (BARATA, 2002).

O termo caulim é utilizado tanto para denominar a rocha que contém o mineral caulinita, quando ao produto resultante do beneficiamento da mesma. A caulinita é argilomiel, isto é, constituídos de material argiloso, de granulometria fina, com baixo teor de ferro, de cor branca e cuja composição química genérica é de um silicato de alumínio hidratado: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. O mineral do caulim mais comum e

importante industrialmente é a caulinita (CUNHA et. al., 2007, ARAUJO, 2006).

A caulinita é um dos argilominerais mais frequentemente encontrado na natureza. A estrutura química da caulinita é formado pelo empilhamento regular 1:1 de lâminas de tetraedros de SiO_4 (óxido de silício) intercaladas com lâminas de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (hidróxido de alumínio) também chamada folha de gibbsita, ligadas entre si por pontes de hidrogênio entre os átomos O^{2-} e grupos OH de planos justapostos, resultando numa estrutura fortemente polar (CUNHA, 2007; SANTOS, 1989). A Figura 1 apresenta a estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d) (GARDOLINSKI et. al., 2003).

Figura 1. Estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d).



Fonte: GARDOLINSKI et. al., 2003.

A composição química da caulinita, 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 cela unitária da caulinita, eletricamente neutra, é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$. A caulinita tem composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O (SANTOS, 1989, COELHO, et. al. 2007).

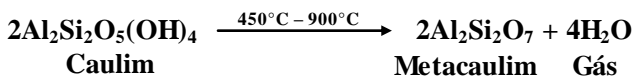
Nos processos de síntese de zeólitas, a procura de matérias-primas mais econômicas resultou nos processos provenientes da

utilização de argilominerais, dos quais o caulim é o mais empregado, pois constituem uma fonte natural de Al_2O_3 e SiO_2 em substituição aos reagentes químicos tradicionais utilizados como o aluminato de sódio e sílica (BRECK, 1984).

3.1.4 Metacaulim

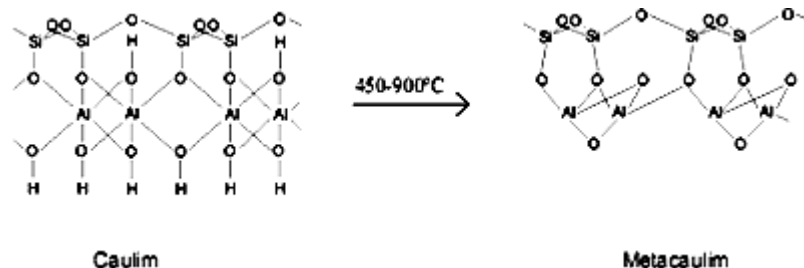
Reatividade da caulinita pode ser aumentada alterando as suas propriedades com o tratamento térmico, mecânico ou químico. Este argilomineral não é significativamente afetado pelos tratamentos ácidos ou alcalinos, mesmo em condições fortes as reações são normalmente de pouca utilidade, mesmo sob condições drásticas, devido à inércia elevada da caulinita (CRISTÓBAL, 2010; REYES et al. 2010). Por outro lado, a caulinita tem uma tendência a tornar-se cada vez menos cristalina com o prolongamento do tratamento térmico, isto se verifica quando ocorre a calcinação, em que há um colapso da estrutura cristalina resultante da destruição total do empilhamento das camadas estruturais (CORDEIRO, 2001).

Durante esse processo que ocorre em temperaturas no intervalo de 450°C até aproximadamente 900°C , a caulinita perde água de sua estrutura cristalina e ocorre a perda dos grupos OH, dando origem a uma estrutura amorfa (LIEW, 2012; SÁNCHEZ, 1999). Se o processo de calcinação continuar, a elevação da temperatura provoca a evolução da estrutura amorfa da metacaulinita para uma fase cristalina intermediária chamada espinélio até a nucleação da mulita (MOTHÉ, 2004; SANTOS, 1989). A metacaulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ é um produto amorfo resultante do processo de desidroxilação da caulinita, a decomposição térmica da caulinita em metacaulinita obedece a equação (BRECK, 1984):



Em vista disso, podemos dizer que em temperaturas mais elevadas está ocorrendo à transformação do caulim em metacaulim, como mostra a Figura 2, sendo esta última fase a mais adequada para a síntese de zeólitas, porque na desidratação ocorre a transformação de grande parte do alumínio octaédrico em tetraédrico e tetracoordenado. Além disso, a grande amorfização estrutural causada pelo aquecimento em altas temperaturas ajuda na formação da zeólita a partir do metacaulim (RIGO et. al., 2009).

Figura 2. Representação esquemática do processo de metacaulinização.



Fonte: LOIOLA, 2006.

Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima da requerida para síntese de zeólita tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de muitos depósitos de caulim no País, julgamos oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólita a partir de caulins calcinados (LUZ,1995).

3.2 Zeólita

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos altamente porosos, conhecido como peneiras moleculares, estes cristais são caracterizados por um sistema de poros tri-dimensional, com poros de diâmetro definidos (FALCÃO, 2005).

3.2.1 Breve histórico

A história das zeólitas começou com a descoberta pelo mineralogista sueco Axel Crönstedt, em 1756, de um mineral (Estilbita), e então foram reconhecidas como um novo grupo de minerais. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que, sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. O termo zeólitas é formado pela associação de palavras (zein+lithos) que significa “pedra que ferve” (GUISNET, 2000).

Em 1925, Weigel e Steinhoff foram os primeiros a constatar que a zeólita Chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores, a partir dessa observação o termo

peneira molecular foi introduzido por McBain em 1932 para definir materiais porosos que exibem a propriedade de agir como peneiras em uma escala molecular (GUINET et al, 2000; LUZ, 1997).

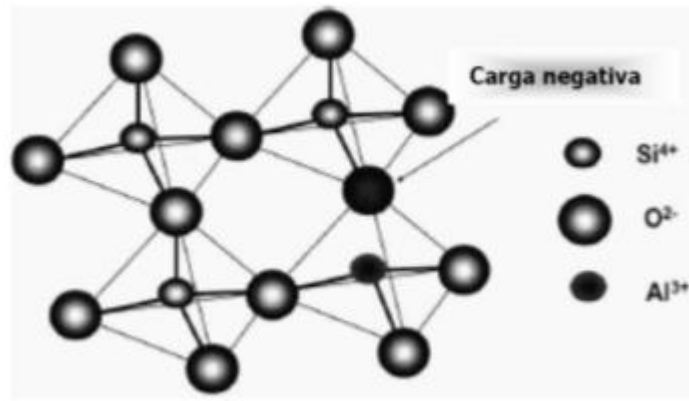
Em 1862 foi registrada a primeira síntese hidrotérmica de uma zeólita, a Livinita, por Clair Devile. Durante os anos 50 e 60 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas com maiores teores de silício. Em 1974 a zeólita A foi introduzida nos detergentes e em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais e em 1990 já se conheciam 10.000 patentes relacionadas.

3.2.2 Aspectos estruturais das zeólitas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 (T= Si, Al) unidos pelos vértices através de átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos, formando as unidades primárias (LUZ, 1995; MAIA, 2007). Possuem cavidades e canais regulares de tamanho molecular cujo diâmetro depende do tipo de zeólita, nos quais pode haver movimentação de moléculas de água (BOSCO et al, 2004; CORREIA, 1995).

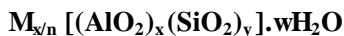
Os desbalanceamentos de cargas provocados pelo alumínio estrutural, que é trivalente, induzem cargas negativas à estrutura, as quais são compensadas por cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices, o fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados com os átomos de Al ou Si vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Al ou Si. A Figura 3 apresenta a unidade primária de construção TO_4 , os tetraedros com átomos de silício, os tetraedros com átomos de Al substituindo o Si e ligado a um cátion para compensar a diferença de carga (CAOVILLA, 2004; FALCÃO, s/d; LUZ, 1995).

Figura 3. Unidades estruturais básicas das zeólitas.



Fonte: COELHO, 2007.

A célula unitária é a menor estrutura capaz de representar uma zeólita, isto é, a estrutura básica que se repete ao longo do cristal. Conforme a regra de Loewnsrtein há uma alternância entre o Al e o Si nos sítios tetraédricos, dois átomos de Al não são adjacentes, ou seja, não existem ligações Al-O-Al (CARDOSO et al, 1995; AGUIAR, 2002). A fórmula geral empírica de uma zeólita é dada por:



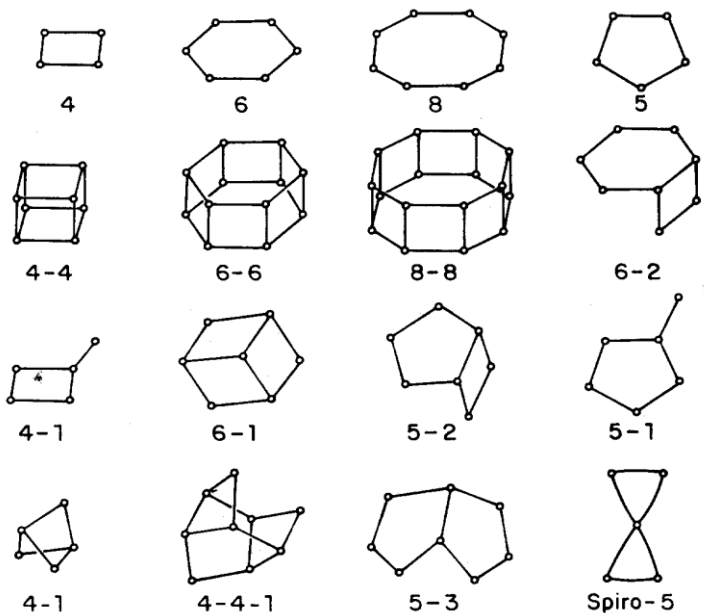
Onde M é o cátion intercambiável de valência n, x + y é o número total de tetraedros por célula unitária e w é o número de moléculas de água (CARDOSO et al, 1995).

Algumas disposições básicas dos tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ e $[AlO_4]^{5-}$ geralmente são agrupadas em subestruturas que, por simplicidade, são representadas por arestas e vértices, onde os átomos Si, Al e O não são explicitamente mostrados. Em cada vértice dos polígonos ou poliedros tem um átomo de silício ou alumínio e aproximadamente no meio das arestas encontra-se um átomo de oxigênio (MASCARENHAS, 2001).

A maneira de encadear os tetraedros TO_4 gera as diferentes unidades secundárias de construção (USC), que é o nível seguinte de organização zeolítica. As unidades secundárias de construção contêm até 16T - átomos, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R) que se

agrupam formando cavidades que caracterizam as zeólitas como mostra a Figura 4 (LUZ, 1995; BRAGA et al, 2007).

Figura 4. Unidades secundárias de construção encontradas em zeólitas.



Fonte: LUZ, 1995.

Na Tabela 1 são encontradas as classificações dos sete grupos de zeólitas de acordo com suas estruturas (BRECK, 1984).

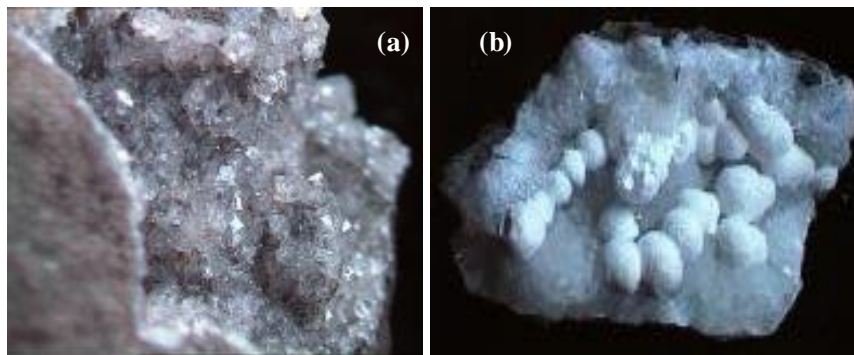
Tabela 1. Classificação das zeólitas a partir das unidades secundária de construção (LUZ, 1995).

Grupo	Unidades Secundárias de Construção	Zeólita
1	anéis simples de 4 membros, 4AS	Analcima, philipsita
2	anéis simples de 6 membros, 6AS	Erionita, offretita
3	anéis duplos de 4 membros, 4AD	Zeólita A e P
4	anéis duplos de 6 membros, 6AD	Faujazita, chabazita
5	unidade complexa 4-1, T5O10	Natrolita, thomsonita
6	unidade complexa 5-1, T8O16	Mordenita, epistilbita
7	unidade complexa 4-4-1 T10O20	Heulandita, stilbita

3.2.3. Classificações das Zeólitas

As zeólitas podem ser classificadas em naturais e sintéticas. As naturais ocorrem a partir de rochas ígneas e sedimentares, depósitos minerais e vulcânicos. Durante cerca de 200 anos as zeólitas naturais foram essencialmente usadas pela beleza dos seus cristais (joalheria). Até o presente momento, foram descobertas cerca de 60 zeólitas naturais, sendo algumas encontradas em abundância na natureza (GRECCO, 2013), dentre as espécies de zeólitas naturais conhecidas apenas algumas são amplamente utilizadas, como: chabazita, mordenita, heulandita, phillipsita, erionita. Algumas zeólitas de ocorrência naturais estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5. Algumas zeólitas naturais: (a) Chabazita, (b) Mordenita.



Fonte: <http://www.mineralien-verkauf.de/zeogallery/zeolithe.html>.

Embora existindo várias zeólitas naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de zeólitas sintéticas, isto é atribuído em razão das zeólitas naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis e a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro (LOIOLA, 2006).

As zeólitas sintéticas apresentam um único tipo de cátion com capacidade de troca catiônica, apresentam canais e cavidades com dimensões que podem ser estabelecidas. São sintetizadas a partir de composição definida, sob condições de temperaturas e pressão pré-determinadas. Através do controle dos parâmetros de síntese tem-se um material uniforme, assim são mais empregadas comercialmente, devido à sua elevada pureza e possibilidade de modelar suas propriedades, de modo a otimizá-las para aplicações industriais específicas. As inúmeras formas de combinação de espécies químicas na composição das zeólitas levaram a busca de novas estruturas, surgindo assim as zeólitas A, X, Y, ZSM-5, Mordenita e suas respectivas formas modificadas (LUZ, 1995).

As zeólitas também podem ser classificadas com relação ao tamanho do microporo. O tamanho do poro é a abertura bidimensional da zeólita e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em seqüência (BRAGA, 2006). Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos, médios, grandes ou supergrandes. Peneiras moleculares com poros maiores que 20 Å, com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado na sua estrutura, por exemplo, LTA (LUNA, 2001).

Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares (LUNA, 2001).

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro em Å	Nome Comum	Símbolo estrutural	Maior molécula absorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI	Cicloexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	Cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	Neopentano
	7,4	Zeólita X	FAU	Tributilamina
	6 x7	Zeólita β	BEA	-
Super Grande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	-
	12,1	VPI-5	VFI	Triisopropil-benzeno
	13,2 x 4,0	Cloverita	CLO	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		-

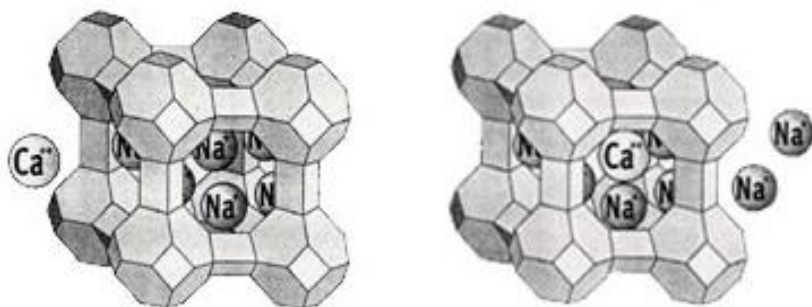
3.2.4 Propriedades e Aplicações

Devido a suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, tais como: alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; área superficial específica elevada, dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade, capacidade de adsorção elevada, propriedades catalíticas, facilidade na separação de reagentes e produtos e, propriedades ácidas e básicas; adsorção seletiva de gases e vapores (CORMA 2003).

As propriedades ácidas e básicas são geradas pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brönsted). Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água (GRECCO, 2013).

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa e permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos e o meio externo. A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas (MAIA, 2007; FUNGARO, 2002). Entretanto, essa transferência de matéria é limitada pelo diâmetro de poros da zeólita, sendo que só poderão entrar ou sair deste espaço cristalino àquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita para outra (CAOVILLA, 2004; LUNA et al, 2001). Essa área superficial elevada e porosidade da rede são característica indispensável para uma alta capacidade de troca iônica (mobilidade dos cátions de compensação) como mostra a Figura 6.

Figura 6. Representação da capacidade de troca iônica de uma zeólita



Fonte: <http://www.br.all.biz/zeolita-para-purificacao-de-gases-adsorcao>.

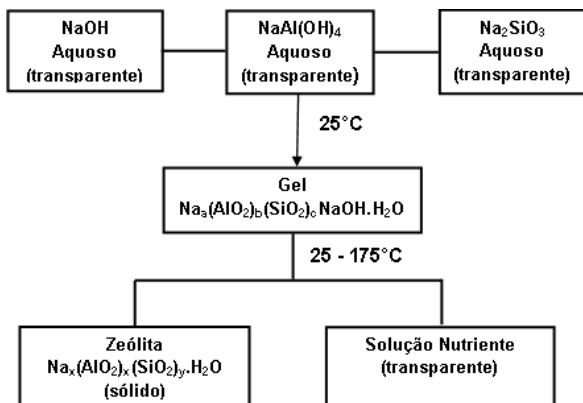
As propriedades físicas provêm de aspectos únicos para uma variedade ampla de aplicações tecnológicas, responsável pelo crescente interesse nas zeólitas em diversos setores, assim as principais aplicações são na agricultura, tratamento de licres radioativos, tratamento de solos contaminados, remoção de metais tóxicos, abrandamento de águas industriais e domésticas, purificação e separação de gases industriais, nutrição animal, catálise e refino de petróleo, controle de odor, limpeza de derramamento de óleo (FALCÃO, 2005; FARÍAS, 1997; LUNA et al, 2001). As aplicações das zeólitas ocorrem em função de propriedades que lhes são características, dentre as quais pode-se destacar: grande estabilidade térmica associada a maior relação Si/Al e acidez interna responsável por sua ação como catalisadores (LUZ, 1995; LUNA et al 2001).

3.2.5. Fatores de formação de síntese

A síntese de zeólitas é um processo de reação-cristalização de multifases, geralmente envolvendo pelo menos uma fase líquida e fases sólidas tanto cristalinas quanto amorfas, proveniente de hidrogéis como aluminatos e silicatos e minerais como cinzas e caulins calcinados.

A Figura 7 apresenta o processo de cristalização da zeólita A a partir de um hidrogel alumínio-silicatado:

Figura 7. Síntese hidrotérmica de uma zeólita a partir de hidrogéis.

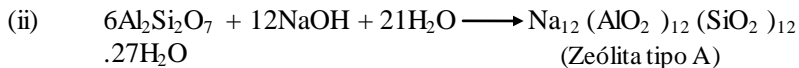
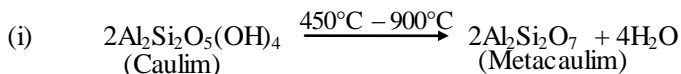


Fonte: Farias 1999.

As zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 °C até 200 °C. As zeólitas são, em geral, preparadas sob condições hidrotérmicas porque a estrutura aberta desses aluminossilicatos deve ser estabilizada durante o seu crescimento, através da ocupação dos canais e das cavidades formadas por moléculas hospedeiras. A síntese hidrotérmica de uma zeólita consiste na mistura das fontes contendo silício e alumínio, agente mineralizante (cátion de compensação) sob condições de tempo, temperatura e pH relativamente elevado e pressão controlada (CUNDY, 2003; GRECCO, 2013).

O processo de síntese por conversão do caulim consiste na desidratação do caulim através de calcinação. As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C. A síntese da zeólita A, assim como de todas aquelas zeólitas de baixa sílica, consiste essencialmente de duas etapas: (i) ativação térmica da caulinita para

obtenção da metacaulinita; (ii) reação hidrotérmica da metacaulinita com um meio alcalino aquoso (MAIA, 2007; LUZ, 1995).



Face à importância da obtenção de zeólitas específicas, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais; relação sílica/alumina da mistura de reação e tipo de cátion presente; tamanho do poro e, densidade da rede (números de átomos por célula unitária). Considerando-se que, ao nível do conhecimento geológico atual, o País não dispõe de depósitos de zeólita natural de valor comercial, mas face à existência de vários depósitos de caulim no Brasil, recomenda-se estudar a síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados (LUZ, 1995).

3.2.6 Nucleação e cristalização

A cristalização das zeólitas ocorre em três etapas distintas: a nucleação (inicial), crescimento (central) e esgotamento (final). A nucleação é a etapa mais crítica, pois determina o tipo de estrutura que cristaliza, e, consiste na formação dos primeiros elementos do cristal de tamanho muito pequeno (CUNDY, 2003).

Os processos químicos e físicos que conduzem à formação de núcleos críticos são regidos pela estrutura que está sendo formado e pelas condições experimentais (CUNDY, 2003). Na síntese de zeólitas, as variáveis termodinâmicas importantes a serem controladas são temperatura e pressão, entretanto em reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser heterogênea na maioria dos casos, a nucleação parece ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, apenas o controle das variáveis acima não determina os produtos a serem obtidos, havendo outros fatores não termodinâmicos, tais como o tratamento dos reagentes antes da reação e natureza física e química dos reagentes; mineralizadores, aditivos ou templates (cátions que vão servir de suporte, o tamanho e carga do cátion hidratado que serve como um sítio de nucleação para a unidade

de estrutura poliedral também influencia no processo de nucleação) (FERNANDES, 2006; BRECK, 1984).

Parece razoável supor que a construção do núcleo de um cristal de zeólita pode envolver um processo de montagem mais complexa do que é necessário para substâncias mais simples, cuja unidade de células são menores e contêm muitos átomos, embora não haja diferença de princípios básicos. A energia de nucleação da zeólita é muito modificada em relação às fases densa por causa da presença da grande área de superfície interna (CUNDY et al, 2005).

Os tipos de nucleação podem ser resumidos como: nucleação primária que pode ser homogênea (estritamente dentro da solução) ou heterogênea (catalisadas por partículas estranhas a solução); nucleação secundária (induzida por cristais) e pode ser considerada como um caso especial de nucleação heterogênea, no qual os cristais fontes são adicionados como cristais sementes no início da síntese.

A nucleação de zeólitas é, portanto um evento discreto que poderia ser definido como uma fase em que uma transição de volume de um gel semi-ordenado é transformada em uma estrutura que é suficientemente bem ordenada para formar um centro de crescimento a partir da qual a rede cristalina pode propagar (CUNDY et. al., 2003).

O sólido amorfo dissolve rapidamente na solução alcalina formando uma espécie ativa solúvel. Na fase sólida seguinte, o crescimento decorre com uma série de reações de polimerização e despolimerização, catalisada por excesso de íons hidroxila, onde a taxa de crescimento aumenta de acordo com a concentração destes íons (BRECK, 1984; SCHMACHTL, 2000).

O crescimento desses aluminossilicatos cristalinos primeiro requerem a formação de um núcleo, que ocorre em um sistema de alta desordem, resultando na formação e desenvolvimento de um núcleo com elevada complexidade, que pode ser de um cristal de fase metaestável (BRECK, 1984).

Não se tem conhecimento de um único mecanismo de cristalização de zeólitas, no entanto, duas suposições podem ser feitas: a primeira é que o mecanismo de cristalização inclui a formação de um sólido amorfo precursor através da adição de uma solução; o segundo mecanismo é baseado na cristalização ocorrendo em fase sólida por uma ordenação dos tetraedros do aluminossilicato (BRECK, 1984).

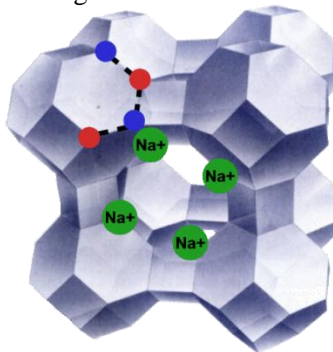
A obtenção direta de dados experimentais sobre os processos de nucleação é muito difícil devido à fração muito pequena da massa total envolvida. Consequentemente, muitas das informações disponíveis

tratam do crescimento inicial em vez da nucleação em si (CUNDY et.al., 2005; FERNANDES, 2006).

3.2.7. Zeólita A

A estrutura da zeólita A pode ser descrita através da união de dois tipos de poliedros, que são também conhecidos como cavidades (MASCARENHAS, 2001). Estes poliedros podem ser descritos como um cubo simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros e, um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido como cavidade β ou cavidade sodalita. A união das cavidades sodalitas, por quatro de suas faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, o qual encerra uma grande cavidade conhecida como “supercavidade α ” de diâmetro interno igual a 11,4 Å, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio de abertura livre igual a 4,2 Å. A combinação desta supercavidade α entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita (Figura 8), a qual apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si (RIGO, 2009; BRAGA, 2007).

Figura 8. Zeólita NaA



Fonte: http://www.molecularsieve.org/Zeolite_Molecular_Sieve.htm.

Normalmente são sintetizadas na forma sódica 4A, ao substituir-se sódio por potássio, a zeólita vai da forma 4A para 3A, já a substituição de sódio por cálcio resulta na forma 5A, nesse caso, devido à posição de que ocupam os cátions na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de

compensação. Se o cátion de compensação for potássio o diâmetro do poro efetivo é de aproximadamente 3Å, se for o sódio será 4Å e finalmente se o cátion for o cálcio o diâmetro será 5Å (GIANNETTO, 1990; ZHANG, 2013).

A zeólita A com íon Na^+ como cátion trocável (zeólita NaA) possui morfologia cúbica bem característica e tem uma razão Si/Al mínima em relação a outras zeólitas (MAIA, 2008), apresenta diâmetro interno da cavidade $\beta = 6,6\text{Å}$ e diâmetro interno da cavidade α (central) = $11,4\text{Å}$. A cela unitária da zeólita A contém 192 tetraedros (96AlO_4 e 96SiO_4), quando estão completamente hidratadas possuem 27 moléculas de água e apresenta uma relação Si/Al igual a 1. Assim, a fórmula química de sua célula unitária pode ser expressa como $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (CARDOSO, 1995; RIGO, 2009).

A zeólitas A tem sido largamente utilizadas como adsorventes em processos de separação e purificação, apresentando propriedades que lhe confere uma grande capacidade de troca iônica, resultando em elevado número de cátions de compensação presentes na estrutura zeolítica. É uma típica zeólita sintética frequentemente usada nas indústrias de petróleo e química como catalisador, trocador de íon ou peneira molecular, como um eficiente agente de amolecimento de água na formulação de detergente e na remoção de água na secagem de gás refrigerante (MIOTTO, 2002; MAIA, 2007, SATHUPUNYA, 2003).

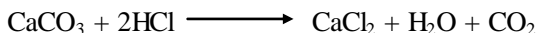
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais de Partida

As fontes de silício e alumínio utilizados na síntese de zeólitas foram obtidas do caulim proveniente do resíduo adquirido das indústrias de poupamento de papel do estado de Santa Catarina. A fonte de sódio usada foi de hidróxido de sódio NaOH em micropérolas, da marca Vetec, com 97% de pureza. O ácido clorídrico utilizado na purificação do resíduo marca Vetec, 37% e água destilada obtidas através de métodos de purificação convencionais.

4.2 Metodologia de Purificação do resíduo

O processo de purificação do resíduo ocorreu em três etapas. A primeira etapa consiste na calcinação do resíduo, a 600°C por 2 horas, para a eliminação da matéria orgânica (celulose), essa temperatura foi escolhida para que o outro componente do resíduo, o carbonato de cálcio (CaCO₃) não passasse por decomposição em óxido de cálcio (CaO), pois causaria dificuldades para o processo posterior de purificação. A segunda etapa foi realizada a partir da lavagem ácida do resíduo, a partir de 85g do resíduo previamente calcinado foram adicionadas a 1L de solução de HCl em diferentes concentrações, 1,5; 1,8 e 2,1 mols/L, em seguida foi filtrado e lavado com água destilada na temperatura de 50°C. A fração líquida, resultante da purificação passou por um processo de evaporação para obtenção de cloreto de cálcio, resultante da reação do ácido clorídrico com o carbonato de cálcio presente no resíduo conforme mostra a reação abaixo (SANTOS 2007):

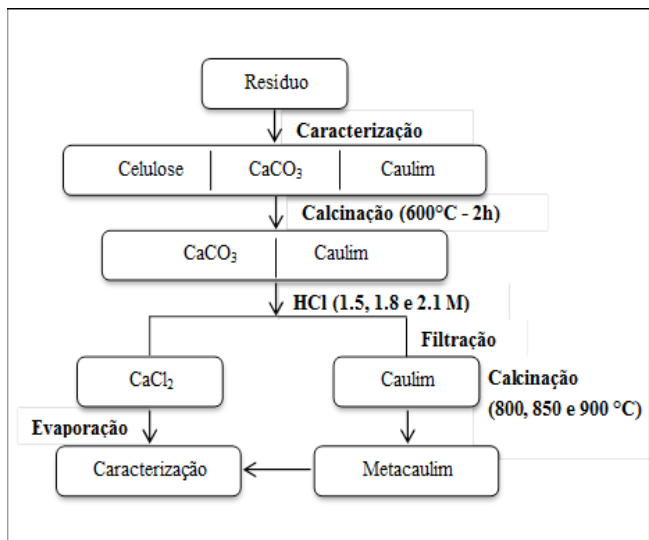


O cloreto de cálcio obtido nessa etapa foi utilizado na troca iônica para obtenção da zeólita 5A. O material remanescente, o caulim, foi seco em estufa por 24 horas a 100°C.

A terceira etapa consiste na ativação térmica da fração sólida constituída de caulim através da calcinação em mufla em diferentes temperaturas, 800 °C; 850 °C e 900 °C por um período de 2 horas para a conversão do caulim em metacaulim, uma fase amorfa e consideravelmente mais reativa. O metacaulim foi peneirado em peneira de 200 mesh para ajuste do tamanho de partículas. Figura 9 apresenta o

fluxograma de todas as etapas do processamento de purificação das matérias-primas descreve as etapas do método de purificação do resíduo.

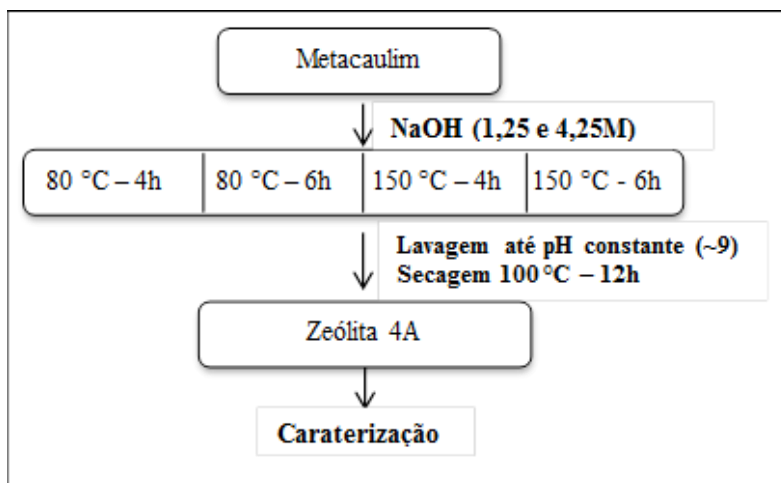
Figura 9. Método de purificação do resíduo.



4.3 Metodologia de Síntese da zeólita 4A

A zeólita 4A foi feita sob condições de autoclavagem estática, a partir da reação hidrotérmica de 3g de metacaulim dissolvidas em 30 ml de solução de NaOH nas concentrações de 1,25 e 4,25 mols/L em seguida foram depositadas em um recipiente de teflon/alumínio, a adição de reagentes foi realizada sob condições de agitação para homogeneizar o gel de reação e levadas a estufa por diferentes intervalos de tempo de 4, 5 e 6 horas e diferentes temperaturas de contato 80 °C, 100 °C e 150 °C à pressão autógena. O tempo de envelhecimento foi de aproximadamente 4h que corresponde ao tempo de resfriamento do reator. Finalmente, o material resultante, os produtos sólidos foram lavados e centrifugados com água, em seguida as amostras foram secas em estufa a 100 °C por aproximadamente 12 horas, descrito na Figura 10.

Figura 10. Procedimento experimental síntese da zeólita 4A.

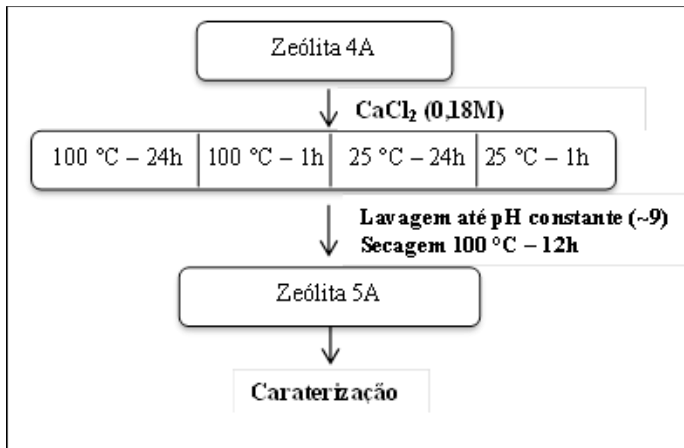


4.4 Obtenção da zeólita 5A

A obtenção da zeólita 5A (CaA) foi realizada por trocas iônicas com as zeólitas 4A (NaA). O cátion trocável da zeólita 4A é sódio, e, neste caso, o cloreto de cálcio proveniente do resíduo foi utilizado na troca iônica como uma fonte de íons de cálcio (Ca^{+2}) na solução. O processo de troca iônica foram realizadas num reator batelada, a partir da reação de 40 mL de solução de CaCl_2 na concentração de $0,18 \text{ molL}^{-1}$ em suspensão com 6g de zeólita NaA. A zeólita do tipo 4A (NaA) e o cloreto de cálcio foram adicionados ao reator e submetidos a agitação. Quatro experimentos diferentes foram conduzidos para avaliar a eficácia da percentagem de sódio trocável ao variar a temperatura e tempo de reação. O primeiro experimento foi conduzida a temperatura ambiente (25°C) durante 1 hora (5A1), o segunda foi realizada a 100°C durante 1 hora (5A2), o terceiro (5A3) foi realizada em temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas e o quarto experimento foi realizado em 100°C durante 24 h (5A4). Após estes procedimentos, as suspensões foram filtradas a vácuo e fração sólida foi lavado com água destilada, em seguida, o produto foi seco a 100°C durante a noite ± 15 horas, procedimento adaptado de Melo e colaboradores (2012) e Silva e colaboradores (1999). As zeólitas obtidas por troca iônicas foram

caracterizadas, assim como as zeólitas de partida. A composição das zeólitas trocadas e de partida foram determinadas por absorção atômica. O fluxograma da Figura 11 mostra o procedimento de obtenção da zeólita 5A.

Figura 11. Procedimento experimental obtenção da zeólita 5A.



4.5 Métodos de Caracterização

No presente estudo, o resíduo purificado e as zeólitas produzidas foram caracterizado por Difração de raios X (XRD), Fluorescência de raio X (FRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica TG/DSC, Espectrofotometria de Absorção Atômica, Microscopia eletrônico de varredura (MEV) com Energia Dispersiva (EDS) a fim de se avaliar o aproveitamento de um resíduo da indústria de papel para a produção de zeólitas.

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios-X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos, isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Dentre as vantagens

da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina, a partir do qual ela pode ser identificada, mesmo quando faça parte de uma mistura mais ou menos complexas com outras espécies), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS, 2002; CARDOSO, 1995). A verificação das fases cristalográficas da zeólita e do material de partida foram conduzidos com irradiações variando de 5 a 25° 2 θ , com intervalo de 0,05 ° 2 θ para cada 1s, em um aparelho da marca Pan Analytical, modelo – X’pert PRO Multi-Purpose com radiação Cu K α $\lambda=1,5418\text{\AA}$ a 40 kV e 30 mA, no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da UFSC.

4.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro infravermelho origina-se e transições entre níveis de energia vibracionais e rotacionais com correspondente absorção ou emissão de energia a frequências discretas, correspondendo a certos modos vibracionais das moléculas ou de grupos de superfície. Os modos vibracionais podem ser de deformação e estiramento, o espectro vibracional aparece como uma série de bandas, em vez de linhas, devido à mudança de nível de energia vibracional corresponder a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional (SILVERSTEIN et. al., 2007; CARDOSO, 1995). As análises foram realizadas para a zeólita NaA e para o metacaulim, a técnica de preparação da amostra utilizada foi a pastilha de KBr (a amostra foi macerada juntamente com o KBr contendo 2% (p/p) de amostra e depois prensadas para obtenção de uma pastilha circular). Os espectros de infravermelho foram registados a partir de 4000 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹, em espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC, Florianópolis, SC.

4.5.3. Fluorescência de raios X

Para determinar os componentes do resíduo in natura e após a purificação foi realizada a análise de Fluorescência de Raios X, onde foi possível avaliar as porcentagens de óxidos de cálcio, referente ao CaCO₃ presente na amostra, de óxido de silício (SiO₂) e óxido de alumínio

(Al₂O₃), que são os constituintes principais do caulim, entre outros. Os ensaios de FRX foram realizados em um Espectrômetro da marca Philips, modelo – PW 2400, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), no Laboratório de análises do SENAI de Criciúma-SC.

4.5.4 Análise termogravimétrica TG/DSC

Através das técnicas de análise Termogravimétricas (TG e DTG) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram feitas investigações sobre a estabilidade termodinâmica. As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo DTG-60 (Shimadzu) do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da UFSC, utilizando-se cadinho de platina, em uma atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento para 20°C/min.

4.5.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e Energia Dispersiva (EDS).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. A microscopia eletrônica de varredura tem grande aplicação no estudo de zeólitas, por meio da caracterização morfológica das suas estruturas, tamanho de partículas e dos cristalitos, morfologia dos cristais, intercrescimento de fases e dimensões das cavidades são algumas das informações contidas nas micrografias obtidas nessa técnica (GIANNETTO, 2000). O EDS é um acessório complementar no estudo de caracterização microscópica de materiais. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada à liberação de energia dos elétrons no estado excitado ao retornarem ao nível inicial de energia. Como os elétrons dos átomos possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar o elemento que está sendo observado. As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, para revelar a microestrutura do metacaulim de das zeólitas sintetizadas. As análises foram realizadas em aparelho da marca Phillips XL30 –UFSC/LCM e da marca JEOL JSM-

6390LV Scanning Electron Microscope – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) –UFSC, e análises com EDS para identificar as proporções relativas de Na/Ca. As amostras foram preparadas sob fita de carbono e recobertas com filme fino de ouro.

4.5.6 Espectrofotometria de Absorção Atômica

O ensaio foi realizado a partir de 0,5g das amostras de zeólitas solubilizadas numa solução de $\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3+\text{HCl}$ na proporção 2,5:1:3 e deixadas durante a noite, as amostras foram filtradas e adicionadas novamente a mesma solução, seguida de refluxo por 2 horas e filtração. A fase micelar remanescente foi dissolvida em HCl 2% completando-se o volume de 100 mL e em seguida foram feitas as diluições específicas para cada metal a ser quantificado, sendo 5 mg L^{-1} para o espectrômetro de absorção atômica e 10 mg L^{-1} para o fotômetro de chama, utilizando-se de lâmpadas, condições específicas e com auxílio de uma curva-padrão para a quantificação do elemento desejado. As soluções de sódio foram analisadas em um Fotômetro de chama marca Cole-Parmer, e as de cálcio em um espectrômetro de absorção atômica PinAAcle 900T.

5. RESULTADOS E DISCURSÕES

O resíduo do papel após passar por purificação e tratamento térmico, foi submetido a análises para avaliar as propriedades mineralógicas e morfológicas do material sintetizado. Os resultados das caracterizações serão descritos nos próximos tópicos.

5.1 Materiais de partida

A caracterização do resíduo em seus aspectos químicos e físicos foram feitas para avaliar a viabilidade técnica do seu uso como matéria-prima para produção de novos materiais.

5.1.1 Análise química do Metacaulim

A composição química do resíduo antes e após o processo de purificação foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX) e resultado em óxidos estão descritos na Tabela 3. Conforme pode ser observado nos dados da análise de Fluorescência de Raios X (Tabela 6), antes e após os processos de purificação do resíduo, os dados evidenciam que houve diminuição significativa do CaO, passando de 32,35 % do resíduo in natura, para 2,03% após lavagem ácida com HCl a 1,8 M e a 1,66% com 2,1 M de HCl (BOCA SANTA, 2012). Com relação à temperatura de calcinação pode-se notar que não houve uma diferença significativa para o processo de purificação. A amostra 2,1M a 900°C apresentou melhor redução da quantidade de CaO, o que significa uma maior eficiência no processo de purificação, já que o CaO está relacionando com a quantidade de CaCO₃ presente no resíduo, porém a amostra de 1,8M a 850°C foi a escolhida para a etapa seguinte de síntese, pois apresentou pequena variação em relação a concentração de 2,1M e isso resulta uma redução nos custos com o experimento e consequentemente menor impacto ambiental. Após a calcinação as quantidades de Al₂O₃ e SiO₂ aumentam devido a queima da celulose, tendo como resultado final o metacaulim. O caulim resultante do processo de purificação a 1,8M apresenta teores de SiO₂ de 53,61% e teores de Al₂O₃ de 37,32%, valores que se aproximam dos especificados por SANTOS (1989), que são de 46,54% para o SiO₂ e 39,5% para o Al₂O. Através da análise fluorescência é possível avaliar que o caulim apresenta uma razão Si/Al bem próxima de 1, que é a razão esperada para a síntese da zeólita NaA, não necessitando portanto, da adição de silício ou alumínio, para a síntese da zeólita mencionada.

Tabela 3. Fluorescência de raios X de resíduo *in natura* e após diferentes condições de purificação diferentes condições de purificação.

Elemento/ Composição	Resíduo <i>in natura</i>	Purificação a 1,5M - 800°C	Purificação a 1,5M - 900°C	Purificação a 1,8M - 850°C	Purificação a 2,1M - 800°C	Purificação a 2,1M - 900°C
SiO ₂	7,69	35,76	38,11	53,61	52,65	55,10
Al ₂ O ₃	6,08	27,44	28,61	37,32	39,15	36,79
CaO	32,35	25,64	23,44	2,03	1,85	1,66
Fe ₂ O ₃	0,17	1,13	0,86	1,64	1,56	1,41
K ₂ O	<0,05	0,33	0,30	0,48	0,44	0,45
MgO	0,62	1,37	1,41	1,63	1,41	1,64
MnO	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Na ₂ O	0,07	0,24	0,19	0,34	0,29	0,29
P ₂ O ₅	0,11	0,34	0,22	0,16	0,14	0,15
TiO ₂	0,15	1,11	1,05	1,84	1,68	1,83
BaO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Co ₂ O ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cr ₂ O ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PbO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
SrO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ZnO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
ZrO ₂ -HfO ₂	<0,1	0,19	0,20	0,32	0,29	0,32
Perda Fogo	52,64	6,28	5,47	0,60	0,49	<0,39

5.1.2 Difratograma de raios X do resíduo *in natura* e após a purificação e calcinação

Figura 12. Difratograma de raios X do resíduo antes e após a purificação com diferentes concentrações de HCl e diferentes temperaturas: caulinita (K), calcita (C), anatásio (N), celulose (P), quartzo (Q), ilita (I).

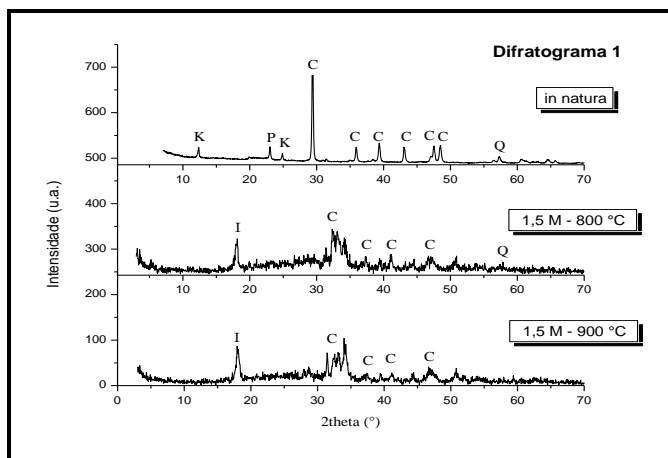
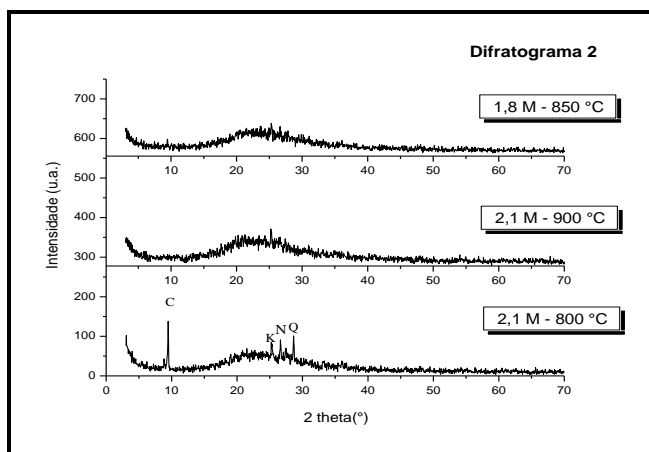


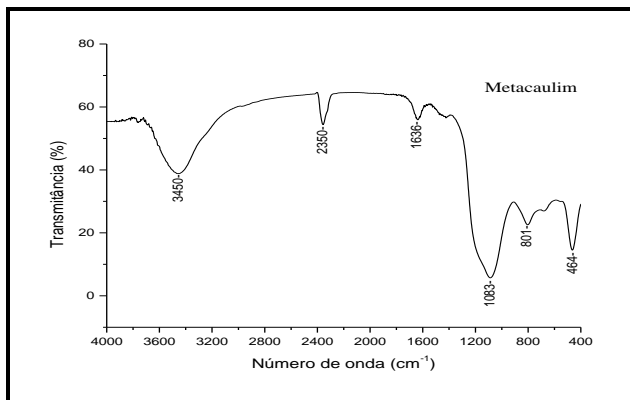
Figura 13. Difratograma de raios X do resíduo após a purificação com diferentes concentrações de HCl e diferentes temperaturas: caulinita (K), calcita (C), anatásio (N), celulose (P), quartzo (Q), ilita (I).



O resíduo apresenta fases cristalinas correspondentes à calcita, caulinita, celulose e quartzo, após a calcinação observa-se o desaparecimento dos picos de caulinita, mas ainda no difratograma 1 (Figura 12), mesmo após a purificação pode ser visto alguns fases referentes a calcita. No difratograma 2 (Figura 13) podemos ver que praticamente não há fases de calcita. O resíduo apresenta ainda traços de outros argilominerais como a illita. Devidos cuidados devem ser tomados durante a calcinação para que a calcita não se transforme em óxido de cálcio, pois este fato poderia prejudicar o processo de purificação por lavagem ácida. O resíduo passa por duas calcinações, porque a celulose com a solução de HCl pode sofrer hidrólise formando açúcares, produzindo na solução filtrada uma mistura de glicose e CaCl_2 que por sua vez não possibilitaria a obtenção de CaCl_2 apenas por simples evaporação. Através do tratamento térmico ocorre a desidroxilação de caulinita, onde observa-se o desaparecimento dos picos referentes à mesma comprovando a transformação do caulim em metacaulim.

5.1.3 Interpretação dos Espectros de Infravermelho (FTIR) do metacaulim.

Figura 14. Espectros de absorção na região do Infravermelho do metacaulim.

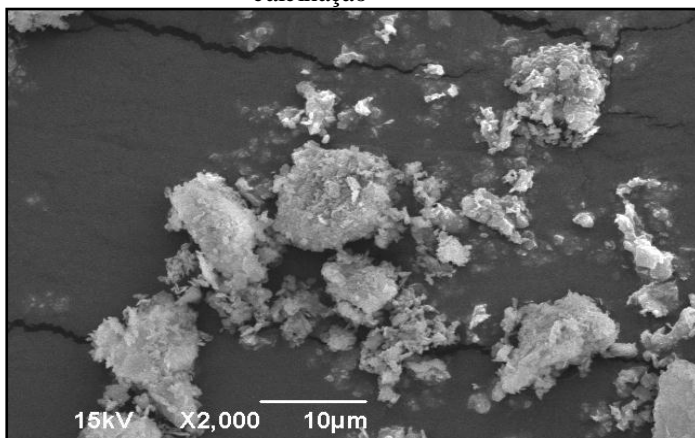


A Figura 14 apresenta o espectro de FTIR do metacaulim. As bandas observadas próximas a 3500 cm^{-1} representam o grupo OH é atribuída ao vapor de água, essas moléculas de podem vibrar em diversas maneiras, envolvem combinações de estiramento simétrico,

assimétrico ou flexões e a bandas a 2350 cm^{-1} são atribuídos ao dióxido de carbono atmosférico (SMITH, 1996). Sugere-se que a amostra de metacaulim contenha alguns traços de celulose, devido a bandas que aparece cerca de 1636 cm^{-1} representa o grupo OH presente na celulose, as outras bandas em 1080 cm^{-1} , 801 cm^{-1} e 464 cm^{-1} representam as modificações de caulim em metacaulim, após calcinações a 850°C observa-se que praticamente toda celulose foi removida. As absorções que ocorrem em 1040 a 1020 cm^{-1} correspondem às interações Si-O-Si, em 800 cm^{-1} temos as interações Al-O e as bandas em 470 e 430 cm^{-1} são de acoplamento O-Si-O características desta espécie de argilomineral (GOMES, 1986). A largura das três últimas bandas sugere que a estrutura está desordenada (CRISTOBAL, 2010).

5.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura do metacaulim

Figura 15. Micrografia da amostra de metacaulim após purificação e calcinação



A Figura 15 apresenta micrografia do resíduo em aumento de 2000X após a purificação com 1,8 M de HCl e calcinação a 850°C na qual observamos apresentou grande aglomeração de partículas na qual temos material amorfo resultante do processo de metacaulinização, ocasionados pelo completo rompimento da estrutura cristalina, resultando na metacaulinita, uma fase amorfa e instável sendo, portanto mais reativa e adequada para a síntese da zeólita NaA (SÁNCHEZ, 1999).

5.1.4. Difratograma de raios X do cloreto de cálcio

No difratograma na Figura 16, pode-se observar que é constituído exclusivamente de cloreto de cálcio, identificados por meio dos picos característicos de acordo com os valores mostrados na Tabela 4.

Figura 16. Difratograma de raios X do sal obtido por evaporação.

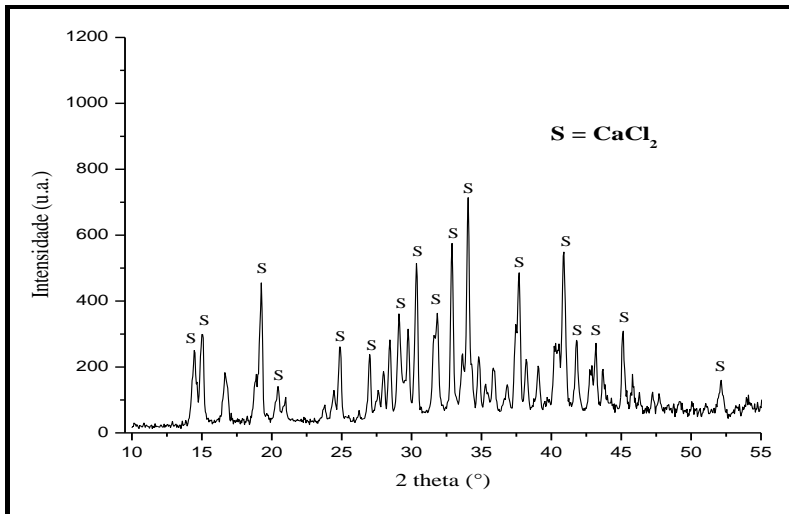


Tabela 4. Picos de difração de Cloreto de Cálcio.

2 theta(°)	d (Å)
14.461	6.120
15.056	5.879
16.63	5.328
19.24	4.610
24.47	3.634
24.87	3.577
27.03	3.296
28.02	3.182
28.432	3.136
29.056	3.070
30.354	2.942
31.789	2.812
32.89	2.721
34.04	2.631
34.81	2.575
35.23	2.545
35.86	2.502
37.70	2.384
38.20	2.354
40.22	2.241
40.85	2.207
41.80	2.159
43.66	2.071
45.80	1.980
52.15	1.752

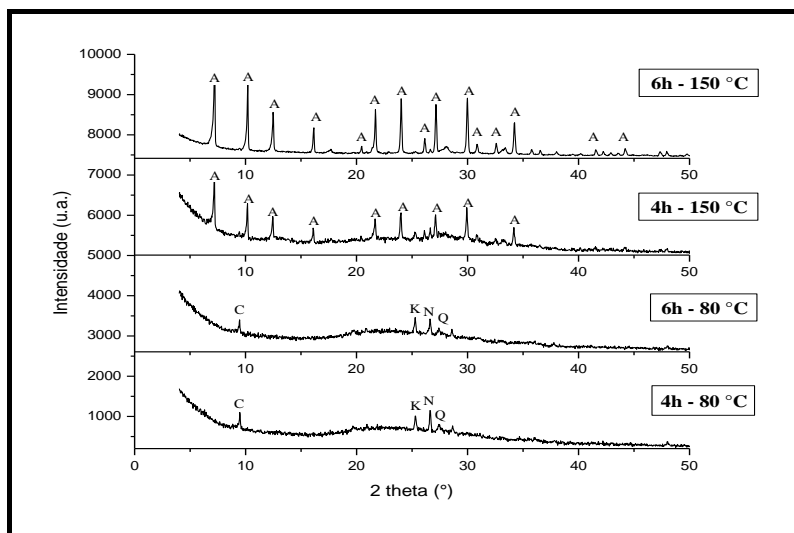
5.2 Caracterização da zeólita 4A

As técnicas de análises convencionais utilizadas na caracterização de zeólitas são a Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Devido à limitação inerente a cada um destes métodos, é necessário o uso de duas ou mais técnicas em conjunto para obter uma boa caracterização tanto qualitativa, como quantitativa da amostra.

5.2.1 Difratoograma de raios X da Zeólita 4A

Os difratogramas de raios-X das amostras estão ilustrados nas Figuras 17 e 18, onde duas concentrações de NaOH foram testadas para a síntese de zeólita NaA. A posição dos picos obtidos nas sínteses foi comparada com aquelas descritas na literatura especializada, os dados cristalinos e os espectros simulados de 133 estruturas zeolíticas foram publicadas pela International Zeolite Association: Collection of Simulated XDR Powder Patterns for Zeolites (IZA-SC). Quando os picos encontrados no espectro coincidem com os picos simulados e com intensidade comparável, então a amostra contém efetivamente a zeólita desejada e com bom grau de pureza (GISNET, 2004).

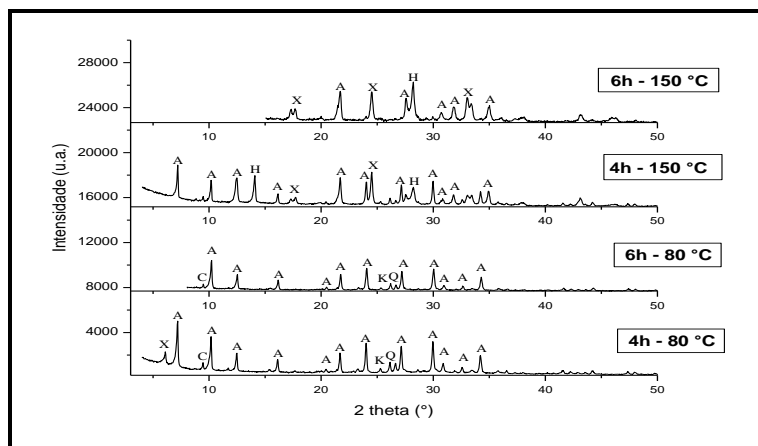
Figura 17. Espectros de DRX das zeólitas produzidas a partir de resíduo (condições de síntese: NaOH concentração: 1,25 M; tempo de cristalização: 4 e 6 h e temperaturas de 80 e 150 °C).



A Figura 17 mostra os padrões de DRX das amostras produzidas na concentração de 1,25M de NaOH, após diferentes temperaturas e tempos de cristalização. O difratograma não detectou qualquer estrutura cristalina na temperatura de 80 °C na concentração de 1,25M, o produto mostrou-se semelhante ao da metacaulinita, utilizado

como material de partida, caracterizado por grande quantidade de material amorfo, bem como quartzo e Anatásio. Temos ainda nas temperaturas de 150°C, picos bem definidos e finos, indicando que as zeólitas A foi obtidas nos tempos de 4 e 6 horas. Essas amostras apresentam picos correspondentes aos picos característicos da zeólita A, com os valores de 2 theta em: 7,18°; 10,17°; 12,46°; 16,11°; 21,85°; 24°; 26,2°; 27,2°, 30°, 30,9°; 31,7°; 32,6°; 33,4° e 34,7° que foram relatado por Treacy e Higgins 2001. Na amostra de 4 horas observa-se a presença de um halo, o que indica que a cristalização não estava completa. Um aumento na cristalinidade foi observado na amostra de 6 horas que apresentou melhor resultado com boa cristalinidade e pureza.

Figura 18. Espectros de DRX das zeólitas produzidas a partir de resíduo (condições de síntese: NaOH concentração: 4,25 M; tempo de cristalização: 4 e 6 h e temperaturas de 80 e 150 °C).

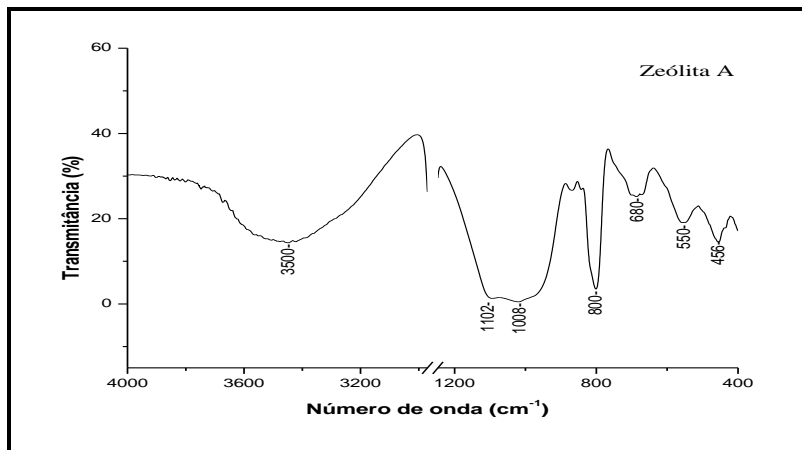


De acordo com os padrões de DRX mostrados na Figura 18, apenas a amostra sintetizada a 80°C por 6 horas apresenta somente as fases correspondentes de zeólita A, sem a formação de outros tipos de zeólitas, observa-se também a presença de quartzo, calcita e caulinita que são provenientes do material percussor (metacaulim). As demais condições apresentam picos referentes a outras estruturas comprovando que o material é composto das fases zeolíticas A, X e hidroxisodalita. A formação estrutural de zeólita A pode ser afetada por razões de composição molar de gel inicial (isto é, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e proporções

molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$), além de outros fatores, como a temperatura de síntese, o tempo de cristalização, etc (TANAKA, 2002). A fase sodalita é uma fase mais estável que a fase A, é cristalizada em condições hidrotermais, quando se adiciona o caulim uma solução de hidróxido de sódio, podendo também pode ser formada a partir de metacaulim, quando aumenta período de tempo de síntese (FREITAS, 2011). Neste caso, primeiramente é formada zeólita A e logo após a hidroxisodalita (MAIA, 2007). A quantidade de fonte de Si dissolvido a partir de metacaulim pode ter sido maior do que a fonte de Al, ultrapassando uma gama adequada de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a síntese de zeólito A (mais alta para zeólitas X do que para A). Segundo Wang et al. 2008 a formação estrutural do zeólito NaX requer um tempo mais longo, devido à sua cristalização mais complexos e maiores unidades poliméricas de silicato (D6R). Portanto, temos que a zeólita NaA foi a principal fase cristalina reduzindo-se gradualmente o tempo com mesma temperatura. Verificando-se que quanto maior a concentração de NaOH usada, menores temperaturas e tempo de cristalização são necessários para a zeólita A. Assim a mostra com 1,25 M sintetizada a 150°C por 6 horas foi a amostra escolhida para as caracterizações posteriores e para a etapa de obtenção da zeólita 5A por troca iônica.

5.2.2 Interpretação dos Espectros de Infravermelho (FTIR).

Figura 19. Espectros de absorção na região do Infravermelho da zeólita obtida.

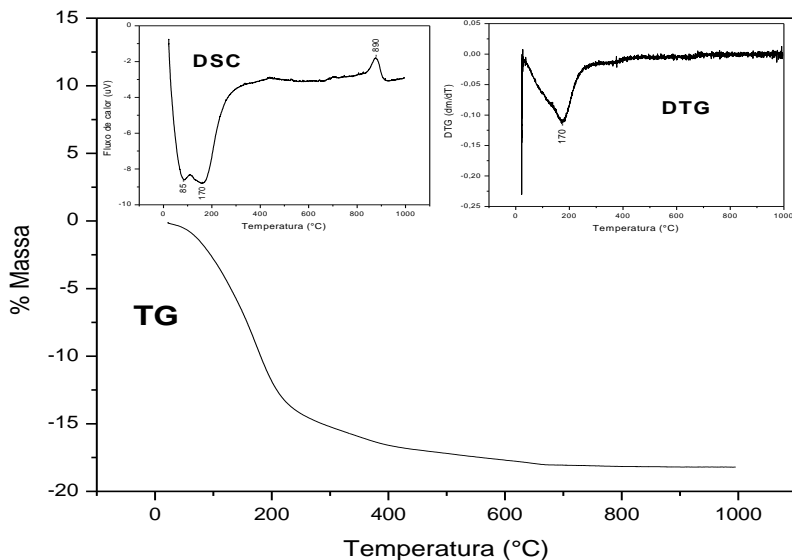


A espectroscopia de infravermelho é uma técnica bastante útil na caracterização de estruturas zeólitas, visto que as vibrações fundamentais dos tetraedros TO_4 ($T = Si/Al$) presentes na estrutura dos cristais ocorrem na região mediana do infravermelho, que vai de 1.200 a 400 cm^{-1} . Unidades primárias TO_4 estão ligadas através dos átomos de oxigênio formando um octaedro truncado: unidade sodalita, que é constituída de anéis de 4 e 6 membros. Quando estas unidades sodalita se ligam por oxigênios servindo de ponte entre anéis de 4 membros temos a zeólita A (CARDOSO, 1995). A Figura 19 apresenta o espectro de FTIR da zeólita produzida. Como resultado foi verificada banda a 3454 cm^{-1} atribuída à águas zeolíticas. A presença de material zeolítico foi confirmada através das bandas em 1102 e 1008 cm^{-1} essas bandas estão localizadas próximas a 1000 cm^{-1} , que por sua vez é uma banda característica da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 de unidades primárias de construção (MAIA, 2007). Entretanto, são as bandas ao redor de 680 , 550 e 456 cm^{-1} que indicaram a cristalização da zeólita A. As bandas em 680 cm^{-1} representam estiramentos simétricos típicos das vibrações internas primárias T-O (Si, Al). A banda próxima a 550 cm^{-1} está conectada com a vibração do anel duplo de quatro tetraedros (D4R), que é dominante na unidade de construção secundária (USC) da estrutura da zeólita A (MARKOVIC 2003). Uma banda em 463 cm^{-1} caracteriza a vibração interna do D4R (ANDRADE, 2011), ainda foi visualizada uma banda localizada a 800 cm^{-1} , referente a presença de metacaulinita, material de partida, que possivelmente não reagiu totalmente, assim a amostra está de acordo com a interpretação dos resultados obtidos por DRX.

5.2.3 Análise térmica da zeólita

O resultado das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica realizadas para a zeólita A nas formas sódica está disposto na Figura 20. Na análise termogravimétrica revelou uma perda de massa endotérmica devido à desidratação. Essa perda teve início em 50°C e foi quase completa a 400°C , observou-se uma perda de massa total no aquecimento a 1000°C , em torno de 17% causada pelo aumento gradual da desidratação, esses resultados estão de acordo com os encontrados para zeólita A (MAIA, 2007).

Figura 20. TG, DTG E DSC da zeólita.

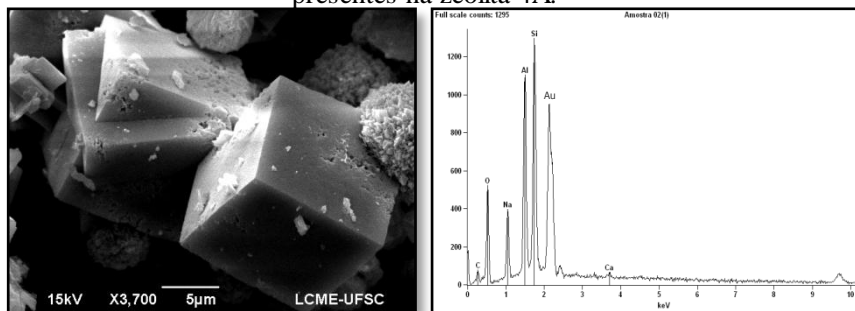


As curvas de DSC apresentaram uma deflexão acentuada iniciando em torno de 85 °C e se estendendo até 170 °C típica de volatilização de água de hidratação ou adsorvida na superfície do material, relativo à umidade das amostras. A zeólita também exibiu um pico exotérmico na região próxima a 900°C, esses picos são comuns em zeólitas, sendo referente à formação de aluminossilicato amorfo por destruição da estrutura da zeólita e a sua subsequente recristalização para uma nova fase. O produto formado depende do cátion específico presente: com Na, a zeólita forma inicialmente carnegieita que, em seguida, transforma-se mulita (KOSANOVIC et al, 1998, MAIA, 2008). A curva da derivada (DTG) da zeólita na forma sódica apresentou um evento envolvendo perda de massa, cuja temperatura de pico foi 170°C, essa perda de massa foi de 17% m/m e se dá de forma acentuada. Tal comportamento estaria associado à perda de material com fracas forças de interação com a estrutura da zeólita, e tem sido atribuída a água contida nas supercavidades da estrutura (ANDRADE, 2009).

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura das zeólitas 4A e 5A

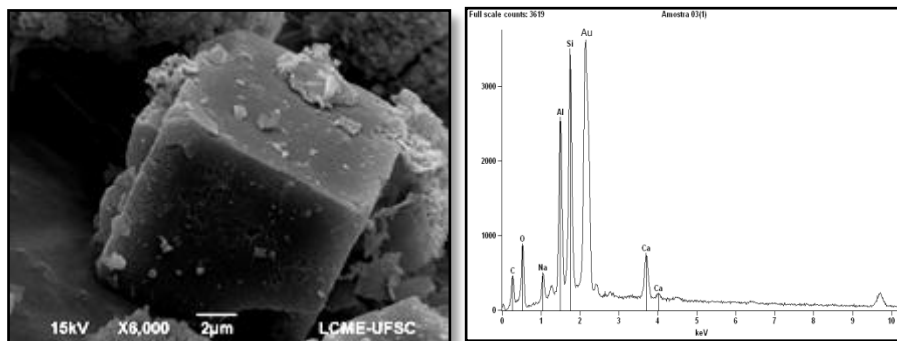
Realizou-se a análise de Microscopia Eletrônica de Varreduras com o objetivo de verificar a morfologia da zeólita a partir de sódio e da zeólita obtida pela troca iônica, observa-se que tanto na zeólita 4A quanto a zeólita 5A apresentam a mesma morfologia cúbica, peculiar das zeólitas do tipo A. Esses cristais apresentam-se isolados, com presença de uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente metacaulinita que não reagiu.

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita 4A, com aumento de 3700 vezes e EDS com análise dos elementos presentes na zeólita 4A.



A alta intensidade dos picos observados no difratograma de raios-X são indicadores de que a zeólita sintetizada apresenta elevado grau de cristalinidade. Esta cristalinidade pôde ser visualmente observada a partir dos resultados obtidos das análises de microscopia eletrônica de varredura que mostraram claramente os cristais da zeólita NaA. Nessas micrografias a morfologia cúbica do material é facilmente verificada, o que condiz com o verificado na literatura (LOIOLA, 2012).

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de zeólita 5A, com aumento de 6000 vezes e EDS com análise dos elementos presentes na zeólita 4A.



A análise química qualitativa de uma região zeólita, obtida através de microanálise por Energia Dispersiva (EDS), apresenta os dados da composição da região observada, as Figuras 21 e 22 mostram os dados dos elementos predominantes presentes nas amostras das zeólitas. Através dos respectivos espectros de energia dispersiva de raios-X (semi-quantitativa) foi possível identificar as proporções relativas de Na/Ca das zeólitas 4A e 5A, que resultou em uma análise química com as seguintes características: 8,09% de Na e 1,27% de Ca para a zeólita 4A e 2,16% de Na e 7,61% de Ca para zeólita 5A comprovando a troca iônica. Os resultados apresentaram ainda uma estimativa da relação da razão Si:Al de aproximadamente 1, compatível com o verificado na literatura para este tipo de zeólita.

5.2.5 Absorção Atômica da zeólita CaA

O estudo da capacidade de troca catiônica da zeólita NaA de íons Na^+ por íons Ca^{2+} foi realizado levando-se em consideração a influência de fatores tais como a temperatura e o tempo de contato com zeólita. A partir dos resultados de absorção atômica foi possível calcular a Percentagem de Troca Catiônica (PTC), que foram calculado pela diferença do teor de sódio nas amostras e definida pela equação:

$$\text{PTC} = 100 \frac{C_0 - C_f}{C_0}$$

C_0 e C_f são as concentrações de sódio inicial (antes da troca) e final (depois da troca), respectivamente. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para a Percentagem de Troca Catiônica (PTC).

Tabela 5. Análise de Espectrometria de Absorção atômica da zeólita 5A.

Zeólita	Na⁺(%)	Ca⁺²(%)	Temperatura de troca	Tempo de troca	PTC
4A	14,9	0,37	-	-	100%
5A1	6,95	13,30	1h	25 °C	53,35%
5A2	6,84	13,66	1h	100 °C	54,09%
5A3	6,71	14,40	24h	25 °C	54,96%
5A4	6,61	13,61	24h	100 °C	55,63%

Efeito da temperatura e do tempo sobre a eficiência da troca catiônica da zeólita 4A pode ser observado na Tabela 5. A zeólita 4A corresponde a mostra inicial antes da troca e através dos dados da tabela podemos notar que as amostras submetidas à 1 hora de contato apresentam um bom resultado na obtenção da zeólita pretendida, o melhor resultado foi alcançado na amostra com temperatura de 100°C por 24 horas, porém em relação as outras amostras foi pouco significativa, assim de acordo com o Tabela, não são observadas variações significativas com aumento do tempo ou da temperatura. A eficiência da capacidade de troca catiônica da zeólita permanece em torno de 53% já na primeira hora e com o prolongamento do tempo praticamente não são mais observadas variações.

6. CONCLUSÃO

O resíduo proveniente das indústrias de papel mostrou-se como uma excelente matéria-prima para produção de zeólita A, sendo dessa forma mais uma alternativa na tentativa de minimizar os impactos ambientais.

No processo realizado na concentração de 4,25M de NaOH foi obtida uma mistura de fases de diferentes zeólitas A, X e hidroxisodalita. A 1,25 M houve a formação apenas da zeólita A. Contudo, na menor temperatura de síntese (80°C) não houve formação de material cristalino para as condições do processo estabelecidas.

Verificou-se ainda que o efeito do tempo na troca iônica não apresenta grande diferença entre os valores de percentagem de troca catiônica alcançados nos tempos de troca estudados. Estes resultados indicam que, para o processo de troca catiônica não se faz necessário utilizar tempos elevados uma vez que a troca entre íons Na^+ da zeólita é feita rapidamente pelos íons Ca^{2+} presentes em solução, sendo, sobretudo interessante para uso em detergentes, os quais requerem que a troca iônica ocorra em tempos curtos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v.48 p.305, 2002.

ALKAM, M.; HOPA, C.; YILMAZ, Z.; GULER, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.86, p.176–184, 2005.

ANDRADE, J. C. R. A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (*Zea mays L.*)**. Fortaleza. Dissertação de mestrado. Departamento de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará, 2009.

ANDRADE, J. C. R. A.; SILVA, L. R. D. Nitrato de amônio ocluído em zeólita 4a: lixiviação e absorção de nitrogênio no cultivo de milho. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p.1562-1568, 2011.

ARAÚJO, J.C.; ASSIS, J.T.; MONINE, V.I.; BERTOLINO, L.C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios X. **Revista Matéria**, v. 11, n.3, p. 361 – 371, 2006.

BARATA, M. S.; MOLIN, D. C. C. D. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. **Ambiente Construído**, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.

BOCA SANTA, R. A. A. **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**. Florianópolis. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

BRACELPA, Associação Brasileira de Celulose e Papel, Dados do Setor, 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br>, acessada em julho 2012

BRAGA, A.A.C.; MORGON, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v.30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

CARDOSO, D.; GONZALEZ, E. A. U.; JOHN, S. L. **2º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares**. São Carlos: CYTED. Rede Temática V. A: Peneiras Moleculares, 1995.

CARVALHO, E. A.; SALVADOR, L. M. A.; Caulim e Carbonato de Cálcio: Competição na indústria de papel. **Série Estudo e Documentos**, v. 41, p. 26. CETEM/CNPq, 1997.

CARVALHO, L. C. J; PEREIRA, J. G. S.; BINOTTO, P. A. **Cadeia Produtiva de Papel e Celulose**. Secretaria de Desenvolvimento do Estado de Santa Catarina, 2005.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, p. 1282-1294, 2007.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, p.146-152, 2007.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 298–312, 2003.

CRISTÓBAL, A.G. S.; CASTELLÓ, R.; LUENGO, M.A.M.; VIZCAYNO, C.; Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 49, p. 239–246, 2010.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. **American Chemical Society: reviews**, v.103, n. 3, 2003.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.82, p.1-78, 2005.

CUNHA, F.O.; TOREM, M.L.; D'ABREU, J.C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. **Revista Escola de Minas**, v. 60, p. 505-511, 2007.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$** . XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2005.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, v. 57, p.281-287, 2011.

GARDOLINSKI, J.E.; FILHO, H.P.M.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v.26, p. 30-35, 2003.

GEMELLI, E.; CAMARGO, N. H. A.; BRESCANSIN, J.; Evaluation of Paper Industry Wastes in Construction Material Applications. **Materials Research**, v. 4, n. 4, p. 297-304, 2001.

GIANETTO, G. P. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2nd ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouse Gulbenkian, 1988.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. R. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, Vol. 36, n.1, p.131-142, 2013.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

ISLAM, K. N.; BAKAR, M. Z. B. A.; NOORDIN, M. M.; HUSSEIN, M. Z. B.; RAHMAN, N. S. B. A.; ALI, M. E. Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle shells (*Anadara granosa*). **Powder Technology**, v.213, p.188–191, 2011.

KOSANOVIC, C.; SUBOTIC, B., SMIT, I., Thermally induced phase transformations in cationexchanged zeolites 4A, 13X and synthetic mordenite and their amorphous derivatives obtained by mechanochemical treatment. **Thermochimica Acta**, v. 317, p. 25–37, 1998.

LÉBEIS, V. D. L. **Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassas.** Campinas. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. 2003.

LIEW, Y. M., KAMARUDIN, H.; BAKRI, A. M. M. A.; LUQMAN, M.; NIZAR, K.; RUZAIDI, C. M.; Processing and characterization of calcined kaolin cement powder. **Construction and Building Materials**, v. 30, p.794–802, 2012.

LOIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas.** Fortaleza. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, 2006

LOIOLA, A.R.; ANDRADE, J.C.R.A.; SASAKI, J.M; SILVA, L.R.D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 367, p.34–39, 2012.

LUCAS, A., UGUINA, M.A., COVIÁN, I. E RODRÍGUES, L., Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.31: p. 2134-3140, 1992.

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

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral, 35 p., 1995.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C. **Caulim.** Rio de Janeiro: CETEM/ Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, p. 231-262, 2005.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica**, v. 54, p. 345 – 350, 2008.

MAIA, A. A. B.; SALDANHA, E.; ANGÉLICA, R. S.; SOUZA, C. A. G.; NEVES, R.F. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. **Cerâmica**, v. 53, p. 319-324, 2007.

MARKOVI, S.; DONDUR, V.; DIMITRIJEVIC, R. FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline. **Journal of Molecular Structure**, v. 654, p. 223–234, 2003.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; ANGIOLETTO, E.; MELO, A. R.; BERNARDIN, A. M.; ROCHA, M. R.; SILVA, L. Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, p. 345– 349, 2012.

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

MIOTTO, D.M.M.; MACHADO, N.R.C.F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. **Acta Scientiarum**, v. 24, n.6, p.1627-1635, 2002.

MORAES, E.P.; MACHADO, N.R.C.F.; PERGHER, S.B.C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n.1, p.63-69, 2003.

MOTHÉ, L.P. **Avaliação das condições ideais para a produção de metacaulinita através da análise da sua atividade pozolânica**. Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado. Departamento de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2004.

PINHEIRO, R. M. **Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica argilosa**. Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado. Departamento de Pós Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.

REYES, C. A. R.; WILLIAMS, C. D.; ALARCÓN, O. M. C.; **Synthesis of zeolite LTA from thermally treated kaolinite**. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 53, p.30-41, 2010.

RIGO, R.T.; PERGHER, S.B.C.; PETKOWICZ, D.I.; SANTOS, J.H.Z. Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 21-25, 2009.

SÁNCHEZ, R. M. T.; BASALDELLA, E.I.; MARCO, J. F. The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.215, p. 339–344, 199).

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B.; Papel: como se fabrica? **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n.14, 2001.

SANTOS, F. B. F.; BARRERO, F. V.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. Abordagem experimental e numérica aplicada na dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão. **Vetor**, v.17, n.2, p. 5-22, 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1989, v. 1.

SATHUPUNYA, M.; GULARI, E.; WONGHASEMJIT, S. Na-A (LTA) zeolite synthesis directly from alumatrane and silatrane by sol-gel microwave techniques. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1293–1303, 2003.

SILVA, C. F.; YOSHIDA, C. K. C.; MACHADO, N. R. C. F.; MAUGERI FILHO, F.; Efeito do tempo de troca iônica de metais alcalinos na acidez/basicidade de zeólitas. **Acta Scientiarum** v. 2, n.4, p.769-772, 1999.

SILVA, S.P. **Caulim**. Balanço Mineral Brasileiro, 2001.

SILVERSTEIN, R.N.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, 2007, 490p.

SMITH B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared spectroscopy**, CRC press, Boca Raton, 1996.

Structure Commission of the International Zeolite Association (SC-IZA), disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases> acessada em julho 2012.

TANAKA, H.; SAKAI, Y.; HINO, R. Formation of Na-A and Na-X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites. **Materials Research Bulletin**, v. 37, p.1873–1884, 2002.

TARDIO, O. L. H. A questão dos resíduos industriais. CENED – Centro Nacional de Ensino a Distancia. 2008. Disponível em: <http://www.cenedcurso.com.br/a-questao-dos-residuos-industriais.html>. Acessado em 13 de novembro 2012.

TREACY, M.J.; HIGGINS, J.B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4^a ed., p. 379. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2001.

VALTCHEV, V.P.; BOZHILOV, K.N. Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature. **Journal Physical Chemistry B**, v.108, p.15587–15598, 2004.

VIANA, V. C. G.; MOREIRA, J. C.; GIRÃO, J. H. S. G. **Avaliação dos fatores tempo e temperatura para a síntese hidrotérmica da zeólita NaA a partir de metacaulinita**. Universidade Estadual do Ceará, 2^o Encontro Nacional de Tecnologia Química, Salvador - BA, 2009.

WANG, C. F.; LI, J. S.; WANG, L. J.; SUN, X. Y. Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. **Journal of Hazardous Materials** v.155, p. 58–64, 2008.

XIANG, L.; XIANG, Y.; WANG, Z. G.; JIN, Y. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. **Powder Technology**, v. 126, n.2, p.129-133, 2002.

ZHANG, X.; TANG, D.; JIANG G.; Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, 2013.