



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

CAROLINA RESMINI MELO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 4A A PARTIR DE RESÍDUO
PROVENIENTE DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL
BRANCO**

**Florianópolis/SC
2013**

CAROLINA RESMINI MELO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 4A A PARTIR DE RESÍDUO
PROVENIENTE DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL
BRANCO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Coorientador: 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.

Melo, Carolina Resmini

Síntese de zeólita tipo 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco. / Carolina Resmini Melo ; orientador, Nivaldo Cabral Kuhnhen ; co-orientador, Humberto Gracher Riella. - Florianópolis, SC, 2013.

123 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. zeólita. 3. resíduo. 4. caulim. I. Kuhnhen, Nivaldo Cabral . II. Riella, Humberto Gracher. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Carolina Resmini Melo

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO 4A A PARTIR DE RESÍDUO
PROVENIENTE DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL
BRANCO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 16 de dezembro de 2013.

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen – Orientador - UFSC

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella - Coorientador - UFSC

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr.^a Elita F. Urano de Carvalho
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Gilmar Sidnei Erzinher
Universidade da Região de Joinville

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
Universidade Comunitária da Região de Chapecó

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, os professores Nivaldo e Riella, que sempre estiveram dispostos a me passar seus conhecimentos, e que me deram a oportunidade de poder desenvolver este trabalho.

Meu agradecimento em especial ao professor Elidio Angioletto, que também me orientou, sem medir esforços para tal. Muito obrigada por tudo que aprendi com você, pela paciência e amizade ao longo de todo o doutorado, imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e minha irmã, ao incentivo, motivação e principalmente o amor que sempre me deram, apoiando incondicionalmente todas as minhas decisões.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade.

Ao funcionário Edevilson da Silva, da Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC, pelo seu profissionalismo incontestável.

À Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), por ceder seus laboratórios e equipamentos do seu Parque Tecnológico (IPARQUE) para o desenvolvimento de toda a parte experimental. Como também meu agradecimento a todos os funcionários do IPARQUE pela ajuda prestada.

Aos professores da UNESC, Márcio Rocha, Erlon Mendes e Luciano Antunes, que me ajudaram com ideias, análises de resultados e desenvolvimento de trabalhos ligados ao tema.

À professora Carla Margarete Ferreira dos Santos, do Instituto Federal Catarinense de Sombrio, pela ajuda com o método de Rietveld, meu muito obrigada.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que não foram citadas acima, mas que contribuíram com este trabalho de forma direta ou indireta, fica meu sincero agradecimento.

RESUMO

O crescente desenvolvimento industrial vem aumentando consideravelmente a quantidade de resíduos produzidos nos processos de fabricação e, entre esses, pode ser citado o segmento de papel e celulose. Os resíduos deste segmento, quando não dispostos de forma correta no meio ambiente, podem trazer sérios problemas à saúde pública. Além da disposição correta, há uma preocupação crescente com relação ao reaproveitamento destes resíduos para que possam ser reutilizados em outros processos industriais. Quando ocorre a reutilização, diminui de forma considerável a disposição em aterros e, via de regra, economiza energia, matéria prima e minimiza ainda a responsabilidade solidária da empresa geradora destes resíduos com a empresa depositante. Assim, este trabalho tem como foco principal o estudo e definição de uma rota eficaz e viável para a síntese de zeólitas a partir de resíduos provenientes do processo de polpamento de papel branco. Esta alternativa vem no sentido de diminuir os impactos ambientais que este tipo de resíduo gera quando descartado. A alternativa estudada é a utilização do caulim presente nestes resíduos como fonte de metacaulim para a produção de zeólitas. Estas zeólitas têm uma vasta aplicação como trocadores iônicos, catalisadores e peneiras moleculares. Os resultados demonstraram que a rota por meio de reação hidrotermal desenvolvida para a síntese de zeólitas tipo 4A é eficaz. A zeólita sintetizada a partir do resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco foi comparada com uma zeólita comercial padrão, obtendo-se resultados promissores.

Palavras-chave: Resíduo, Caulim, Zeólitas.

ABSTRACT

The growing industrial development has considerably increased the amount of waste produced in industrial processes as in the cellulose and paper segment. The residues of this segment, if not properly disposed in the environment, can cause serious problems to public health. Besides the proper disposal of waste on the environment, there is growing concern about the reuse of this waste so that they can be reused in other industrial processes. When reuse occurs, decreases considerably the disposal in landfills and normally saves energy, raw materials and minimizes the responsibility of the company producer of these residues with the company depositor. This work has as main goal the study and development of a viable and effective route for the synthesis of zeolites from waste from the process pulping of white paper. This alternative comes in order to reduce the environmental impacts that this type of waste generated when discarded. The alternative studied is the use of kaolin present in the waste as a source of metakaolin to produce zeolites. These zeolites have a wide application as ion exchangers, catalysts and molecular sieves. The results demonstrated that the route by hydrothermal reaction developed for the synthesis of type 4A zeolite is effective. The zeolite synthesized from waste from the process pulping of white paper was compared with a standard commercial zeolite and obtained excellent results. Adsorption experiments were performed to verify its efficiency in application as adsorbent of heavy metals from acid mine drainage in removing iron and manganese ions. The synthesized zeolite was extremely efficient in its use as an adsorbent.

Keywords: Waste, Kaolin, Zeolites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Organização lamelar do caulim.....	22
Figura 3.2 - Representação do processo de transformação do caulim em metacaulim, por meio da calcinação.....	24
Figura 3.3 - Unidades estruturais básicas das zeólitas, onde se tem em (a) um tetraedro TO_4 , e em (b) dois tetraedros TO_4 compartilhando um átomo de oxigênio em um vértice comum.....	27
Figura 3.4 - Estruturas secundárias de construção das zeólitas.....	29
Figura 3.5 - Estruturas diferentes das zeólitas conforme o diâmetro dos poros.....	30
Figura 3.6 - Diagrama de fases para síntese de zeólitas.....	35
Figura 3.7 - Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas.....	47
Figura 3.8 - A construção de quatro estruturas de zeólita diferentes a partir de cavidades sodalita.....	44
Figura 3.9 - Estrutura da zeólita A.....	44
Figura 3.10 - Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade β , (b) cavidade α , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm.....	45
Figura 3.11 - Redes de Bravais.....	47
Figura 3.12 - Corte longitudinal de um tubo de raios-X.....	49
Figura 3.13 - Interação dos raios-X e sua reflexão pela estrutura cristalina.....	50
Figura 4.1 - Resíduo do processo de polpamento de papel branco, (a) antes da moagem e (b) após a moagem.....	56
Figura 4.2 - Fluxograma resumido de todas as etapas realizadas para obtenção de Zeólita 4A a partir de resíduo do processo de polpamento de papel branco.....	60
Figura 5.1 - Difração de Raios-X do resíduo do processo de polpamento de papel branco.....	64
Figura 5.2 - Análise Térmica (TGA) do resíduo do processo de polpamento de papel branco.....	65
Figura 5.3 - Análise Térmica (TGA) do resíduo calcinado.....	68
Figura 5.4 - Difração de Raios-X do resíduo do processo de polpamento de papel branco após calcinação.....	69
Figura 5.5 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 1, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.....	71

Figura 5.6 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 2, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.....	71
Figura 5.7 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 3, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.....	72
Figura 5.8 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 4, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.....	72
Figura 5.9 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 5, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L, tempo de reação de 1,0 h....	73
Figura 5.10 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 6, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.....	73
Figura 5.11- Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 7, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.....	74
Figura 5.12 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 8, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.....	74
Figura 5.13 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 9, à temperatura de 85 °C, concentração de NaOH de 3,8 mol/L e tempo de reação de 2,5 h.....	75
Figura 5.14 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 10, à temperatura de 85 °C, concentração de NaOH de 3,8 mol/L, tempo de reação de 2,5 h.....	75
Figura 5.15 – Comparação do efeito da concentração de NaOH nos experimentos 1 e 3.....	77
Figura 5.16 - Comparação do efeito da concentração de NaOH nos experimentos 5 e 7, 2 e 4, 6 e 8.....	78
Figura 5.17 – Comparação do efeito da temperatura nos experimentos 1 e 2.....	79
Figura 5.18 – Comparação do efeito da temperatura nos experimentos 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8.....	80
Figura 5.19 - Comparação do efeito do tempo de reação hidrotermal nos experimentos 1 e 5.....	81
Figura 5.20 - Comparação do efeito do tempo nos experimentos 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8.....	82
Figura 5.21 - Comparação dos difratogramas da zeólita 4A sintetizada a partir do resíduo industrial em questão e da zeólita 4A comercial.....	84

Figura 5.22 – DTA/TG da zeólita 4A sintetizada.....	85
Figura 5.23 – DTA/TG da zeólita 4A comercial.....	86
Figura 5.24 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita 4A sintetizada....	87
Figura 5.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita 4A comercial.....	87
Figura 5.26 - FTIR da zeólita 4A sintetizada e da zeólita 4A comercial.....	88
Figura 5.27 – Gráfico da distribuição granulométrica da zeólita 4A sintetizada.....	89
Figura 5.28 - DRX da zeólita 4A sintetizada, com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos e DRX do Card 24901 tomado como referência.....	91
Figura 5.29 - DRX da zeólita 4A sintetizada, com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos e DRX do Card 40113 de calcita.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Principais Zeólitas Naturais.....	33
Tabela 3.2 - Componentes usados na síntese de zeólitas.....	40
Tabela 3.3 - Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas possíveis.....	46
Tabela 4.1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental.....	58
Tabela 4.2 - Valores dos parâmetros utilizados nos ensaios de síntese de zeólita 4A.....	59
Tabela 5.1 - Análise Química do resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco.....	63
Tabela 5.2 – Constituintes do resíduo do processo de polpamento de papel branco.....	66
Tabela 5.3 - Análise Química do resíduo do processo de polpamento de papel branco após calcinação.....	67
Tabela 5.4 - Análise Química do resíduo do processo de polpamento de papel branco após purificação com $HCl_{(aq)}$	70
Tabela 5.5 - Números dos cards e fórmulas moleculares das fases presentes no experimento 1.....	76
Tabela 5.6 - Análise química da zeólita sintetizada a partir do resíduo e da zeólita comercial.....	83
Tabela 5.7 - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina de zeólita 4A presente nas amostras de zeólita 4A sintetizada.....	89
Tabela 5.8 - Parâmetros de célula refinados e percentual relativo da fase cristalina.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
d - Distância interplanar (nm)
DRX - Difração de Raios-X
DTA – Análise Térmica Diferencial
EUA - Estados Unidos da América
FRX - Fluorescência de Raios-X
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GSAS - General Structure Analysis System
ICDD - International Center for Diffraction Data
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
IPARQUE - Parque Científico e Tecnológico
JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards
LTA - Linde Tipo A
MAPOs - Aluminofosfatos metálicos
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
n - Ordem de difração
pH - Potencial Hidrogeniônico
 R_{wp} - Padrão ponderado (%)
SAPOs – Silicoaluminofosfatos
SBU's - Unidades Fundamentais de Construção
SOD – Sodalita
TGA - Análise Termogravimétrica
UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC - Universidade do Extremo Sul Catarinense
 λ - Comprimento de onda (nm)
 θ - Ângulo de incidência dos raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 RESÍDUO PROVENIENTE DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL BRANCO	21
3.1.1 <i>Caulim</i>	22
3.1.2 <i>Carbonato de cálcio</i>	24
3.1.3 <i>Celulose</i>	25
3.2 ZEÓLITAS	25
3.2.1 <i>Histórico</i>	25
3.2.2 <i>Estruturas</i>	27
3.2.3 <i>Classificação</i>	30
3.2.4 <i>Propriedades</i>	36
3.2.5 <i>Principais aplicações</i>	37
3.2.6 <i>Síntese de zeólitas</i>	39
3.3 ZEÓLITAS TIPO A	42
3.4 CRISTALINIDADE DE MATERIAIS	45
3.4.1 <i>Redes de Bravais</i>	46
3.4.2 <i>Difração de raios-X</i>	47
3.4.3 <i>Método de Rietveld</i>	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 MATERIAIS	55
4.1.1 <i>Resíduo do processo de polpamento de papel branco</i>	55
4.1.2 <i>Reagentes</i>	55
4.2 METODOLOGIA	55
4.2.1 <i>Preparo do resíduo</i>	55
4.2.2 <i>Síntese da Zeólita 4A</i>	56
4.2.2.1 <i>Calcinação do resíduo</i>	56
4.2.2.2 <i>Purificação do resíduo calcinado</i>	57
4.2.2.3 <i>Reação hidrotermal para síntese de zeólita tipo 4A</i>	57
4.2.2.4 <i>Técnicas utilizadas na caracterização do resíduo, do metacaulim e da zeólita sintetizada</i>	61
4.2.3 <i>Estudo da cristalinidade da zeólita 4A sintetizada</i>	62

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
5.1 ANÁLISE DO RESÍDUO UTILIZADO COMO MATÉRIA-PRIMA	63
5.2 ANÁLISE DO RESÍDUO CALCINADO	66
5.3 PURIFICAÇÃO DO RESÍDUO CALCINADO	69
5.4 ANÁLISE DA ZEÓLITA SINTETIZADA.....	70
5.4.1 Refinamento das Estruturas Cristalinas Através do Método de Rietveld	89
6 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	95
7 CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS.....	99
APÊNDICE A – TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS	111
APÊNDICE B - TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	113
APÊNDICE C - RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	115
APÊNDICE D – PATENTES.....	117

1 INTRODUÇÃO

A questão ambiental é um dos temas mais discutidos atualmente pela sociedade em geral. A procura por soluções alternativas para utilização dos resíduos, sem precisar descartá-los no meio ambiente, seria uma solução para os grandes impactos ambientais que os mesmos causam, bem como uma opção que agregaria valor aos resíduos.

A existência de espaços disponíveis para a construção de aterros dentro de um raio economicamente viável para as empresas está fortemente pressionada por exigências oriundas de órgãos que visam à preservação do meio ambiente. Em consequência o custo de construção torna-se elevado, fazendo com que a disposição de resíduos seja um motivo de preocupação cada vez maior para as empresas. Portanto, a redução das quantidades de resíduos descartados passa a ser não mais uma solução apenas para a geração de resíduos, mas também uma etapa de um processo de reciclagem. Neste sentido, o desenvolvimento de alternativas tecnológicas dirigidas ao reaproveitamento de determinados resíduos pode resultar em aplicações de grande interesse econômico às indústrias dos mais diversificados segmentos.

Um dos segmentos industriais que é responsável por uma parcela considerável de resíduos produzidos são as indústrias de papel e celulose. Desde 2011, o Brasil está em quarto lugar entre os produtores mundiais de celulose, com 13,9 milhões de toneladas produzidas, e está em 9º lugar entre os principais fabricantes de papel do mundo, com a marca de 10,2 milhões de toneladas (BRACELPA, 2012). Assim, este setor contribui significativamente para a ocorrência de impactos ambientais de grandes dimensões, pela quantidade em massa e volume dos resíduos gerados e descartados.

A indústria de Papel e Celulose do Estado de Santa Catarina tem especial destaque no cenário nacional, possui a segunda maior área reflorestada do país, com árvores tipo *Pinus Elliottii*, sendo o total de florestas plantadas no Estado de 143 mil ha; dos quais 125 mil ha é do tipo *Pinus*; e o restante predominantemente Eucalipto (BRACELPA, 2011). As indústrias de papel e celulose catarinense estão distribuídas principalmente nas microrregiões da área central e oeste do Estado de Santa Catarina.

Com a crescente produção de papel e busca na melhoria da qualidade dos produtos, este setor vem gerando diariamente grandes quantidades de resíduos que se tornaram uma preocupação ambiental e econômica (PINHEIRO et al., 2007). Diante deste quadro, várias alternativas de reaproveitamento integral ou parcial destes resíduos

veem sendo estudadas visando à redução do impacto causado por eles. Uma das alternativas estudadas é a utilização do caulim presente nestes resíduos como fonte de metacaulim para a produção de zeólitas. Assim, além de diminuir o impacto ambiental que este resíduo causa ao meio ambiente, quando descartado de forma imprópria, agrega-se valor econômico a este resíduo por meio da produção de zeólitas. Estes materiais possuem diversas aplicações industriais, inclusive aplicações na própria área de gestão ambiental, em processos de recuperação ambiental.

O caulim presente nos resíduos das empresas de celulose é uma excelente matéria-prima de partida para a síntese de zeólitas, pois ele é fonte de silício e alumínio.

As zeólitas possuem uma vasta gama de aplicações, dentre elas seu uso como peneiras moleculares (adsorção seletiva), adsorção de gases, trocadores iônicos e catalisadores. Sua utilização não se restringe à indústria química, é aplicada também na área da medicina como aditivo de fabricação de materiais odontológicos como também no meio ambiente, para recuperação de áreas ambientais contaminadas.

Diante de uma quantidade significativa de resíduos gerados por processos em empresas de celulose, e a possibilidade de obtenção de zeólitas utilizando como material de partida o caulim presente nesses resíduos, é de interesse tecnológico, ambiental e financeiro o desenvolvimento de uma metodologia viável para obtenção de zeólitas a partir deste tipo de resíduo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma rota eficaz e viável para a síntese de zeólitas tipo 4A a partir de resíduos provenientes do processo de polpamento de papel branco.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Além do objetivo principal, destacam-se como objetivos específicos:

- Caracterizar química e fisicamente o resíduo;
- Determinar a melhor temperatura da etapa de calcinação do resíduo;
- Desenvolver uma metodologia para separação do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente no resíduo calcinado;
- Determinar os melhores parâmetros da reação hidrotérmica para síntese de zeólitas 4A a partir do resíduo;
- Caracterizar a zeólita sintetizada e comparar com uma zeólita comercial;
- Determinar a cristalinidade da zeólita sintetizada por refinamento da amostra utilizando para tal o Método de Rietveld.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUO PROVENIENTE DO PROCESSO DE POLPAMENTO DE PAPEL BRANCO

As empresas brasileiras produtoras de papel e celulose estão tendo um destaque mundial com relação aos volumes de suas produções. A média anual de crescimento desde 1970 até 2012 está na faixa de 7,1 % para a celulose e de 5,4 % para o papel. Comparando-se a produção de celulose no mês de abril de 2012 com o mês de abril de 2013, tem-se um aumento de 5,2 %; e para o papel de 5,0 %. Além disso, registrou aumento de 11 % no consumo *per capita* de papel, que passou de 44 kg/habitante (2009) para 49 kg/habitante (2010) (BRACELPA, 2010). Estes indicadores positivos são os sinais de que o setor em questão tende a crescer significativamente nos próximos anos. Concomitante a este crescimento industrial, o crescimento da quantidade de resíduos gerados é inevitável.

O desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento e a industrialização de resíduos sólidos industriais é uma tendência capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas, diminuindo o custo do setor industrial, além de minimizar o passivo ambiental. A obtenção de zeólitas utilizando resíduos de processos industriais é uma possibilidade já comprovada (MELO; ANGIOLETTO; RIELLA, 2010).

Empresas que fabricam papel higiênico, papel toalha e guardanapo lidam com um constante problema acerca do reaproveitamento dos resíduos resultantes do tratamento de suas matérias-primas. Estas indústrias utilizam como matérias-primas aparas de papel, por ser um meio mais econômico que proporciona maior lucratividade. Este processo de polpamento de papel branco gera uma quantia enorme de resíduos. Surge dessa forma a necessidade de destinar esse resíduo tentando aproveitá-lo e reprocessá-lo diminuindo o seu desperdício e procurando agregar valor a este subproduto.

O subproduto, resultante do processo de polpamento de papel branco, está classificado com base na NBR 10.004, como sendo da CLASSE IIA. Segundo o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, os resíduos sólidos de estações de tratamento de efluentes contendo substâncias não tóxicas, podem ser classificados com o Código de Identificação A 021. Os constituintes majoritários deste resíduo, após sua secagem (retirada da água em excesso), são caulim, carbonato de cálcio e celulose.

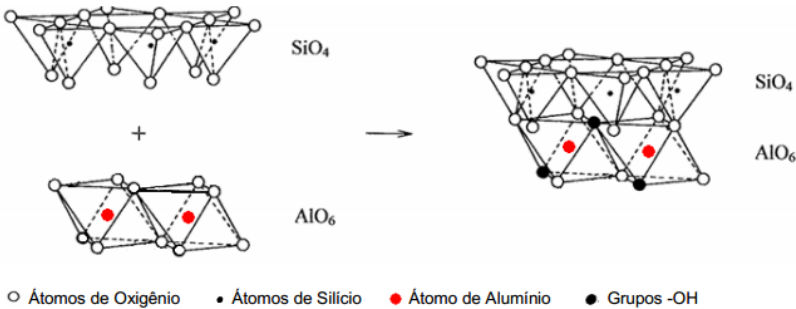
3.1.1 Caulim

Por suas propriedades físicas e químicas, o caulim apresenta um vasto campo de utilização e pode ser considerado como um dos mais sofisticados minerais industriais (WATSON, 1982). Os termos “*Kaolin*” e “*Kaolinita*” tiveram origem na localidade conhecida como “*kau-ling*” (significando colina alta), na província de Jiangxi, hoje República Popular da China (BRISTOW, 1987).

O caulim é uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro e cor branca. Os caulins são aluminossilicatos hidratados, cristalinos, cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 46,54 % de SiO_2 , 39,50 % de Al_2O_3 e 13,96 % de H_2O (FALCÃO; PAIVA, 2005). Dentre os grupos de argilominerais e seus constituintes, encontra-se o da caulinita, que inclui: caulinita, halloysita – $4\text{H}_2\text{O}$, halloysita – $2\text{H}_2\text{O}$ ou meta-halloysita; alofano; nacrita e diquita (SANTOS; SANTOS, 1959).

A estrutura do caulim consiste de uma folha tetraédrica de sílica e de uma folha octaédrica de alumínio combinados para formar a estrutura unitária em camadas (lamelas), dispostas umas sobre as outras (HU; LIU, 2003). A Figura 3.1 apresenta a organização lamelar do caulim.

Figura 3.1 - Organização lamelar do caulim.



Fonte: Gomes (1996).

A caulinita é um dos argilominerais mais frequentemente encontrados na natureza. A estrutura química da caulinita é formada pelo empilhamento regular 1:1 de lâminas de tetraedros de SiO_4 intercaladas com lâminas de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ também chamada folha de gibsita, ligadas entre si por pontes de hidrogênio entre os

átomos O^{2-} e grupos OH^- e planos justapostos, resultando numa estrutura fortemente polar (CUNHA; TOREM; D'ABREU, 2007). Forma-se, preferencialmente, em ambientes de altas concentrações de cálcio, pH entre 5 e 7, e meio rico em Si^{4+} e Al^{3+} ou, ainda, pela lixiviação e oxidação de rochas ricas em Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , bem como a partir de minerais do grupo da montmorilonita (SOUZA et al., 2005).

Entre as propriedades físicas do caulim, são citadas na literatura: (i) desfloculação, é o ponto no qual o caulim (na forma de uma barbotina) mais se aproxima de sua viscosidade mínima; (ii) tixotropia, é o fenômeno de transformação sol-gel isoterma reversível, ou seja, quanto mais afastada de sua viscosidade mínima está o caulim (na forma de barbotina), maior é a tendência de aumentar sua viscosidade com o tempo, podendo em certos usos, atingir a forma de gel; no entanto, pela agitação volta ao estado físico inicial; (iii) sua granulometria é mais grosseira que as dos demais tipos de argila (menos que 0,2 microns); (iv) densidade real de 2,6 g/cm³; (v) ponto de fusão de 1650 a 1775 °C e (vi) resistência mecânica baixa em relação às outras argilas (SILVA, 2001).

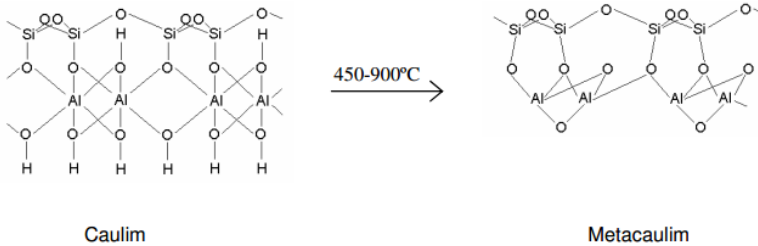
Sendo o caulim um bem mineral extremamente versátil, apresenta um vasto campo de aplicações industriais, em função de suas características tecnológicas: (i) é quimicamente inerte; (ii) é branco; (iii) tem capacidade de cobertura quando usado como pigmento e reforçador para as aplicações de carga; (iv) possui baixa condutividade térmica e elétrica; (v) é macio e não abrasivo; (vi) é competitivo do ponto de vista econômico com os materiais alternativos (AMPIAM, 1979).

As especificações dos caulins dependem do uso a que se destinam. Na indústria de papel, por exemplo, são requeridas especificações rígidas quanto à granulometria, alvura e viscosidade. Para a indústria de cimento as especificações são menos rígidas, sendo a composição química o bem mais importante. Para as aplicações em cerâmica são requeridas plasticidade, cor, ponto de vitrificação, retração linear e resistência mecânica à deformação (MURRAY, 1980).

Na calcinação do caulim a temperaturas próximas a 560 °C ocorre desidroxilação com a perda dos grupos hidroxilas, OH^- , de sua estrutura cristalina formando o metacaulim amorfo. A aproximadamente 980 °C ocorre a decomposição do metacaulim em quatro fases distintas: (i) espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), (ii) mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada); (iii) fase silico-aluminosa (amorfa) e (iv) SiO_2 amorfo (CHAKRAVORTY; GHOSH, 1991).

A Figura 3.2 apresenta o esquema do processo de metacaulinização.

Figura 3.2 - Representação do processo de transformação do caulim em metacaulim, por meio da calcinação.



Fonte: Breck (1974).

A literatura reporta vários trabalhos que têm como material de partida o caulim ou o metacaulim como fonte de sílica para a síntese de zeólitas. Tais como o trabalho de Wan et al. (2010) que utilizou caulim para síntese de um novo tipo de zeólita beta; Loiola et al. (2012) utilizou caulim para sintetizar zeólita 4A por meio de reação hidrotermal convencional assim como Liu et al. (2013) que partiu de metacaulim para a síntese do mesmo tipo de zeólita; Mackinnon, Millar e Stolz (2012) sintetizaram zeólita N a partir de caulim e Shams e Ahi (2013) sintetizaram zeólita 5A a partir de caulim.

3.1.2 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) na natureza é encontrado em três morfologias: calcita romboédrica, aragonita, na forma de agulha, e vaterita esférica, sendo que a calcita é a forma mais estável do CaCO_3 (XIANG et al., 2002).

Possui uma densidade entre 2,70 a 2,72 g/cm^3 e pH entre 9 e 10. O carbonato de cálcio moído possui cor branca, tendo um tamanho de partícula médio de 20 μm , sendo que um processo de moagem a úmido pode reduzir o tamanho de partícula para faixas de 0,8 μm . As propriedades físicas destes compósitos dependem mais da distribuição do tamanho de partícula da carga do que de seu tratamento superficial. Em contraste, as propriedades reológicas são mais dependentes do

tratamento superficial do que da distribuição do tamanho de partícula (WIEBECK; HARADA, 2005).

Suas aplicações industriais são as mais variadas possíveis, tais como carga para polímeros, papel, tintas, na área da saúde para desenvolvimento de novos remédios, dentre outros.

3.1.3 Celulose

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um polissacarídeo de cadeia longa, composto por um único monômero, carboidratado.

A celulose é a base para a fabricação de papel. Ela é extraída das árvores, as indústrias também a utilizam para a fabricação de certos tipos de plásticos, vernizes, filmes, seda artificial e diversos produtos químicos.

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas de pinus e de eucalipto, responsáveis por mais de 98 % do volume produzido. A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas, não-madeiras, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (BRACELPA, 2012).

3.2 ZEÓLITAS

3.2.1 Histórico

As zeólitas foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (fervor) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a sua característica peculiar de liberar bolhas ao serem imersas em água (GIANETTO, 2000).

Desde 1860 já havia estudos com relação às diversas propriedades que elas desempenham, e suas aplicações. Mas foi a partir de meados dos anos 30 que se iniciou um trabalho pioneiro que abordava a síntese de zeólitas e seu emprego como adsorvente.

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170 °C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (LUZ, 1995).

Em 1909 Grandjean (2010) observou que chabazita desidratada tinha o poder de adsorver amoníaco, ar, hidrogênio e outras moléculas. Somente em 1925 a propriedade de adsorção e o termo “peneira

molecular” – referente à inserção de pequenas moléculas e exclusão das maiores – foram atribuídos a esta zeólita (chabazita). Esta descoberta foi realizada por Weigel e Steinholf. Eles observaram que os cristais de chabazita desidratados rapidamente adsorviam água, álcool metílico, álcool etílico, acetona e ácido fórmico, mas essencialmente excluía éter e benzeno (BRAGA e MORGAN 2007).

Da descoberta de Cronstedt em 1756 até o início de 1930, ocorreram significativos avanços na história das zeólitas que incluem a descrição de novas espécies; a descoberta de suas propriedades, tais como desidratação reversível, troca iônica, sorção de gases e líquidos orgânicos, e o efeito de peneira molecular; e a resolução da estrutura cristalina de algumas zeólitas, como a analcima e a natrolita (HIGGINS, 1994). Em 1927, Leonard descreveu o primeiro uso de difração de raios-X para identificação da síntese destes materiais (LEONARD, 1927).

No início dos anos 50, foram descobertas algumas das zeólitas de maior importância comercial: A, X e Y, por Robert M. Milton, Donald W. Breck e por colaboradores. Em 1954, a Union Carbide começou a comercializar zeólitas sintéticas para secagem de gases refrigerantes e gás natural.

Em 1955, T.B. Reed e D.W. Breck relataram com maiores detalhes a estrutura da zeólita tipo A (REED; BRECK, 1956).

Em 1962, a Mobil Oil Corporation introduziu a síntese de faujasitas (zeólitas X e Y) em escala industrial no craqueamento catalítico em leito fluidizado de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. A Mobil também registrou a síntese de zeólitas ricas em silício, como a ZSM-5, usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura.

Em 1974, Henkel introduziu a zeólita A nos detergentes, para permitir sua utilização com águas duras, em substituição aos fosfatos até então usados e nocivos ao meio ambiente. Ao longo da década de 70, a zeólita Y passou a dominar o mercado de catalisadores de craqueamento e vários outros processos comerciais, tais como alquilação, isomerização e aromatização, foram desenvolvidos baseados em zeólitas.

A partir dos anos 80, estudos visando à síntese de uma nova geração de peneiras moleculares tiveram grande impulso, tais como os silicoaluminofosfatos (SAPOs), os aluminofosfatos metálicos (MAPOs) e a família das peneiras moleculares MCM. Esses materiais e seus derivados mostraram-se catalisadores ativos e altamente seletivos nos processos de química fina (NAGY et al., 1998).

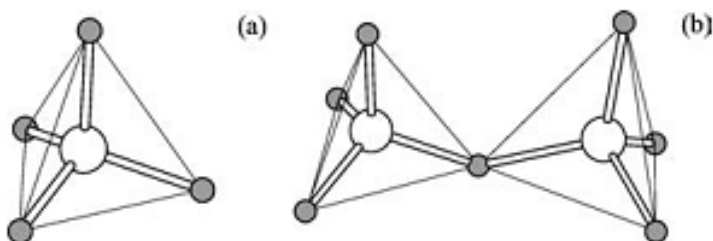
A primeira descrição do mecanismo de síntese de zeólitas foi reportada por Edith M. Flanigen e D. W. Breck no Encontro Nacional de Química Inorgânica da American Chemical Society realizado em 1960. No artigo intitulado “Crystalline Zeolites, V. Growth of Zeolite Crystals from Gels”, os autores elucidavam a formação do gel aluminossilicato, e as etapas de nucleação e crescimento dos cristais zeolíticos (CUNDY; COX, 2003).

Atualmente, muitos estudos estão sendo desenvolvidos para testar o uso e o potencial de diferentes zeólitas. Assim como estudos e pesquisas no campo do desenvolvimento de novas metodologias para síntese de zeólitas a partir de diferentes matérias-primas de partida.

3.2.2 Estruturas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos, estruturados em redes tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 , que normalmente são de SiO_4 ou AlO_4 unidos nos vértices através de átomos de oxigênio. Em alguns casos outros átomos podem estar envolvidos nas estruturas TO_4 , tais como o B, Ga, Be, etc. (XU et al., 2007). A Figura 3.3 apresenta a unidade estrutural básica para as zeólitas, também conhecida como unidade primária de construção destes materiais, onde mostra o tetraedro TO_4 (Figura 3.3 (a)) e dois tetraedros TO_4 compartilhando um átomo de oxigênio em um vértice comum (Figura 3.3 (b)).

Figura 3.3 - Unidades estruturais básicas das zeólitas, onde se tem em (a) um tetraedro TO_4 , e em (b) dois tetraedros TO_4 compartilhando um átomo de oxigênio em um vértice comum.

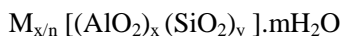


Fonte: Xu et al. (2007).

O arranjo estrutural das zeólitas apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como,

por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O (FALCÃO; PAIVA, 2005). Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa.

As zeólitas de aluminossilicatos (construídos a partir de tetraedros de SiO_4 e AlO_4) possuem uma estrutura aniônica, cuja a carga negativa é compensada por cátions presentes fora da estrutura da zeólita (XU et al., 2007). A fórmula empírica de uma zeólita de aluminossilicato pode ser expressa como:

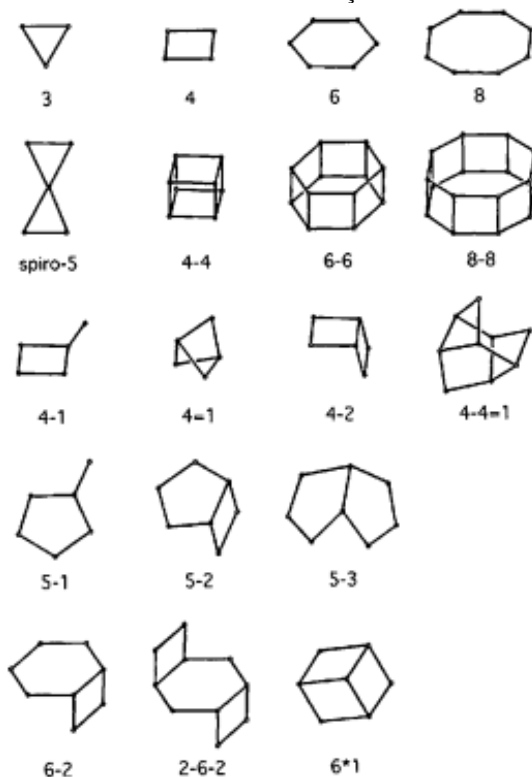


Onde o cátion **M** de valência **n** neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato. Somando-se **x** e **y**, tem-se o número de tetraedros por célula unitária. E **m** é a quantidade, em mol, de moléculas de água presente nas cavidades da zeólita.

Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura das zeólitas. Estas cargas são neutralizadas por cátions de compensação passíveis de troca. As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (AFONSO et al., 2004).

As redes tridimensionais formadas pelas unidades primárias de construção das zeólitas (TO_4) levam a formação de unidades mais complexas, conhecidas como unidades secundárias de construção, tendo-se a formação de anéis simples ou duplos de quatro, seis ou oito tetraedros (S4R, D4R, S6R, D6R, S8R, D8R), como podem ser observadas na Figura 3.4. São listadas aproximadamente 133 formas estruturais para as zeólitas (BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001).

Figura 3.4 - Estruturas secundárias de construção das zeólitas.



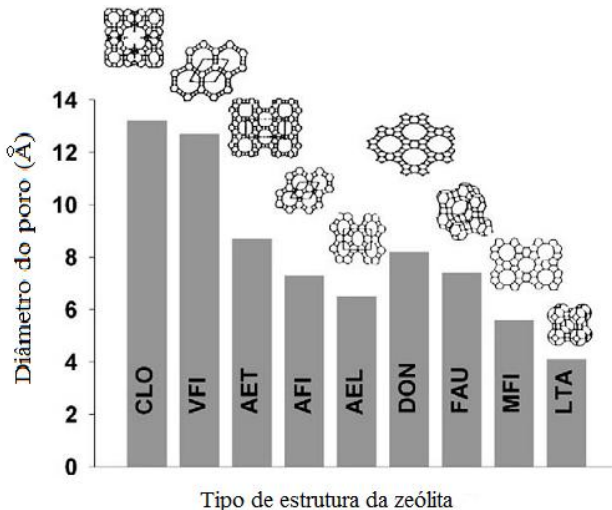
Fonte: Xu et al. (2007).

O conceito de unidades secundárias de construção foi introduzido por Meier e Smith. São ao todo 18 tipos destas unidades secundárias (XU et al., 2007).

Estas estruturas das zeólitas permitem a transferência de matéria entre os espaços inter cristalinos. No entanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita (RABO, 1976). Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço inter cristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (QUEROL et al., 2002). As zeólitas são classificadas de acordo com o tamanho de suas cavidades em zeólitas de cavidade extragrande ($> 9\text{\AA}$), zeólitas de cavidade grande ($6\text{\AA} < x < 9\text{\AA}$), de cavidade média ($5\text{\AA} < x < 6\text{\AA}$) e de cavidade pequena ($3\text{\AA} < x < 5\text{\AA}$), dependendo do acesso ao interior dos mesmos que ocorre por anéis de

18, 12, 10 ou 8 átomos de oxigênio, respectivamente (GIANETTO, 2000). A Figura 3.5 apresenta várias estruturas de zeólitas possíveis de serem formadas a partir de diferentes diâmetros dos poros. As diferentes estruturas são simbolizadas por três letras maiúsculas, que se baseiam na estrutura geométrica da zeólita.

Figura 3.5 - Estruturas diferentes das zeólitas conforme o diâmetro dos poros.



Fonte: Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

Cabe ressaltar que a uniformidade no tamanho e na forma dos anéis de oxigênio das zeólitas contrasta, por sua vez, com a relativa variedade de tamanho dos poros de outros materiais adsorventes como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado (SHINZATO, 2007).

Também é usual se referir às zeólitas em função do seu teor de silício e alumínio na rede, em bases atômicas, Si/Al, ou como razão molar dos seus óxidos, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Quanto à proporção Si/Al na estrutura, utiliza-se os termos: baixa (1 – 1,5), média (1,6 – 8) e alta sílica (acima de 8). As zeólitas naturais geralmente são de baixa sílica, havendo em algumas ocorrências de sílica intermediária (MEIER, 2007). As zeólitas de alta sílica são obtidas sinteticamente.

3.2.3 Classificação

A classificação das zeólitas é realizada de forma diferente pelos autores, normalmente levando em consideração a especialidade do mesmo. De acordo com Shinzato (2007), elas seguem as seguintes metodologias:

“Existem várias classificações de zeólitas e muitas são, na realidade, derivadas de outras – por exemplo, ARMBRUSTER & GUNTER (2001) apresentam em seu trabalho uma classificação que se baseia na de GOTTARDI & GALLI (1985) que, por sua vez, já é uma modificação da classificação de BRECK (1974).

A classificação de BRECK (1974) é definida em termos de unidades fundamentais de construção secundárias (*SBU's*). As *SBU's* correspondem a estruturas geradas pelas ligações dos tetraedros (unidades primárias) como anéis, cadeias, folhas e estruturas tridimensionais; são classificadas em 7 grupos:

- *Grupo 1 (S4R* - anel simples de 4 tetraedros): analcima, harmotome, phillipsita, gismondina, laumontita, paulingita, yugawaralita, (P).
- *Grupo 2 (S6R* - anel simples de 6 tetraedros): erionita, offretita, levyna, sodalita hidratada.
- *Grupo 3 (D4R*– anel duplo de 4 tetraedros):A, N-A, ZK-4.
- *Grupo 4 (D6R* - anel duplo de 6 tetraedros): faujasita, cabazita, gmelinita, (X, Y, ZK-5, L).
- *Grupo 5 (T5O10)*: natrolita, escolecita, mesolita, thomsonita, gonnardita, edingtonita.
- *Grupo 6 (T8O16)*: mordenita, dachiardita, ferrierita, epistilbita, bikitaíta.
- *Grupo 7 (T10O20)*: heulandita, clinoptilolita, estilbita, brewsterita.

Uma classificação similar à de BRECK (1974), adotada por GOTTARDI & GALLI (1985) subdivide a família de zeólitas em:

- *Zeólitas fibrosas* (ex: natrolita, escolecita, thomsonita, edingtonita, gonnardita).
- *Zeólitas com anel de conexão simples de 4 tetraedros* (ex: analcima, wairakita, laumontita, viseíta).
- *Zeólitas com anel de conexão dupla de 4 tetraedros* (ex: gismondina, phillipsita, garronita, amicitá).

- *Zeólitas com anel (simples e duplo) de 6 tetraedros* (ex: gmelinita, cabazita, erionita, faujasita, levinita).

- *Zeólitas do grupo da mordenita* (ex: mordenita, dachiardita, ferrierita).

- *Zeólitas do grupo da heulandita* (ex: heulandita, clinoptilolita, estilbita, barrerita).

Há ainda a classificação que se baseia na configuração geométrica da estrutura cristalina da zeólita, identificada por um código de três letras, por exemplo: CHA (chabazita, willhendersonita), ERI (erionita), FAU (faujasita), HEU (clinoptilolita, heulandita), MOR (mordenita) etc. (BAERLOCHER et al. 2001).

Além das classificações listadas acima referentes à sua estrutura, há uma divisão referente à sua origem: zeólitas naturais e zeólitas sintéticas.

As primeiras zeólitas naturais foram descobertas a mais de 200 anos. As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas (LUZ, 1995).

Com a exploração geológica e o estudo sobre minerais, cada vez mais se tem descoberto zeólitas naturais. Até agora, mais de 40 tipos de zeólitas naturais foram encontrados, mas menos do que 30 delas tiveram suas estruturas bem definidas (XU et al., 2007).

A ocorrência das zeólitas naturais pode ser classificada em quatro mecanismos básicos: hidrotermal, diagenética (por alteração de componentes de um sedimento), magmática (por erupção vulcânica) e geodos e vesículas em rochas (principalmente em basalto) (GOTTARDI, 1989).

A produção mundial de zeólitas naturais está estimada entre 2,5 e 3 milhões de toneladas anuais, sendo os principais produtores: China (1,75 a 2,25 Mt), República da Coreia (175000 t), Japão (140000 a 160000 t), Estados Unidos da América (65000 t), Cuba (35000 a 45000 t), Hungria (30000 t), Turquia (35000 t), Eslováquia (25000 t), Nova Zelândia (18000 a 22000 t), Bulgária (15000 t), África do Sul (15000 t), Austrália (10000 a 12000 t), Geórgia (5000 a 7000 t) e Canadá, Grécia,

Itália e Comunidade dos Estados Independentes com 3000 a 5000 t cada (VIRTA, 2006).

Atualmente, as zeólitas naturais são amplamente utilizadas nos campos de secagem e de separação de gases e líquidos, abrandamento da água dura, tratamento de águas residuais e melhoramento de solos. Algumas zeólitas naturais bem selecionadas ou modificadas também são usadas como catalisadores ou suportes de catalisadores nas indústrias (XU et al., 2007). São também utilizadas como aditivos pozolânicos de materiais de construção; como leitos empacotados para filtração mecânica de águas, licores, azeites e outros líquidos, retendo partículas em suspensão e microrganismos; como matéria-prima para a indústria cerâmica e de vidro que demandam grandes volumes de silicato (GIANETTO, 2000). Porém, elas apresentam limitações: (i) quase sempre contém fases impuras indesejáveis; (ii) sua composição química varia de um depósito para outro e até de uma camada para outra no mesmo depósito; e (iii) a natureza não otimizou suas propriedades para aplicações catalíticas (HIGGINS, 1994).

A Tabela 3.1 apresenta as fórmulas químicas das zeólitas naturais mais comuns.

Tabela 3.1 - Principais Zeólitas Naturais.

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})2\text{-}3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})1\text{-}2(\text{Al}, \text{Si})8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)2\text{A}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2\text{-}3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Fleischer e Mandarino (1991).

Devido ao fato das zeólitas naturais não poderem satisfazer as enormes exigências das indústrias, torna-se uma necessidade urgente de

usar zeólitas sintetizadas. A síntese de zeólitas foi realizada pela primeira vez no final do século 19 através da imitação das condições geotérmicas para a formação de zeólitas naturais, ou seja, reações hidrotermais a alta temperatura. Até o final da década de 1940, uma série de cientistas começou a realizar pesquisas para sua síntese (XU et al., 2007).

Grandes quantidades de zeólitas naturais foram encontradas mais tarde em rochas sedimentares. Uma vez que estes depósitos geralmente estão localizados perto da superfície da terra, concluiu-se que as zeólitas foram produzidas a temperaturas e pressões que não eram muito elevadas. Portanto, os pesquisadores tentaram sintetizar zeólitas utilizando técnicas de síntese hidrotérmica a temperaturas de cerca de 25 -150 °C (geralmente 100 °C). Na década de 1940, as zeólitas de baixa sílica foram sintetizadas pela primeira vez. A aplicação de técnicas de baixa temperatura facilitou a grande produção industrial das zeólitas. No final de 1954, zeólitas A e X começaram a ser produzidas industrialmente. Depois disso, uma série de empresas nos Estados Unidos imitou a formação de zeólitas naturais e produziu uma série de zeólitas sintetizadas com uma razão Si/Al intermediário (Si/Al = 2-5), incluindo NaY, mordenite, zeólita L, erionite, chabazite, clinoptilolite, etc (XU et al., 2007).

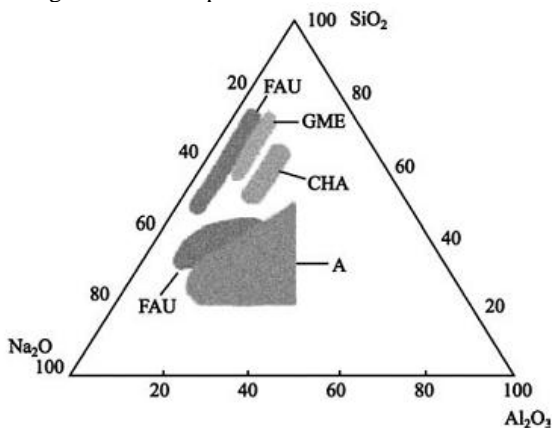
As zeólitas sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados como, por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, cinzas provenientes dos mais diferentes materiais, etc. Muitos são os trabalhos e pesquisas que visam utilizar diferentes materiais para sua síntese, tais como o trabalho de Querol et al. (2002) que utilizou cinzas volantes de carvão, Purnomo, Salim e Hinode (2012) utilizaram resíduos sólidos da indústria de cana-de-açúcar, Thuadaj e Nuntiya (2012) utilizaram cinza da casca de arroz, dentre outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes.

Existe basicamente um único processo comercial de fabricação de zeólitas, qual seja: o processo hidrotérmico, que é semelhante a um dos processos naturais de formação de zeólitas. O processo hidrogel e a conversão de materiais sólidos naturais e/ou resíduos são variantes do mesmo processo hidrotérmico. Enquanto o primeiro utiliza soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis), o segundo usa como fontes de Si e Al aluminossilicatos amorfos sólidos (caulim, cinzas de combustão, etc.) (LUZ, 1995).

Na busca de novos catalisadores, para utilização industrial, mais de 150 estruturas sintéticas têm sido desenvolvidas. A zeólita natural não tem o sucesso comercial da sintética. Estas últimas tem preferência porque são monominerálicas, apresentam um único tipo de cátion com capacidade de troca prevista, têm poucas impurezas, e apresentam canais e cavidades com dimensões pré-estabelecidas (HOLMES, 1997).

Em 1974 publicou-se um diagrama de fases para síntese de zeólitas, de maneira convencional, por meio de reação hidrotérmica (BRECK, 1974). A Figura 3.6 apresenta este diagrama de fases. Os componentes deste diagrama de fases são SiO_2 , Na_2O e Al_2O_3 . Pode-se perceber que dependendo das quantidades de cada componente na mistura reacional, obtêm-se fases diferentes de zeólitas.

Figura 3.6 - Diagrama de fases para síntese de zeólitas.



Fonte: Breck (1974).

Apesar da reconhecida importância econômica das zeólitas naturais, apenas recentemente o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração. Além disso, o Brasil ainda não tem tradição na área de comercialização desses minerais de diversificada aplicação industrial. O mercado interno é abastecido, na sua totalidade, por produtos zeolíticos importados. Ainda há muito que se pesquisar sobre o potencial zeolítico no Brasil. Tanto sob o ponto de vista geológico como o de processamento e aplicação (MONTE; RESENDE, 2005).

3.2.4 Propriedades

As propriedades das zeólitas são principalmente dependentes de sua estrutura, por esta razão é absolutamente necessário caracterizá-las, assim como as possíveis mudanças estruturais durante a síntese e uso das mesmas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). As aplicações das zeólitas, mais comumente utilizadas, são: troca iônica, peneira molecular e catalisadores.

A propriedade de troca iônica das zeólitas é uma função da relação Si/Al, quanto menor, mais cátions para troca. Também tem forte influência o diâmetro dos poros e o tamanho do cátion a ser trocado. Os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com os cátions de líquidos no qual elas estejam imersas (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume disponível para troca (LUZ, 1995). A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas em sua estrutura que atrai o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade desta nova estrutura formada.

A localização e grau de incorporação das moléculas de água dependem da estrutura molecular, isto é, tamanho e forma das cavidades e canais presentes, e também do número e natureza dos cátions presentes. Zeólitas com aberturas pequenas de poros não trocam cátions maiores que as mesmas. A troca de cátions também é dificultada na medida em que aumenta o grau de hidratação dos cátions. A velocidade de troca é função da energia de interação entre o solvente e o cátion, por exemplo, em solução aquosa a troca do cálcio é muito mais rápida em relação à do magnésio à temperatura de 25 °C na zeólita tipo A (FERNANDES, 2006).

Quanto à propriedade de peneira molecular, a zeólita tem um papel de destaque entre os materiais que são aplicados para tal finalidade. Fora a zeólita, os principais materiais utilizados nos processos de separação de misturas gasosas por adsorção são a sílica-gel, carvão ativo, alumina ativada e argilas ativadas. As zeólitas destacam-se entre as demais devido a sua estrutura cristalina apresentar poros com um único diâmetro ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de poros.

Utilizando zeólitas como peneira molecular é possível fabricar um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada

do cátion de troca. Desde que a estrutura cristalina de uma zeólita seja suficientemente aberta para admitir moléculas de substâncias a ser adsorvida, a quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: *(i)* alta área superficial e capacidade de adsorção; *(ii)* propriedades de adsorção que variam em um amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; *(iii)* uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; *(iv)* tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e *(v)* uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Catalisadores zeolíticos rapidamente conquistaram processos adicionais nas áreas de refinamento de petróleo e petroquímica, sendo os mais importantes: o hidrocraqueamento de destilados de petróleo bruto; o aumento do número de octanagem da gasolina por isomerização; o desproporcionamento do tolueno; e a isomerização de xilenos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

3.2.5 Principais aplicações

Desde a época dos romanos, as cinzas vulcânicas desvitrificadas e rochas tufoas alteradas têm sido usadas na fabricação de cimento pozolânico e concreto e, no decorrer da história, em diversas partes do mundo, como agregados leves na construção civil. A partir de 1950, ocorreram as descobertas de centenas de depósitos sedimentares de zeólita, motivadas pelos baixos custos de lavra desses depósitos e pela potencialidade de uso industrial da zeólita natural, a partir das propriedades físicas e químicas da sua estrutura cristalina (MUMPTON, 1973).

As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do *(i)* alto grau de hidratação, *(ii)* baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratada); *(iii)* alta estabilidade da estrutura cristalina e *(iv)* presença de canais de

dimensões uniformes nos cristais desidratados (HARBEN; KUZVART, 1996).

Um exemplo interessante é o uso das zeólitas clinoptilolita e chabazita para a remoção de isótopos radioativos de cézio (Cs^{137}) e estrôncio (Sr^{90}) provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos Estados Unidos, Alemanha, Canadá, França etc. Quando o trocador, no caso a zeólita, atinge a saturação, ele é substituído e encapsulado em depósitos de cimento. As zeólitas natural e sintética foram utilizadas na operação de limpeza da usina de Three Mile Island (Pensilvânia – EUA), após o acidente ocorrido em 1979. Bombeando-se a água radioativa por colunas contendo a mistura das zeólitas, conseguiu-se remover o cézio e o estrôncio (JIEXIANG; SUREN, 1993).

Muitos trabalhos recentes foram desenvolvidos propondo aplicações de zeólitas em diferentes frentes. Zeólitas foram aplicadas como trocadores iônicos no tratamento de efluentes para remoção de metais pesados (WANG; PENG, 2010) e no tratamento de esgoto (WANG et al., 2009), como também no tratamento de águas subterrâneas (NORTHCOTT et al., 2010) e como trocadores iônicos de arsênio (MELO, 2009) e de hidrogênio (CALLEJA et al., 2010). A capacidade de adsorção das diferentes zeólitas possibilita a sua aplicação na adsorção de nicotina (RAKIC et al., 2010), de cádmio e chumbo (HAMIDPOUR et al., 2010), como também de amônia como pode ser visto no trabalho de Huang et al. (2010). Também se pode observar o uso das zeólitas como material adsorvente de fármacos (MARTUCCI et al., 2012).

Outra frente de aplicação das zeólitas é como material complementar na formulação do cimento (AHMADI; SHEKARCHI, 2010) e o estudo das propriedades que a mesma modifica no produto final (IKOTUN; EKOLU, 2010). Através de mudanças na sua superfície, as zeólitas podem tornar-se bons removedores de nitrato (ARORA et al., 2010), como também removedores de manganês de soluções aquosas contendo óxidos de manganês (TAFFAREL e RUBIO, 2010). E se diferentes membranas forem carregadas com zeólitas, as mesmas são utilizadas para separação de substâncias, tais como misturas de isopropanol em água (KHOSRAVI et al., 2012); como também o estudo da adição de zeólitas em membranas de ultrafiltração (HAN et al., 2009).

Vários estudos também abordam as condições ótimas para aplicação das zeólitas, como no trabalho de Jamil et al. (2010) onde estuda as melhores condições das zeólitas como removedores de metais

pesados, assim como o trabalho de Qin, Wang e Ma (2010) onde desenvolveram uma pesquisa de adsorção de cálcio em diferentes valores de pH.

3.2.6 Síntese de zeólitas

As zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300 °C) e pressão pré-determinadas. Assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (LUZ, 1995).

Contudo, nessas reações hidrotérmicas, devido à fase reagente ser heterogênea na maioria dos casos e porque a nucleação parece ser determinada e controlada cineticamente, ao invés de termodinamicamente, só o controle das variáveis acima não determinam os produtos a serem obtidos. Existem outros fatores não termodinâmicos que interferem, tais como tratamento dos reagentes antes da reação, a natureza física e química dos reagentes, mineralizadores, aditivos e *templates* (cátions que servem de suporte e ordenação na cristalização de zeólitas) (TOME; TISSLER; SCHMIDT 1995).

Além da síntese convencional de zeólitas por reações hidrotermais, existem outros métodos de síntese, tais como o método hidrotérmico assistido por microondas (BRAGA et al., 2012), como também por ultrassom (SHAMS; AHI, 2013).

As condições que geralmente se fazem necessárias para a realização de sínteses são: (i) materiais de partida reativos, como géis co-precipitados frescos, ou minerais amorfos; (ii) pH relativamente elevado, introduzido na forma de um hidróxido de metal alcalino ou outra base forte; (iii) condições hidrotérmicas a baixas temperaturas com correspondentes pressões autógenas; (iv) um alto grau de supersaturação dos componentes do gel, levando à nucleação de um elevado número de cristais (BRECK, 1974).

As misturas reacionais são compostas por diversas matérias-primas em quantidades correspondentes à composição do produto desejado. As misturas são mantidas por um período de tempo a pressão e temperatura constantes na presença de excesso de água (BRECK, 1974). Os reagentes que são adicionados à água e que participam da reação hidrotermal são uma fonte de sílica, uma fonte de alumina, um agente mineralizante, tais como o OH⁻ ou o F⁻, e, para zeólitas de alta

sílica, moléculas orgânicas como agentes de direção (*templates*) para a formação da estrutura final desejada (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

As zeólitas metaestáveis são preparadas com fontes de sílica e alumina mais reativa. Os principais componentes utilizados nesta síntese estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Componentes usados na síntese de zeólitas.

Fontes de alumínio	Aluminatos metálicos; $Al(OH)_3$; Al_2O_3 ; $AlO(OH)$; sais de alumínio; vidros; sedimentos; minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas).
Fontes de silício	Silicatos; vidros solúveis; sílica sol; sílica gel; ésteres de silício; minerais (argilas, feldspatos, outras zeólitas); basaltos e misturas de minerais; mistura de duas ou mais fontes acima mencionadas.
Fontes de cátions de compensação	Hidróxidos de metais alcalinos; óxidos e hidróxidos de metais; alcalino-terrosos; outros óxidos e hidróxidos; sais (fluoretos, boratos, carbonatos, fosfatos, sulfatos); bases orgânicas e NH_4OH , especialmente bases quaternárias; silicatos e aluminatos solúveis; mistura de duas ou mais fontes acima mencionadas.

Fonte: Gianetto (2000).

A cristalização de soluções geralmente ocorre via etapas sequenciais de nucleação da fase, ou fases, ditados pela composição da solução, seguido do crescimento do núcleo pela incorporação de material da solução. A nucleação e a taxa de crescimento do cristal são governadas pela força motriz relacionada à supersaturação (THOMPSON, 2001).

A nucleação consiste na formação dos primeiros elementos do cristal em tamanho muito pequeno. Um dos pontos que influencia significativamente o processo de nucleação é a supersaturação do meio reacional, sendo esta a diferença entre a concentração em um dado instante e a concentração no equilíbrio. Enquanto a supersaturação mantém-se elevada no início da cristalização, a velocidade de nucleação cresce rapidamente. Quando o sistema se aproxima do equilíbrio a

supersaturação diminui a valores residuais, fazendo com que a velocidade de nucleação atinja um valor desprezível (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

A nucleação primária é caracterizada como sendo conduzida pela própria solução, ou estritamente dentro da solução, como numa nucleação homogênea, ou catalisada por materiais estranhos a solução, como numa nucleação heterogênea. Seguramente com a presença do gel amorfo na maioria dos sistemas de nucleação de zeólitas pode-se prever que a nucleação heterogênea na superfície do gel pode ser importante. A nucleação secundária é catalisada pela presença de cristais fontes da mesma fase, e ocorre com uma menor energia de ativação que a nucleação primária. Os cristais fontes podem ser adicionados como agentes de direção no início da síntese (THOMPSON, 2001).

Outro fator importante que deve ser levado em conta é o valor do pH da reação hidrotermal. As zeólitas são geralmente sintetizadas na presença de uma fase de gel amorfo. A solubilidade desta fase de gel, também depende da alcalinidade. Ela assegura a supersaturação para os processos de nucleação e crescimento (LECHERT, 2001). O pH influencia a supersaturação, cinética, morfologia, tamanho e cristalinidade do material, com os ânions OH⁻ preenchendo um papel fundamental como agente mineralizador. Um aumento na concentração das hidroxilas geralmente irá acelerar o crescimento do cristal e diminuir o período de indução na formação de um núcleo viável (FERNANDES, 2006).

Quando o pH é aumentado, a formação de zeólitas com baixa razão sílica/alumina é favorecida. Mudanças na razão sílica/alumina de uma zeólita por meio de variações na razão Si/Al na mistura de síntese frequentemente conduzem à formação das estruturas desejadas, mas com impurezas cristalinas, ou à formação de fases amorfas, ou ainda conduzem a produtos completamente diferentes. Isso porque a mudança na razão sílica/alumina da mistura reacional resulta na modificação da natureza das espécies presentes no meio e nas diferentes estruturas cristalinas (NAGY et al., 1998).

Além do pH, vários fatores também influenciam a formação de uma fase zeolítica específica, dentre os quais pode-se destacar o tempo e a temperatura de cristalização (CEJKA et al., 2007).

Em todo trabalho de síntese de zeólita uma atenção particular deve ser dada a temperatura de cristalização em função do forte efeito que esta variável exerce na formação das zeólitas. A fase zeolítica desejada normalmente só pode ser obtida dentro de uma faixa específica

de temperatura; além disso, a nucleação e o crescimento dos cristais são fortemente afetados pela temperatura de cristalização. Um aumento na temperatura irá aumentar tanto a taxa de nucleação como a taxa de crescimento do cristal (HILDEBRANDO, 2012).

O tempo de cristalização é também um parâmetro importante a ser considerado na síntese de zeólitas. Em geral, a cristalinidade aumenta com o tempo. No entanto, deve-se notar que as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis e desta forma a lei de Ostwald das reações sucessivas é seguida no processo de síntese das mesmas, ou seja, uma fase menos estável aparece primeiro sendo substituída em seguida por outra mais estável (HILDEBRANDO, 2012).

3.3 ZEÓLITAS TIPO A

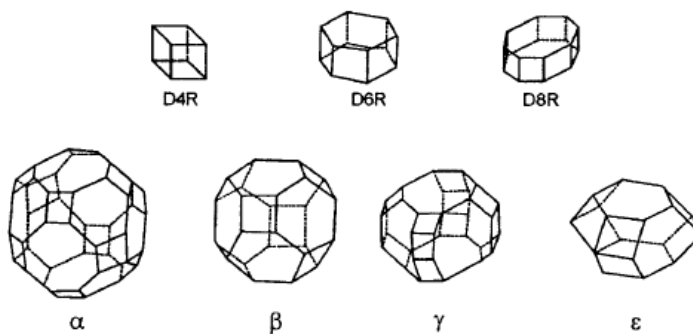
A zeólita tipo A é de grande importância industrial, sendo aplicada em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas podem ser preparadas através de troca iônica em solução aquosa (BRECK, 1974). Recentemente, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico (SALLA; MONTANARI; BUSCA, 2007).

A composição química típica da zeólita A é $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{48}\text{O}_{48}]27\text{H}_2\text{O}$. Possui uma razão Si/Al igual a 1, sendo uma das zeólitas com maior capacidade de troca catiônica (XU et al., 2007).

Devido à posição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na^+), a abertura é de 4Å e tem-se a zeólita 4A e, se é compensada pelo cálcio (Ca^{+2}) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A (GIANETTO, 2000).

A estrutura cristalina da zeólita A pode ser descrita em termos de dois tipos de poliedros; um de arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, a estrutura D4R; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado cavidade β ou cavidade sodalita, como pode ser visualizada na Figura 3.7.

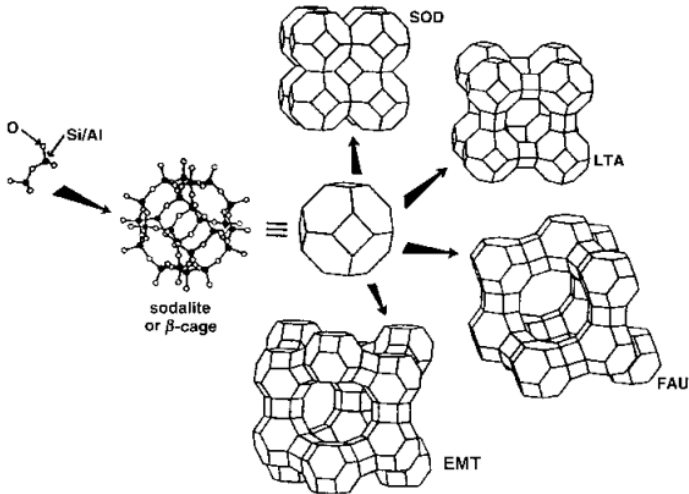
Figura 3.7 - Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas.



Fonte: Gianetto (2000).

A união de cavidades sodalita pode originar diferentes estruturas geométricas, formando diferentes estruturas zeolíticas, como pode ser visto na Figura 3.8, incluindo a LTA que é o tipo de estrutura da zeólita A. Na Figura 3.8 um par de tetraedros TO_4 está ligado a uma única estrutura de sodalita por ligações T-O-T. Em uma representação menos confusa, os átomos de oxigênio são omitidos e linhas retas são desenhadas conectando os tetraedros. A sodalita é encontrada nas seguintes estruturas: SOD, LTA, FAU e EMT.

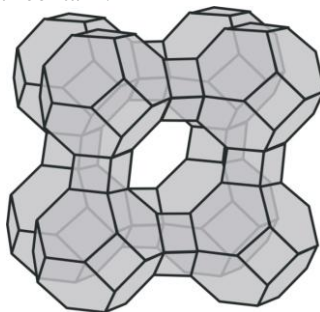
Figura 3.8 - A construção de quatro estruturas de zeólita diferentes a partir de cavidades sodalita.



Fonte: Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

A união das cavidades sodalita, por quatro das faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, no qual se encerra uma grande cavidade, conhecida como supercavidade **a**, com diâmetro interno igual a 11,4 Å, cujo acesso através das cavidades delimitados por 8 átomos de oxigênio apresenta abertura livre de 4,2 Å (XU et al., 2007). A combinação das supercavidades **a** entre si e com as cavidades β origina a estrutura final da zeólita A, como pode ser visto na Figura 3.9.

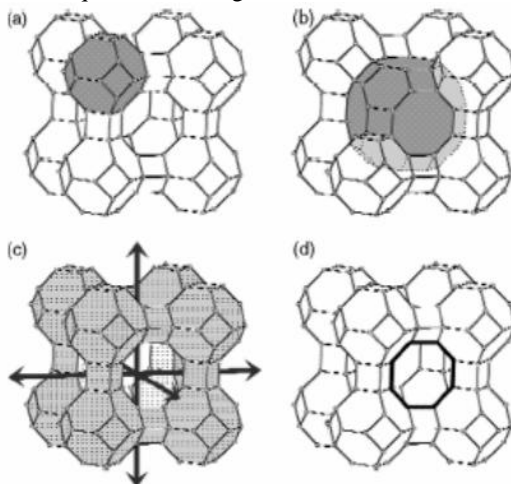
Figura 3.9 - Estrutura da zeólita A.



Fonte: Gianetto (2000).

A Figura 3.10 apresenta a localização dos poros da zeólita A, sendo possível distinguir mais claramente cada tipo de cavidade.

Figura 3.10 - Localização dos poros da zeólita A (LTA). (a) a cavidade sodalita ou cavidade β , (b) cavidade α , (c) o sistema de canais tridimensionais e (d) o anel de oito membros que define a largura efetiva do canal em 0,42 nm.



Fonte: McCusker, Liebau e Engelhardt (2003).

3.4 CRISTALINIDADE DE MATERIAIS

A ordenação atômica em sólidos cristalinos indica que grupos de átomos formam um modelo repetitivo. Assim, ao descrever estruturas cristalinas, é muitas vezes conveniente subdividir a estrutura em pequenas entidades de repetição denominadas células unitárias (CALLISTER, 2008).

A caracterização da estrutura cristalina, no que se refere à densidade, volume da célula, distribuição atômica e dimensões da célula unitária contribuem para o controle do processo de síntese de qualquer material cristalino.

O termo estrutura cristalina refere-se à organização dos átomos no interior de um cristal. Um cristal consiste de células unitárias empilhadas ordenadamente e idênticas entre si no que se refere à forma, tamanho e orientação, que se repetem ao longo de toda a estrutura do material. A célula unitária é definida por três arestas convergentes, e

por três ângulos que formam entre si as direções destas arestas. A unidade fundamental desta distribuição é repetida em intervalos regulares, em três dimensões, no interior do cristal.

3.4.1 Redes de Bravais

As redes cristalinas são um arranjo regular e periódico de pontos no espaço. Cada arranjo de pontos determina um grupo de átomos de mesma composição, distribuição e orientação em um cristal perfeito.

A célula unitária consiste na unidade estrutural básica ou bloco de construção básico da estrutura cristalina. A célula unitária também define a estrutura cristalina em virtude da sua geometria e das posições dos átomos no seu interior.

Um sistema de coordenadas x , y e z é estabelecido com a sua origem localizada em um dos vértices da célula unitária. A geometria da célula unitária é completamente definida em termos de seis parâmetros: os comprimentos das três arestas, a , b e c e os três ângulos entre os eixos α , β e γ . Estes comprimentos e ângulos são chamados de parâmetros de rede (CULLITY, 1956).

São encontrados cristais que possuem 7 possíveis combinações diferentes de a , b , c e α , β , γ , cada um dos quais representa um sistema cristalino distinto. Estes 7 sistemas cristalinos são os sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico. A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros de rede e os ângulos das sete possíveis combinações.

Tabela 3.3 - Parâmetros de rede e ângulos dos 7 sistemas possíveis.

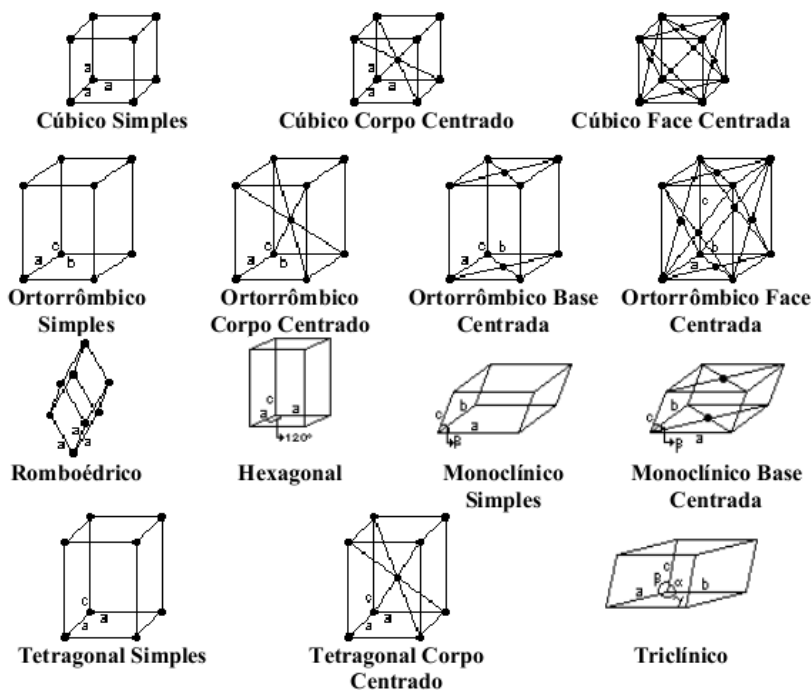
Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclinico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Callister (2008).

O físico francês Auguste Bravais, especialista em cristalografia, em 1848 mostrou que, a partir dos sistemas cristalinos, é possível formar

14 possibilidades de redes em três dimensões, que ficaram conhecidas, em sua homenagem, como redes de Bravais. Uma importante propriedade das redes é que cada ponto possui uma vizinhança idêntica, ou seja, se a rede for olhada de um determinado ponto, a estrutura vista deve ser a mesma se olhada em outro ponto na mesma direção. Essas possibilidades são apresentadas na Figura 3.11, com suas respectivas nomenclaturas (GONÇALVES, 2010).

Figura 3.11 - Redes de Bravais.



Fonte: Bleicher (2000).

3.4.2 Difração de raios-X

São muitas as técnicas de caracterização de materiais policristalinos (difração de raios-X, análise térmica diferencial, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão,

espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia ultravioleta, etc.), sendo que cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar as conclusões obtidas pela outra técnica.

Os métodos de caracterização que fazem uso da difração de raios-X ou de nêutrons são particularmente interessantes para: (i) indexação de fases cristalinas, (ii) refinamentos de célula unitária, (iii) determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede, (iv) análise quantitativa de fases, (v) determinação de estruturas cristalinas, (vi) refinamento de estruturas cristalinas, (vii) determinação de orientação preferencial (textura), etc (PAIVA, 1990).

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional (SANTOS, 2006).

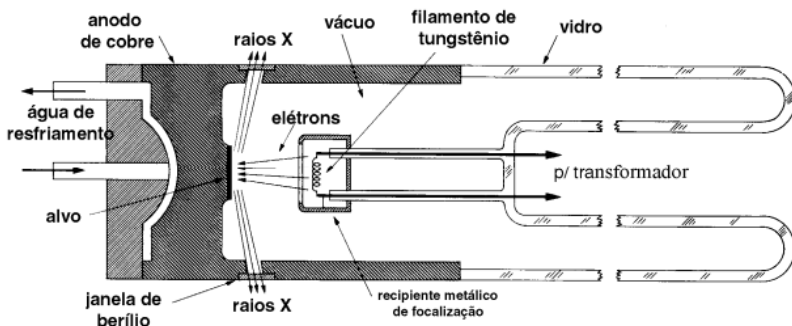
A difração de raios -X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranjados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda compreendido no intervalo de 0,1 a 700 Å; aplicações no estudo de estruturas de materiais no nível de distâncias interatômicas empregam comprimentos de onda de 0,2 a 2,5 Å (KLUG; ALEXANDER, 1974). Estes raios são originados em tubos de vidro sob vácuo. Inserido ao tubo, um filamento de tungstênio é utilizado como cátodo, o qual é submetido a uma diferença de potencial, gerando uma corrente elétrica de feixe de elétrons acelerados em direção a um ânodo metálico, que pode ser, por exemplo, o cobre, o ferro, o cobalto, dentre outros elementos. Após ser bombardeado pelos elétrons oriundos do cátodo, o ânodo emite uma nova radiação, denominada de radiação X. Em razão de seu aquecimento pelo bombardeamento de elétrons, o ânodo é

resfriado por um sistema de circulação de água (ARNOLD; CHUNG, 1992). A Figura 3.12 apresenta a imagem de um tubo de raios-X.

Figura 3.12 - Corte longitudinal de um tubo de raios-X.



Fonte: Cullity (1956).

A produção dos raios-X é uma consequência da colisão entre os elétrons acelerados vindo do cátodo. Determinados elétrons da estrutura do ânodo bombardeado sofrem transições eletrônicas de estados de menor energia para maior energia. As vacâncias eletrônicas são rapidamente ocupadas por elétrons de maior energia e assim liberando fótons com comprimento de onda características do raio-X. (CULLITY, 1956).

Os fótons de raios-X são espalhados pela estrutura do material em estudo. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que o fenômeno de difração de raios-X é observado em vários ângulos de incidência do feixe, desde que seu comprimento de onda, λ , seja da ordem de grandeza das distâncias entre os centros espalhadores, d , como resultado de uma interferência construtiva e ocorrendo nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

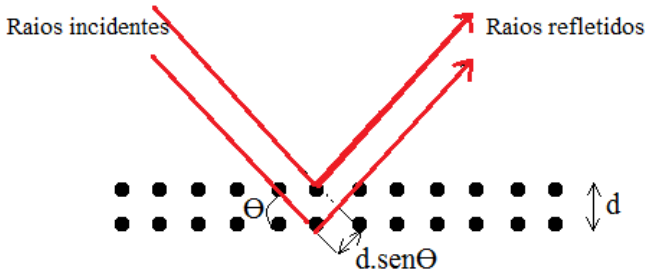
A lei de Bragg é uma interpretação geométrica do fenômeno de difração em um reticulado organizado de átomos.

A Lei de Bragg é expressa pela equação (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad (1)$$

Sendo que “ λ ” é o comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a ordem de difração, “ d ” a distância interplanar dos sucessivos planos dos cristais e “ θ ” o ângulo de incidência dos raios-X. A Figura 3.13 apresenta um esquema ilustrando a interação dos raios-X e sua reflexão pela estrutura cristalina (CULLITY, 1956).

Figura 3.13 – Interação dos raios-X e sua reflexão pela estrutura cristalina.



Fonte: Cullity (1956).

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e das intensidades relativas dos picos difratados. A identificação das fases cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD), antigo *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS), sendo possível também calcular os parâmetros de célula unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes.

A quantificação de fases a partir da difração de raios-X pode ser relacionada com as intensidades dos picos do difratograma, pois além de representarem as características das fases cristalinas presentes no material, caracterizam a proporção dessas fases.

3.4.3 Método de Rietveld

A análise quantitativa de mistura de fases por difração de raios-X tem sido aplicada intensamente nos últimos anos, devido ao avanço do controle de qualidade e das pesquisas de novos materiais, assim como o avanço da informática. A análise quantitativa de fases é baseada no cálculo das intensidades integradas dos picos de difração. As

intensidades integradas de cada fase na mistura são proporcionais à quantidade presente na mistura.

A precisão da obtenção dos valores de intensidades integradas é dificultada pela sobreposição de picos que ocorre na maioria dos padrões de difração. A avaliação incorreta das intensidades integradas leva a erros na quantificação das fases (RIETVELD, 1969). Hugo Rietveld (1969) desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases, por meio dos mínimos quadrados.

O Método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos sob a forma de policristais. O método foi aplicado inicialmente para a difração de nêutrons, e posteriormente adaptado para a difração de raios-X (SANTOS, 2006).

O Método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O método tem por base a simulação de todo um perfil difratométrico partindo de parâmetros estruturais das fases componentes de uma amostra. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto, e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados.

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios-X. O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas (FANCIO, 1999).

Para a utilização do método, é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e

possuir informações como: tipo de estrutura cristalina, coordenadas atômicas, número de ocupação, estado de oxidação dos átomos, pontos de simetria, valores de fatores de temperatura isotrópica e anisotrópica. Os requisitos básicos para o refinamento pelo Método de Rietveld são: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal e um modelo que descreva a forma, a largura e os erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg (PAIVA, 1990).

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para aferir se o refinamento está se procedendo de modo satisfatório.

Do ponto de vista matemático, o padrão ponderado R_{wp} (*R – weighted pattern*) é um dos índices que melhor reflete o processo do refinamento por ter no numerador o resíduo que é minimizado; bons resultados fornecem valores de R_{wp} da ordem de 2 a 10 %, porém tipicamente se encontra entre 10 a 20 % (ANTONIASI, 2010).

Segundo Spicer, Verryn e Deysel (2008), o material amorfo em uma amostra pode também ser determinado pelo Método de Rietveld através da incorporação de uma quantidade conhecida de padrão interno. Eles destacam ainda a robustez do método considerando a aplicabilidade para amostras tanto homogêneas quanto heterogêneas, considerando a rapidez do método e a efetiva capacidade de distinção de fases, bem como a produção de dados quantitativos para as mesmas, possibilitando ainda o tratamento manual quando da sobreposição de picos e o desenvolvimento de programas de quantificação de amostras para refinamentos pré-estabelecidos, tendo em vista sua aplicação na indústria.

Vários estudos já foram realizados utilizando o Método de Rietveld, para determinação da cristalinidade de diferentes tipos de materiais. Sindhu et al. (2012) determinou o tipo de estrutura cristalina de CaTiO_3 utilizando o Método de Rietveld. Nery et al. (2000) utilizou o refinamento de Rietveld para determinar a geometria molecular e as coordenadas atômicas de zeólitas Y que contêm cátions de terras raras. Hou et al. (2009) estudou os efeitos da presença de molibdênio na resistência de ligas de níquel por intermédio do uso do Método de Rietveld, que informou a estrutura cristalográfica e as composições das fases presentes na liga. Jiménez et al. (2012) utilizou o mesmo método citado até agora para determinar os efeitos da composição e tamanho dos cristais na determinação dos parâmetros de rede em cerâmicas à

base de Carbetto de Silício. Antolin et al. (2013) utilizou o método citado para descrever os parâmetros de rede, deformações elásticas e tamanho dos cristais da junção de filmes finos de CdS e CdTe submetidos a tratamento térmico com CdCl₂. Murugesan et al. (2010) utilizou Rietveld para determinar o tamanho dos cristais de finos filmes de TiO₂. Ibáñez et al. (2013) utilizou o mesmo método para determinar a proporção de fases cristalinas e amorfas presentes em cinzas volantes produzidas durante a combustão de carvão pulverizado em centrais termoelétricas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Resíduo do processo de polpamento de papel branco

A matéria-prima utilizada como material de partida para a síntese de zeólita foi o resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco, oriundo das indústrias de Papel e Celulose do meio-oeste do Estado de Santa Catarina. Este resíduo é constituído essencialmente de CaCO_3 , caulim e celulose. Para determinação das quantidades, em massa, de cada constituinte presente no resíduo, foi realizado uma análise Termogravimétrica (TGA).

4.1.2 Reagentes

Para a purificação do resíduo foi utilizado Ácido Clorídrico (HCl) P.A. 37% , da marca Vetec.

Para a síntese de zeólitas por meio de reação hidrotermal foi utilizado Hidróxido de Sódio P.A (NaOH) em pérolas, da marca F.Maia, com pureza de 97 %.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparo do resíduo

Inicialmente o resíduo foi moído a seco, por 25 min, com o auxílio de um moinho excêntrico (moinho “periquito”), com jarro de porcelana e esferas de alumina, da marca Servitech.

A Figura 4.1 apresenta o resíduo antes da moagem e após a moagem.

Figura 4.1 - Resíduo do processo de polpamento de papel branco, (a) antes da moagem e (b) após a moagem.



Fonte: Autora.

4.2.2 Síntese da Zeólita 4A

As etapas descritas a seguir constituem a rota para obtenção de zeólitas tipo 4A, a partir do resíduo do processo de polpamento de papel branco.

4.2.2.1 Calcinação do resíduo

A primeira etapa do processamento é a calcinação do material. Esta etapa visa à retirada de toda a matéria orgânica (celulose) presente no resíduo como também a transformação do caulim em metacaulim. A escolha da temperatura de calcinação foi realizada a partir da análise Termogravimétrica (TGA) do resíduo. Sendo assim, o resíduo foi calcinado a 650 °C por 2 horas, em mufla, com circulação de ar, da marca Quimis, Modelo Q318S, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A escolha desta temperatura de calcinação deve-se ao fato de que o CaCO_3 a partir da temperatura de 650 °C se decompõe termicamente e ocorre a formação do Óxido de Cálcio (CaO). Esta decomposição deve ser evitada para não acarretar dificuldades na separação do CaO do metacaulim.

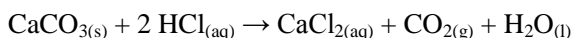
A transformação do caulim em metacaulim é necessária pelo fato de que o metacaulim é muito mais reativo do que o caulim, pois possui estrutura amorfa, já o caulim possui estrutura cristalina. Durante esse processo, que ocorre em temperaturas no intervalo de 450 °C até aproximadamente 900 °C, o caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) perde água de sua estrutura cristalina e ocorre a perda dos grupos OH (hidroxila), dando origem a uma estrutura amorfa, o metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (LIEW et al.,

2012). Se o processo de calcinação continuar por muito tempo, ultrapassando a temperatura de 900 °C, provocará a evolução da estrutura do metacaulim para uma fase cristalina intermediária, a mulita. No presente trabalho, isso é indesejável, por isso tem-se um controle rigoroso da temperatura e do tempo de calcinação.

A única fase desejável nesta etapa de calcinação é o metacaulim, pois é a partir do mesmo que se obtém zeólita, que é o objetivo principal deste trabalho.

4.2.2.2 Purificação do resíduo calcinado

Após a calcinação do resíduo, a etapa posterior é a retirada do CaCO₃ presente no material, obtendo-se assim somente metacaulim. Esta etapa que foi denominada como purificação, consiste na solubilização do CaCO₃ presente no resíduo calcinado com solução de Ácido Clorídrico (HCl) na concentração de 1,8 mol/L, resultando na formação de Cloreto de Cálcio (CaCl₂), Dióxido de Carbono (CO₂) e água (H₂O). A reação que ocorre é a seguinte:



Esta etapa de purificação é realizada à 50 °C, por 1 hora, sob agitação mecânica. Após o tempo de purificação, nas condições descritas, o material é filtrado à vácuo, em seguida lavado com água à mesma temperatura de purificação, e filtrado novamente. O material remanescente (metacaulim) é levado à estufa para secagem, a 100 °C por 24 horas. A solução líquida, resultante da primeira filtragem, é composta pelo subproduto CaCl₂, que é o resultado da reação do CaCO₃ com o HCl.

Os parâmetros químicos e físicos utilizados na etapa de purificação foram baseados no trabalho de Melo et al. (2011).

4.2.2.3 Reação hidrotermal para síntese de zeólita tipo 4A

Concluídas todas as etapas do processo descrito acima, tem-se como resultado a obtenção de metacaulim. O metacaulim é o material de partida para síntese de zeólita, sendo ele a fonte de silício e alumínio.

Quando o metacaulim reage com NaOH a uma temperatura entre 70 e 105 °C, zeólita tipo A é geralmente o produto obtido. A síntese da zeólita A, assim como de todas as zeólitas de baixa sílica,

consiste essencialmente de duas etapas: (i) ativação térmica do caulim para obtenção do metacaulim e (ii) reação hidrotérmica do metacaulim com um meio alcalino aquoso (MAIA, 2007).

A cristalização das zeólitas ocorre em três etapas distintas: a nucleação, crescimento e esgotamento. 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. Os processos químicos e físicos que conduzem à formação de núcleos críticos são regidos pela estrutura que está sendo formada e pelas condições experimentais (CUNDY; COX, 2003). Sendo assim, a etapa de nucleação se dá durante a reação hidrotermal, e as etapas de crescimento e esgotamento ocorrem normalmente durante o tempo de envelhecimento.

Visto que a etapa de síntese de zeólita consiste em uma reação hidrotermal de metacaulim com NaOH e água, para estabelecer os valores de temperatura, tempo e concentração de NaOH utilizadas nesta etapa, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com duas repetições no ponto central, totalizando 10 experimentos. As variáveis escolhidas são referentes à etapa de síntese de zeólita partindo do metacaulim obtido do resíduo. A Tabela 4.1 apresenta as variáveis e os níveis utilizados para o planejamento experimental.

Tabela 4.1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental.

Temperatura (°C)	Concentração de NaOH (mol/L)	Tempo (h)
75 (-1)	2,0 (-1)	1,0 (-1)
85 (0)	3,8 (0)	2,5 (0)
95 (+1)	6,0 (+1)	5,0 (+1)

Fonte: Autora.

Em todos os ensaios foi utilizada a relação de metacaulim/água de 286 (massa/volume) e tempo de envelhecimento de 16 h.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de temperatura, concentração molar de NaOH e tempo de reação hidrotermal utilizados na síntese de zeólita em cada experimento. Estes valores foram determinados baseados na literatura pertinente ao assunto, e em alguns trabalhos tais como o trabalho de Melo e Riella (2010).

Tabela 4.2 - Valores dos parâmetros utilizados nos ensaios de síntese de zeólita 4A.

Experimento	Temperatura (°C)	Concentração de NaOH (mol/L)	Tempo (h)
1	95	6,0	5,0
2	75	6,0	5,0
3	95	2,0	5,0
4	75	2,0	5,0
5	95	6,0	1,0
6	75	6,0	1,0
7	95	2,0	1,0
8	75	2,0	1,0
9	85	3,8	2,5
10	85	3,8	2,5

Fonte: Autora.

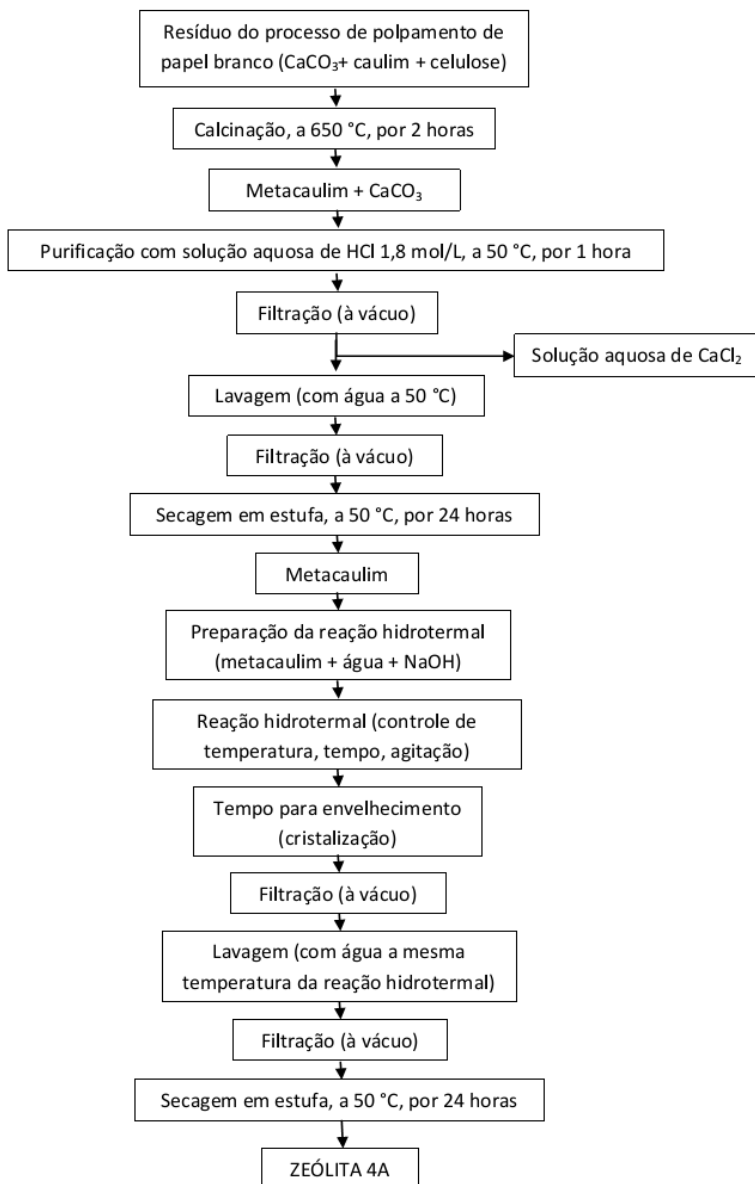
A reação hidrotermal de cada experimento aconteceu seguindo o mesmo procedimento, o metacaulim foi adicionado a água e NaOH, nas proporções exatas para se chegar à concentração de NaOH de cada experimento. As misturas foram realizadas sob agitação mecânica e aquecimento conforme a temperatura de reação hidrotermal de cada experimento. Após o tempo estipulado para a reação hidrotermal, a solução foi deixada em repouso, por 16 h, para envelhecimento.

Após atingido o tempo estipulado de envelhecimento, a mistura foi filtrada, lavada com água à temperatura igual a de reação hidrotermal, e filtrada novamente. O material remanescente era levado à estufa, à 50 °C, por 24 horas, para secagem. Assim, obteve-se a Zeólita 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco.

À medida que cada experimento foi realizado, o material resultante foi analisado por análise de Difração de Raios-X (DRX) para verificação do resultado, se realmente obteve-se zeólita 4A ou se outra fase indesejável foi formada.

O fluxograma apresentado na Figura 4.2 resume todas as etapas que foram realizadas para sintetizar zeólita 4A a partir de resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco.

Figura 4.2 - Fluxograma resumido de todas as etapas realizadas para obtenção de Zeólita 4A a partir de resíduo do processo de polpamento de papel branco.



Fonte: Autora.

4.2.2.4 Técnicas utilizadas na caracterização do resíduo, do metacaulim e da zeólita sintetizada

As técnicas utilizadas na caracterização do resíduo (material de partida), do metacaulim e da zeólita sintetizada foram a Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foi também realizada a análise granulométrica da zeólita sintetizada.

A zeólita sintetizada também foi submetida ao estudo da sua cristalinidade e determinação do grau de cristalinidade utilizando para tal o Método de Rietveld, com o uso do software *General Structure Analysis System* (GSAS), em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI, e as informações cristalográficas do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Para avaliar a qualidade do refinamento utilizado foi observado o valor de R_{wp} (padrão ponderado).

As análises de FRX foram realizadas em um equipamento modelo PW 2400 marca PHILIPS. As amostras recebidas “in natura” foram quarteadas, pulverizadas, homogeneizadas e secas a 100 °C, sendo que a análise química foi executada a partir de pérola fundida e a análise de perda ao fogo foi realizada em mufla, permanecendo a amostra exposta por três horas a 1000 °C.

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento modelo Shimadzu XRD-6000 utilizando tubo de cobre com 30 mA de corrente e 30 KVolts de ddp. Identificou-se as fases por comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

As análises de MEV foram realizadas em um equipamento modelo PHILIPS XL30, com energia de 20,00 kev. As amostras foram preparadas sob fita de carbono e recobertas com filme fino de ouro.

As análises de DTA foram realizadas em equipamento modelo SDT Q600 da marca TA Instrument e foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 10 °C/min.

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento modelo Q500 da marca TA Instrument e foram realizadas em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 10 °C/min.

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Modelo IR Prestige-21 da marca Shimadzu. As pastilhas para análise

foram preparadas com 1 % em massa de Brometo de Potássio (KBr); os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

A análise granulométrica foi realizada com tecnologia *multi-laser*, por meio do equipamento modelo CILAS 1064, com faixa analítica de 0,04 – 500 μm /100 Classes. Neste ensaio, foi empregada água como meio dispersante sob agitação via ultrassom, por um período de 60 segundos.

4.2.3 Estudo da cristalinidade da zeólita 4A sintetizada

Para a determinação do grau de cristalinidade da zeólita 4A sintetizada, foi utilizado o Método de Rietveld. A quantificação das fases foi realizada utilizando o software GSAS, em conjunto com a sua interface gráfica EXPGUI, juntamente com as informações cristalográficas do ICSD.

Para o preparo da amostra de zeólita 4A sintetizada que foi submetida ao refinamento, para ser analisada por análise de DRX, foi necessário misturá-la com 10 % em peso de fluorita (CaF_2). Foi utilizada a CaF_2 como padrão interno, para poder calcular a quantidade de material amorfo presente. Para a leitura pesou-se 5 g de mistura da amostra com o padrão interno CaF_2 (10 % em proporção mássica). As pesagens foram realizadas em balança analítica, com resolução de 0,0001 g (marca Bel Engineering, modelo Mark 210A). Após a dosagem a mistura foi armazenada em um recipiente cilíndrico fechado de 62,8 cm^3 , sendo submetida à agitação manual durante 7 minutos para homogeneização.

O experimento de DRX foi realizado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), voltagem do tubo de 30 kV e corrente de 30 mA, filtro de níquel e leitura entre 5° a 70° (2θ), com passo de 0,01° e tempo de passo de 5 s.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DO RESÍDUO UTILIZADO COMO MATÉRIA-PRIMA

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores da análise química realizada por FRX do resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco. Os percentuais dos elementos constituintes são apresentados na forma de óxidos.

Tabela 5.1 - Análise Química do resíduo proveniente do processo de polpamento de papel branco.

Elemento/ Composição	Quantidade (%)
Al ₂ O ₃	8,49
CaO	28,25
Fe ₂ O ₃	0,26
K ₂ O	0,11
MgO	0,72
MnO	< 0,01
Na ₂ O	0,03
P ₂ O ₅	0,10
SiO ₂	11,51
TiO ₂	0,36
SrO	< 0,1
ZnO	< 0,1
Perda ao Fogo	49,87

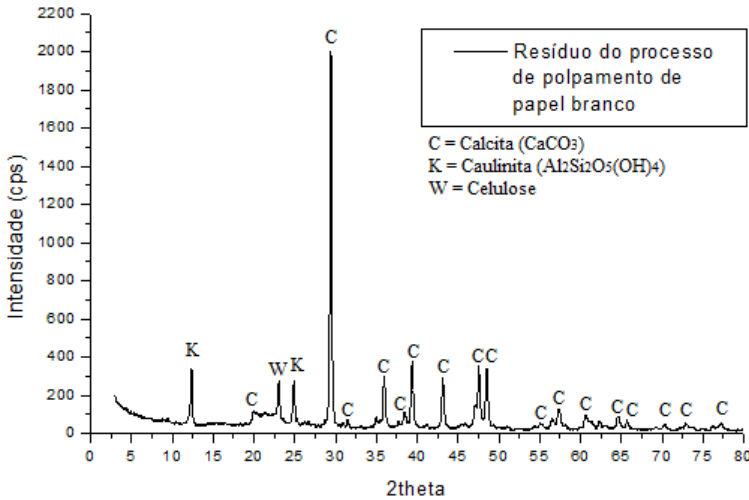
Fonte: Autora.

A análise química confirma que os principais elementos presentes no resíduo são alumina, sílica e cálcio. A alumina e a sílica correspondem ao caulim, e o cálcio corresponde ao CaCO₃. Outros elementos estão presentes em quantidades menores, o que não interfere significativamente para a síntese de zeólitas. O valor alto de Perda ao Fogo refere-se a toda matéria orgânica (celulose) presente no resíduo e também da decomposição do CaCO₃ em CaO_(s) e CO_{2(g)}.

A razão Si/Al do resíduo é de 1,36, valor este favorável para a síntese de zeólitas de baixa sílica, que é o caso das zeólitas tipo A.

A Figura 5.1 mostra os resultados de DRX obtidos para o resíduo.

Figura 5.1 - Difração de Raios-X do resíduo do processo de polpamento de papel branco.



Fonte: Autora.

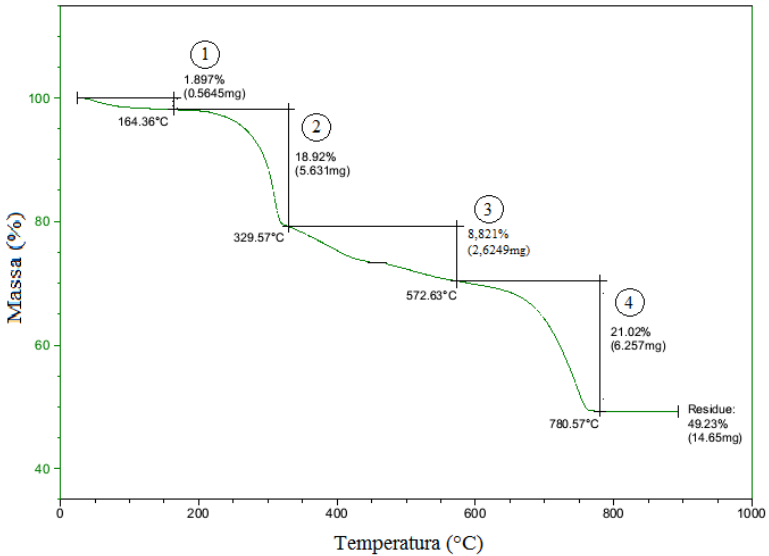
As análises de DRX do resíduo confirmam a presença das seguintes fases: calcita (CaCO_3), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e celulose.

A partir da análise de TGA do resíduo foi possível determinar os percentuais de cada substância majoritária que constitui o resíduo e a melhor temperatura de calcinação para a perda de matéria orgânica. A Figura 5.2 mostra a TGA para o resíduo, realizada em atmosfera de ar com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Além da perda da matéria orgânica, tem-se como objetivo determinar a melhor temperatura onde se tem a transformação de caulim em metacaulim. A análise da TGA do resíduo permite determinar em quais temperaturas ocorrem as transformações físicas e químicas das substâncias presentes no resíduo.

Conforme a Figura 5.2, o evento “1” caracteriza-se pela perda de água, totalizando 1,89 % em massa de água presente no resíduo. No evento “2” ocorre a oxidação da celulose (perda de matéria orgânica), correspondente a 18,92 % em massa. O evento “3” assinala a desidroxilação do caulim, ou seja, ocorre a perda das hidroxilas (OH^-), transformando o caulim (cristalino) em metacaulim (amorfo); com a diminuição de massa de 8,82 %. O evento “4” a decomposição do CaCO_3 em $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, totalizando uma perda mássica de 21,02 %.

Figura 5.2 - Análise Térmica (TGA) do resíduo do processo de polpamento de papel branco.



Fonte: Autora.

Observando as percentagens em massa perdidas em cada evento da Figura 5.2, foi possível calcular as percentagens de cada substância que constitui o resíduo do processo de polpamento de papel branco. As quantidades, em massa, para a água e para a celulose podem ser observadas diretamente pela TGA, que são de 1,89 % e 18,92 %, respectivamente. A quantidade de caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) presente no resíduo é calculada a partir da perda em massa correspondente a quantidade de água resultante da sua desidroxilação, pois o caulim se decompõe em metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e água. Sendo assim, 8,82 % correspondente ao evento “3” caracteriza a quantidade de água resultante da desidroxilação do caulim, logo a quantidade de caulim presente no resíduo é de 45,10 %. Pode ser observado também que no evento que caracteriza a decomposição do CaCO_3 ocorre a redução de 21,02 % em massa do resíduo. Esta percentagem em massa que foi perdida corresponde ao $\text{CO}_{2(g)}$ da decomposição do CaCO_3 que está presente no resíduo analisado, pois a massa correspondente ao $\text{CaO}_{(s)}$ desta decomposição continua presente. Portanto, pode-se fazer o cálculo da quantidade de CaCO_3 presente no resíduo por meio das massas

moleculares do $\text{CO}_{2(g)}$ e do CaCO_3 , totalizando a presença de 34,00 % de CaCO_3 .

A Tabela 5.2 apresenta os constituintes principais do resíduo do processo de polpamento de papel branco.

Tabela 5.2 – Constituintes do resíduo do processo de polpamento de papel branco.

Constituinte	Quantidade mássica (%)
Água	1,89
Celulose	18,92
Caulim	45,10
Carbonato de Cálcio	34,00

Fonte: Autora.

Os resultados de TGA indicam que a temperatura de 650 °C é a mais adequada para a obtenção de um composto contendo apenas metacaulim e CaCO_3 . Nesta temperatura, toda a celulose presente é oxidada, todo o caulim sofre desidroxilação transformando-se em metacaulim, e o CaCO_3 presente ainda não sofreu a decomposição em $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$.

5.2 ANÁLISE DO RESÍDUO CALCINADO

Na Tabela 5.3 é apresentada a composição percentual do resíduo após o processo de calcinação a 650 °C por 2 h, determinada por FRX.

Tabela 5.3 - Análise Química do resíduo do processo de polpamento de papel branco após calcinação.

Elemento/ Composição	Quantidade (%)
Al ₂ O ₃	23,31
CaO	42,98
Fe ₂ O ₃	0,43
K ₂ O	0,19
MgO	1,09
MnO	< 0,01
Na ₂ O	0,08
P ₂ O ₅	0,15
SiO ₂	28,16
TiO ₂	0,50
SrO	0,07
ZnO	< 0,1
Perda ao Fogo	3,02

Fonte: Autora.

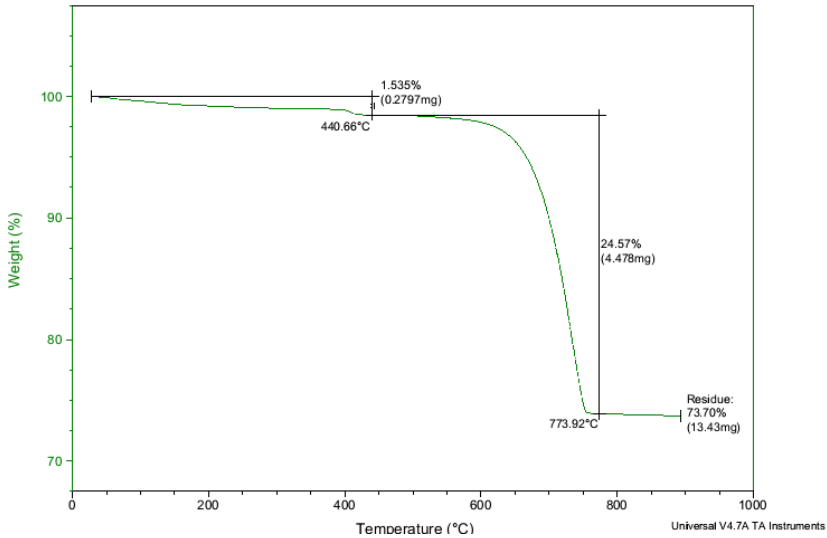
As quantidades percentuais de alumina e de sílica aumentam gradativamente conforme as etapas do processo vão sendo realizadas. Após a calcinação, essas quantidades aumentam devido à perda de massa da matéria orgânica e também referente ao CO_{2(g)} da decomposição do CaCO₃ presente. A relação percentual entre a sílica e a alumina praticamente permanece a mesma antes e após a calcinação. Antes da calcinação a razão Si/Al é de 1,35 e após a calcinação do resíduo esta razão passou para 1,21. Este valor continua sendo propício à síntese de zeólitas tipo A, não havendo necessidade do uso de outras fontes destes elementos.

A Figura 5.3 apresenta a análise de TGA do resíduo após a calcinação, realizada em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 10 °C/min.

Os resultados indicam a perda de 1,53 % em massa na região de temperatura de 440 °C. Esta perda de massa está associada com a quantidade de caulim que não sofreu a transformação para metacaulim durante a calcinação. Este fato pode ser decorrente do tempo que foi escolhido para a etapa de calcinação do resíduo. Como já salientado anteriormente, o uso de uma temperatura superior e de um tempo maior como a escolhida para a calcinação poderia conduzir a formação de CaO, produto indesejado na formação de zeólita tipo A.

Os resultados de TGA mostram também a oxidação do CaCO_3 em $\text{CO}_{2(g)}$ e $\text{CaO}_{(s)}$, correspondendo a uma perda em massa de 24,57%, correspondente ao $\text{CO}_{2(g)}$.

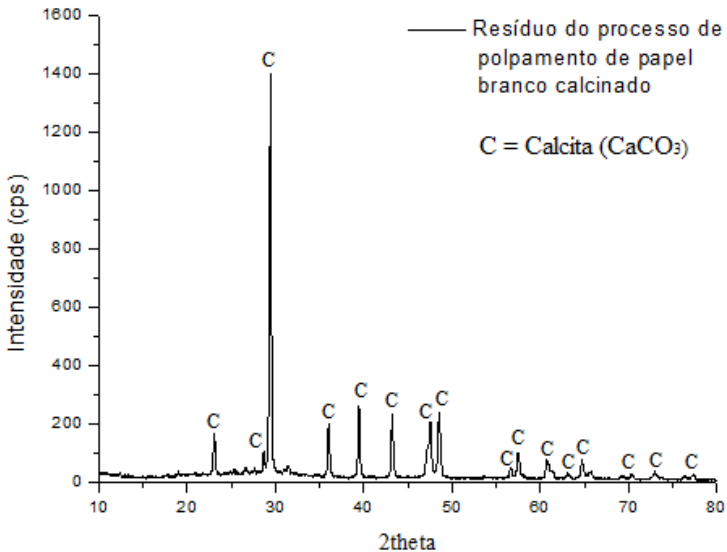
Figura 5.3 - Análise Térmica (TGA) do resíduo calcinado.



Fonte: Autora.

A Figura 5.4 apresenta os resultados de DRX para o resíduo após calcinação. Os resultados mostraram que após o processo de calcinação o material cristalino é o CaCO_3 .

Figura 5.4 - Difração de Raios-X do resíduo do processo de polpamento de papel branco após calcinação.



Fonte: Autora.

5.3 PURIFICAÇÃO DO RESÍDUO CALCINADO

A Tabela 5.4 apresenta a análise química, realizada por FRX, do resíduo após sua purificação com $\text{HCl}_{(\text{aq})}$. As quantidades percentuais de alumina e de sílica aumentam em relação ao resíduo antes da sua purificação, devido a perda do CaCO_3 presente na amostra pois o mesmo reagiu com o $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, resultando na formação de $\text{CaCl}_{2(\text{aq})}$, que é retirado na filtração e lavagem do material remanescente desta etapa de purificação. Assim, por meio da purificação, tem-se como produto final somente metacaulim e alguns traços de outros elementos.

A razão Si/Al foi de 1,23, sendo um valor propício para a síntese de zeólitas de baixa sílica, como é o caso da zeólita 4A. Como as quantidades de silicato e de aluminato são consideráveis no metacaulim, não é necessária a utilização de outra fonte dessas substâncias. O uso de fontes de aluminato e de silicato extras é bastante comum quando se utilizam outros tipos de resíduos como material de partida para a síntese de aluminossilicatos, o que acaba tornando o processo não viável economicamente. Assim, percebe-se que o resíduo do processo de

polpamento de papel branco é uma excelente fonte para a síntese de zeólitas de baixa sílica.

Tabela 5.4 - Análise Química do resíduo do processo de polpamento de papel branco após purificação com $\text{HCl}_{(aq)}$.

Elemento/ Composição	Quantidade (%)
Al_2O_3	38,64
CaO	8,17
Fe_2O_3	1,55
K_2O	0,23
MgO	1,50
MnO	< 0,05
Na_2O	0,08
P_2O_5	0,49
SiO_2	47,53
TiO_2	1,29
SrO	< 0,1
ZnO	< 0,1
Perda ao Fogo	0,50

Fonte: Autora.

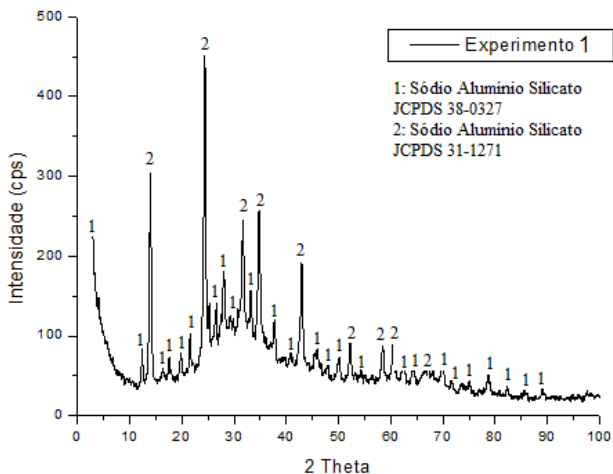
O resultado da Tabela 5.4 indica o valor de 8,17 % para o elemento cálcio no resíduo após a purificação. Comparando a quantidade de cálcio antes da purificação, que foi de 42,98 %, com o valor após a purificação, percebe-se que a etapa que visou a retirada do CaCO_3 presente no resíduo obteve um rendimento de 81 %. Este rendimento foi o esperado, uma vez que o uso de concentrações muito altas de HCl atacam a estrutura do metacaulim, produzindo compostos indesejáveis. Por isso se optou por uma margem de segurança para não ocorrer a perda de metacaulim.

5.4 ANÁLISE DA ZEÓLITA SINTETIZADA

Para definir os valores ideais dos parâmetros de síntese de zeólita 4A partindo do metacaulim obtido, foram necessários realizar vários experimentos de síntese variando os valores de temperatura da reação hidrotermal, tempo de reação hidrotermal e concentração de NaOH utilizados, segundo o planejamento experimental apresentado na Tabela 4.2.

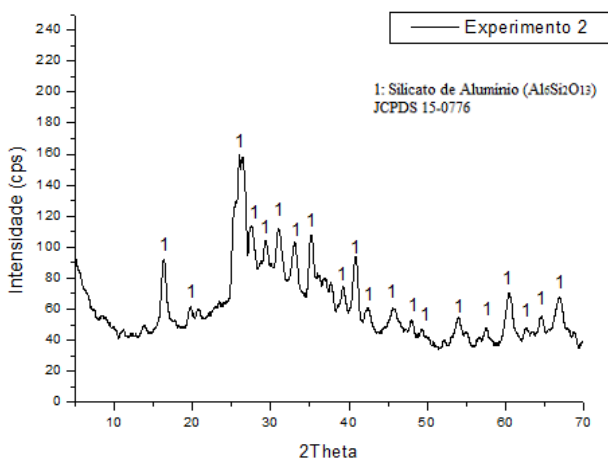
As Figuras 5.5 a 5.14 apresentam as análises de DRX de todos os produtos obtidos na etapa de síntese de zeólitas.

Figura 5.5 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 1, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.



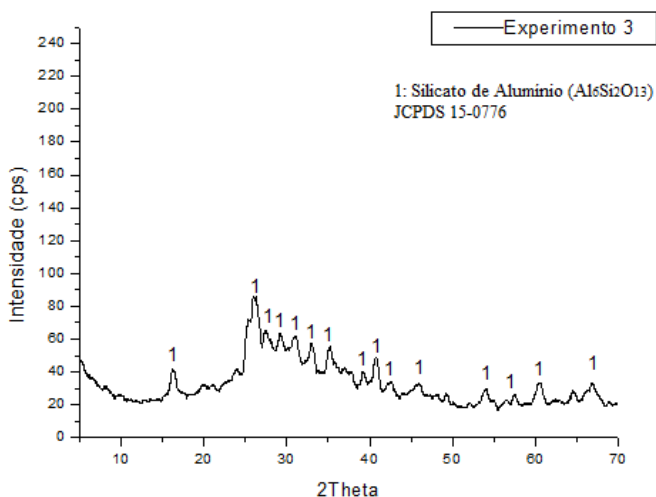
Fonte: Autora.

Figura 5.6 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 2, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.



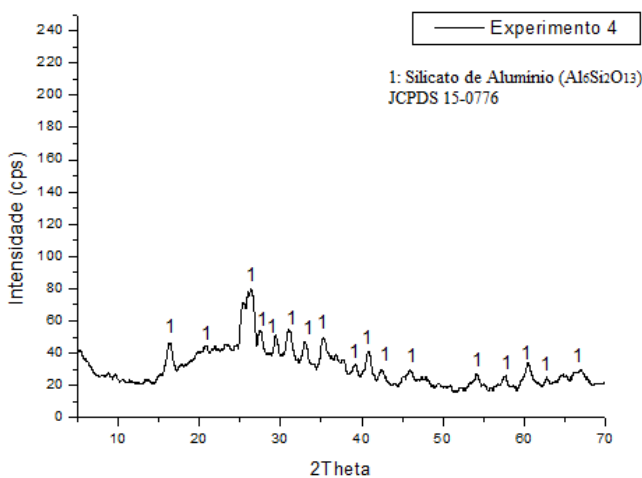
Fonte: Autora.

Figura 5.7 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 3, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.



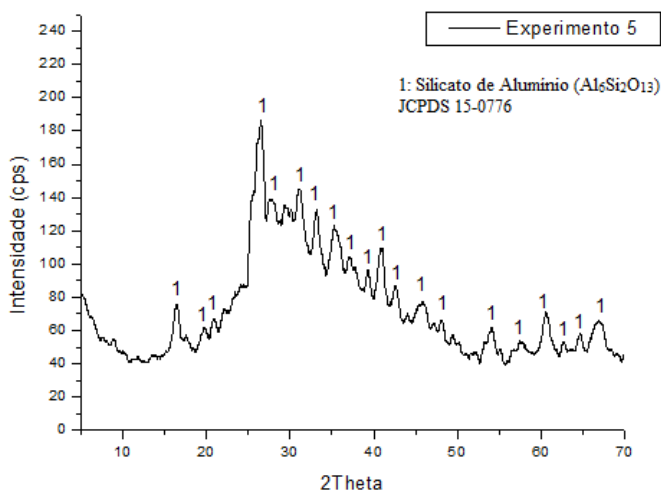
Fonte: Autora.

Figura 5.8 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 4, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h.



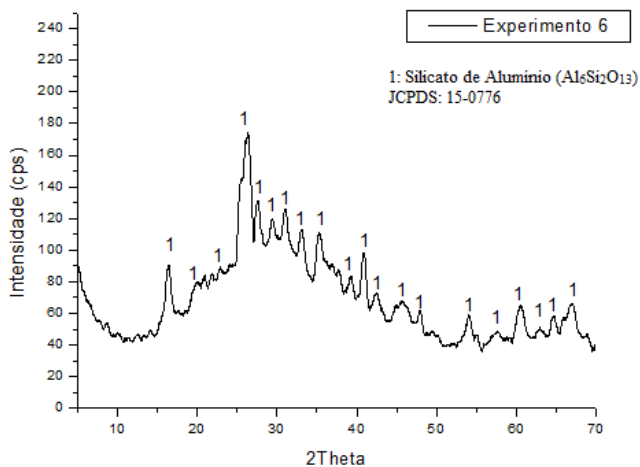
Fonte: Autora.

Figura 5.9 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 5, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L, tempo de reação de 1,0 h.



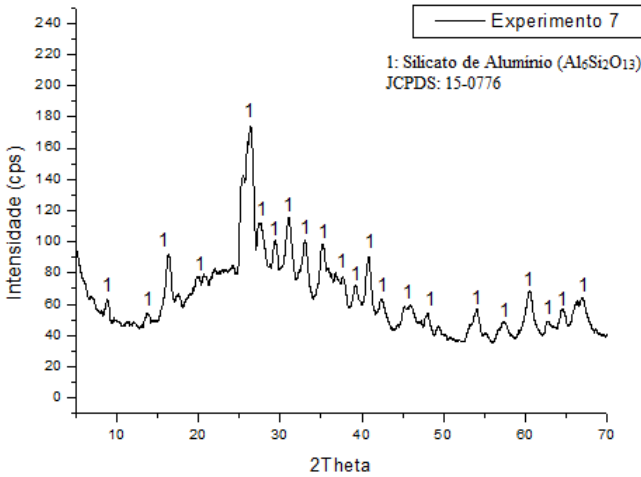
Fonte: Autora.

Figura 5.10 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 6, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.



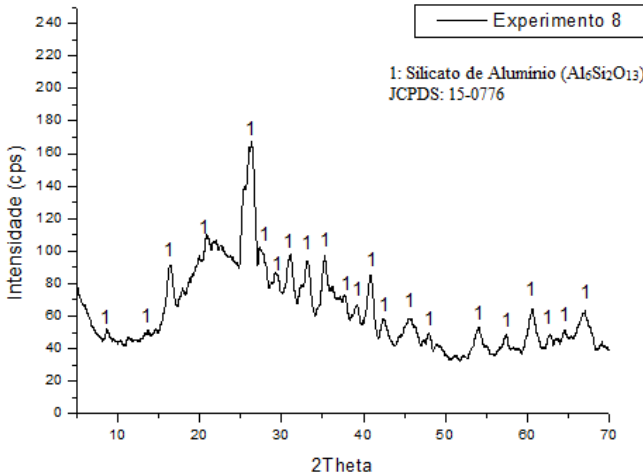
Fonte: Autora.

Figura 5.11- Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 7, à temperatura de 95 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.



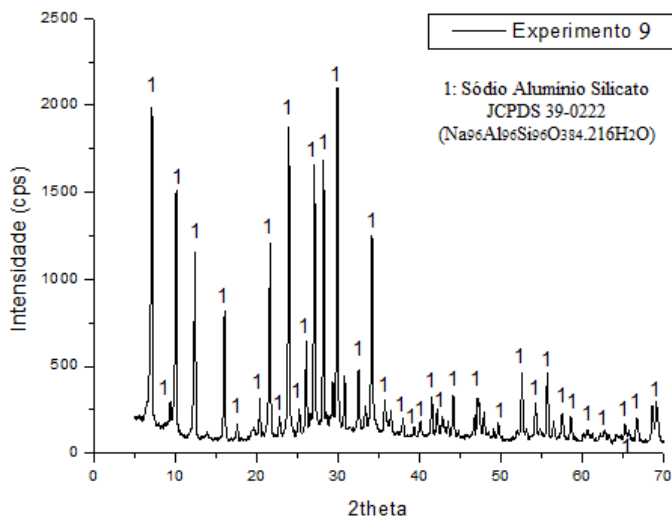
Fonte: Autora.

Figura 5.12 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 8, à temperatura de 75 °C, concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h.



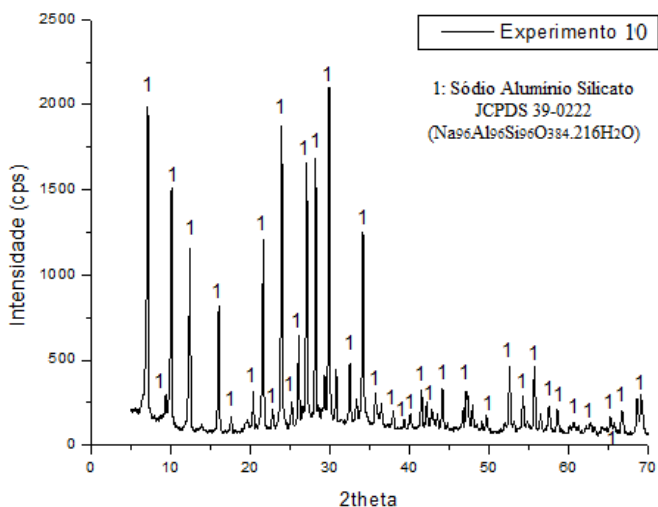
Fonte: Autora.

Figura 5.13 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 9, à temperatura de 85 °C, concentração de NaOH de 3,8 mol/L e tempo de reação de 2,5 h.



Fonte: Autora.

Figura 5.14 - Difração de Raios-X do produto obtido do Experimento 10, à temperatura de 85 °C, concentração de NaOH de 3,8 mol/L, tempo de reação de 2,5 h.



Fonte: Autora.

Analisando-se os difratogramas das zeólitas 4A sintetizadas, percebe-se que nos experimentos de 2 a 8 (Figuras 5.6 a 5.12) não foi possível obter zeólita 4A com as condições experimentais utilizadas nesses experimentos. A única fase observada foi Silicato de Alumínio ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), sendo o número do Card JCPDS 15-0776.

As condições utilizadas no experimento 1 permitiu a síntese da zeólita 4A (Sódio Alumínio Silicato), porém com uma grande fração da matriz sendo amorfa, como pode ser visto na Figura 5.5. Os números dos Cards, pelo JCPDS, são 38-0327 e 31-1271. A Tabela 5.5 apresenta suas fórmulas moleculares.

Tabela 5.5 - Números dos cards e fórmulas moleculares das fases presentes no experimento 1.

Card	Fórmula Molecular
38-0327	$0.95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.35\text{SiO}_2 \cdot 4.79\text{H}_2\text{O}$
31-1271	$1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Autora.

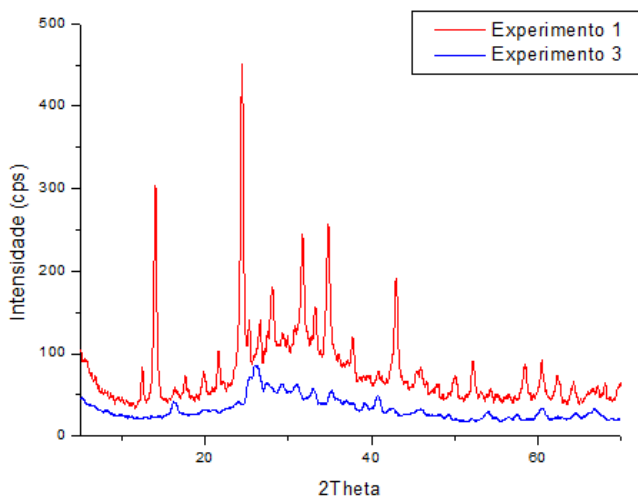
Os resultados para os experimentos 9 e 10 (Figuras 5.13 e 5.14) apresentaram-se semelhantes, indicando a formação de zeólita 4A. As condições destes experimentos foram o que apresentaram os melhores resultados. A única fase presente é de zeólita 4A, o Card é o de número 39-0222 (*Sodium Aluminum Silicate Hydrate*), e sua fórmula molecular é $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$, característico de zeólita 4A, sendo o cátion de troca o Na^+ . Assim, os melhores parâmetros para síntese de zeólita 4A a partir de metacaulim obtido do resíduo do processo de polpamento de papel branco é de reação hidrotermal à temperatura de 85 °C, concentração de NaOH de 3,8 mol/L, tempo de reação de 2,5 h e tempo de envelhecimento de 16 h.

Considerando as condições delineadas no planejamento experimental observa-se que os melhores resultados obtidos foram no ponto central. Como o delineamento considerou valores obtidos da literatura, tais como os trabalhos de Mostafa et al. (2011) e de Melo et al. (2010), e considerou ainda os valores extremos nelas encontrados, era esperado que no ponto central se obtivesse as melhores condições para a síntese de zeólita 4A.

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas dos experimentos 1 e 3, onde variou-se somente a concentração de NaOH, utilizando a temperatura de 95 °C e tempo de 5,0 h para a reação hidrotermal. Percebe-se que com a maior concentração (experimento 1), que foi de 6,0 mol/L, ocorre a formação de zeólita 4A. Conforme apontado

anteriormente na revisão bibliográfica, o uso de concentrações supersaturadas de NaOH aumentam a cinética da etapa de nucleação (AUERBACH, CARRADO e DUTTA, 2003). Assim, a velocidade de formação dos primeiros cristais da fase desejada é maior com a supersaturação da fonte dos íons de compensação do meio reacional.

Figura 5.15 – Comparação do efeito da concentração de NaOH nos experimentos 1 e 3.



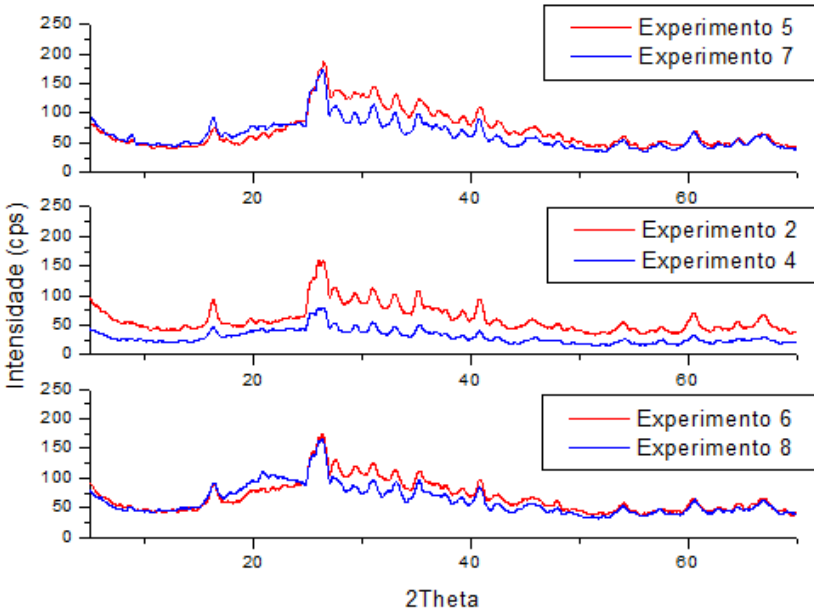
Fonte: Autora.

A Figura 5.16 apresenta a comparação de todos os difratogramas dos experimentos onde são mantidos os valores de temperatura e de tempo de reação hidrotermal, e somente variando-se as concentrações de NaOH do meio reacional. Percebe-se que, utilizando a temperatura de 75 °C ou o tempo de reação de 1,0 h, em nenhum dos casos conseguiu-se sintetizar zeólita 4A, por mais que se utilizasse um meio reacional supersaturado com NaOH.

A teoria mais aceita para explicar o processo de nucleação considera que a transformação do gel amorfo para formar a zeólita cristalina ocorre na interface da fase líquido-gel amorfo, através do transporte de material entre as duas fases. Inicialmente, o processo envolve um período de indução, que é o tempo inicial de cristalização, em que ocorre a dissolução dos reagentes e as modificações químicas no meio reacional. No período de indução, ocorre o início da etapa de nucleação, durante a qual são formados os primeiros núcleos com os íons

presentes no meio (WEITKAMP; KARGE, 1998). Os experimentos que utilizaram tempo de 1,0 h, não foram suficientes, necessitando um tempo maior de indução. Assim, formou-se somente $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$.

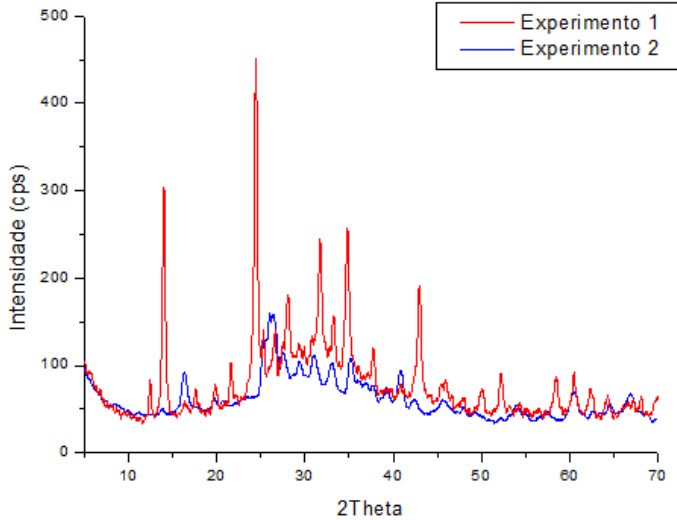
Figura 5.16 - Comparação do efeito da concentração de NaOH nos experimentos 5 e 7, 2 e 4, 6 e 8.



Fonte: Autora.

A Figura 5.17 apresenta os difratogramas dos experimentos 1 e 2, onde variou-se somente a temperatura, utilizando-se concentrações de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h. Pode ser observado que com a maior temperatura (experimento 1) ocorre os picos característicos para a formação de Sódio Alumínio Silicato. Em geral, a cristalinidade aumenta com o aumento do tempo reacional, porém as zeólitas são fases termodinamicamente metaestáveis, sendo que uma fase metaestável aparece primeiro, sendo substituída em seguida por outra mais estável. Assim, utilizando um tempo de reação de 5,0 h e temperatura de 95 °C, as fases mais estáveis formadas foram de $0.95\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.35\text{SiO}_2 \cdot 4.79\text{H}_2\text{O}$ e $1.08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.68\text{SiO}_2 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.17 – Comparação do efeito da temperatura nos experimentos 1 e 2.

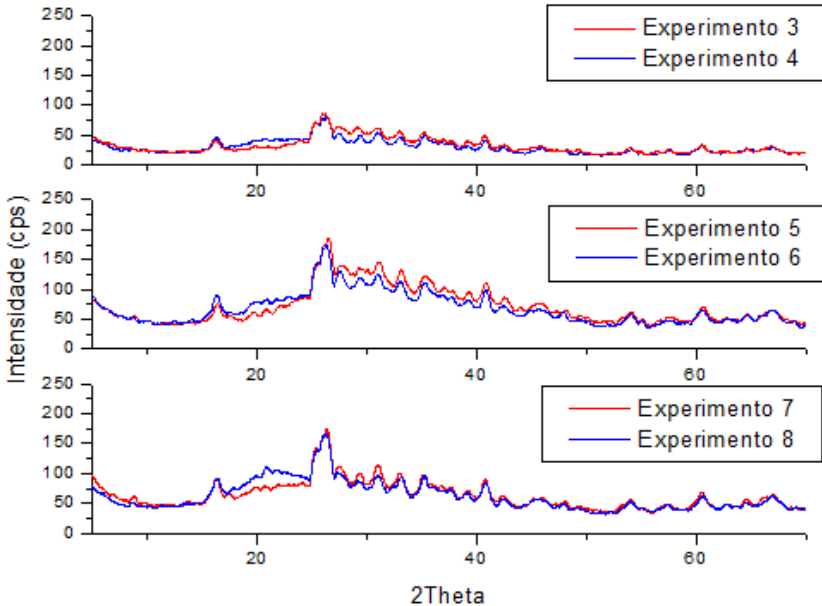


Fonte: Autora.

A Figura 5.18 apresenta a comparação de todos os difratogramas dos experimentos onde são mantidos os valores de concentração de NaOH e de tempo de reação hidrotermal, e somente variando-se as temperaturas das reações hidrotermais.

Para os difratogramas dos experimentos 5 e 6, onde variou-se somente a temperatura, utilizando uma concentração de NaOH de 6,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h; pode ser observado que com o tempo de reação de 1,0 h a variação da temperatura não foi significativa para o experimento, portanto mesmo com temperatura de 95 °C e supersaturação do meio, se o tempo de reação não for suficiente não haverá formação da fase desejada, conforme já citado anteriormente.

Figura 5.18 – Comparação do efeito da temperatura nos experimentos 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8.



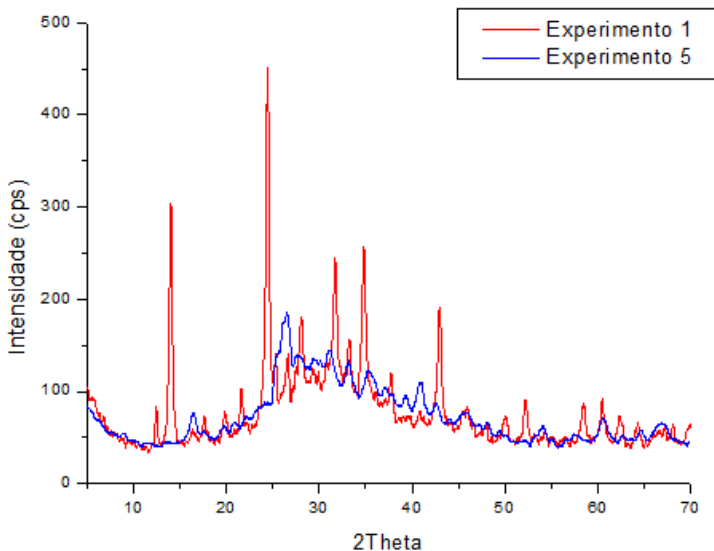
Fonte: Autora.

A Figura 5.18 apresenta ainda os difratogramas dos experimentos 3 e 4, onde variou-se somente a temperatura, utilizando uma concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 5,0 h; e dos experimentos 7 e 8, utilizando uma concentração de NaOH de 2,0 mol/L e tempo de reação de 1,0 h. Pode ser observado que com a concentração de NaOH de 2,0 mol/L não ocorre a formação de zeólita 4A, devido ao meio reacional estar com uma alcalinidade baixa. As zeólitas são sintetizadas na presença de uma fase de gel amorfo que está diretamente relacionada com a alcalinidade do meio, pois os íons OH^- preenchem um papel fundamental como agente mineralizador da fase que se quer sintetizar. Um aumento na concentração das hidroxilas geralmente irá acelerar o crescimento do cristal e diminuir o período de indução na formação de um núcleo viável (FERNANDES, 2006). Assim, concentrações baixas de NaOH não induzem a formação das fases estáveis desejadas.

A Figura 5.19 apresenta os difratogramas dos experimentos 1 e 5, onde variou-se somente o tempo de reação hidrotérmal, utilizando-se concentrações de NaOH de 6,0 mol/L e temperatura de 95 °C. Pode ser

observado que com o maior tempo (experimento 1) ocorre a nucleação primária para formação da zeólita 4A, enquanto que no experimento 5 o tempo não se mostra suficiente para a formação dos primeiros cristais.

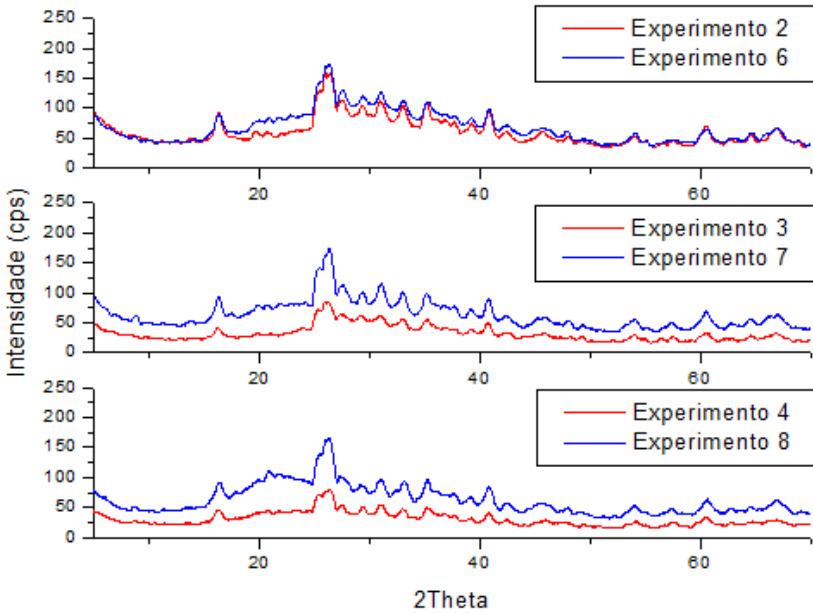
Figura 5.19 - Comparação do efeito do tempo de reação hidrotermal nos experimentos 1 e 5.



Fonte: Autora.

A Figura 5.20 apresenta a comparação de todos os difratogramas dos experimentos onde são mantidos os valores de tempo de reação hidrotermal, e somente variando-se as temperaturas e as concentrações de NaOH das reações hidrotermais. Nos difratogramas dos experimentos 2 e 6, onde variou-se somente o tempo de reação hidrotermal, utilizando-se concentrações de NaOH de 6,0 mol/L e temperatura de 75 °C, pode ser observado que com a temperatura de 75 °C não ocorre formação de picos característicos de zeólita 4A, indicando que esta temperatura é insuficiente para completar a reação, apesar do uso de um meio reacional supersaturado dos íons OH^- , assim como nos experimentos 4 e 8. Comparando-se os difratogramas dos experimentos 3 e 7, onde a temperatura utilizada foi de 95 °C e concentração de NaOH de 2,0 mol/L, a baixa alcalinidade do meio foi o fator limitante para a síntese da fase desejada, como já explicado anteriormente.

Figura 5.20 - Comparação do efeito do tempo nos experimentos 2 e 6, 3 e 7, 4 e 8.



Fonte: Autora.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da análise química, realizada por FRX, da zeólita 4A sintetizada e da zeólita 4A comercial, da Empresa Sigma Aldrich, utilizada como padrão para comparação.

Tabela 5.6 - Análise química da zeólita sintetizada a partir do resíduo e da zeólita comercial.

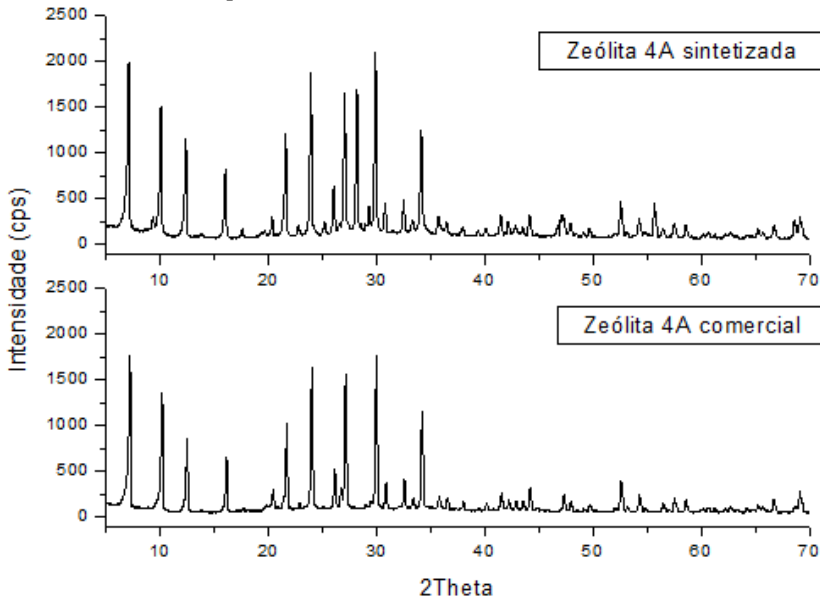
Elemento	Teor (%)	
	Zeólita 4A sintetizada a partir do resíduo	Zeólita 4A Comercial
Al ₂ O ₃	26,63	28,62
CaO	3,05	0,07
Fe ₂ O ₃	1,19	< 0,01
K ₂ O	0,32	0,01
MgO	1,18	< 0,01
MnO	0,01	< 0,01
Na ₂ O	16,84	24,30
P ₂ O ₅	0,20	< 0,01
SiO ₂	38,90	31,70
TiO ₂	1,47	< 0,01
Perda ao fogo	10,20	13,30

Fonte: Autora.

Observa-se que as quantidades dos elementos presentes na zeólita 4A sintetizada estão muito próximas dos valores das quantidades dos elementos presentes na zeólita comercial tomada como comparação. Ambas são constituídas essencialmente de Silicato e Aluminato, como também de Sódio, por se tratar de zeólitas do Tipo 4A.

A Figura 5.21 apresenta os difratogramas de raio-X da zeólita 4A sintetizada a partir do resíduo e da zeólita 4A comercial. A estrutura da zeólita 4A sintetizada é semelhante à zeólita tomada como padrão de comparação, sendo suas fórmulas moleculares a mesma (Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.216H₂O). Tem-se um pico em 2theta 28,2° que é de calcita, referente ao Card 24442. Esta calcita presente na zeólita sintetizada é oriunda do resíduo utilizado como material de partida.

Figura 5.21 - Comparação dos difratogramas da zeólita 4A sintetizada a partir do resíduo industrial em questão e da zeólita 4A comercial.



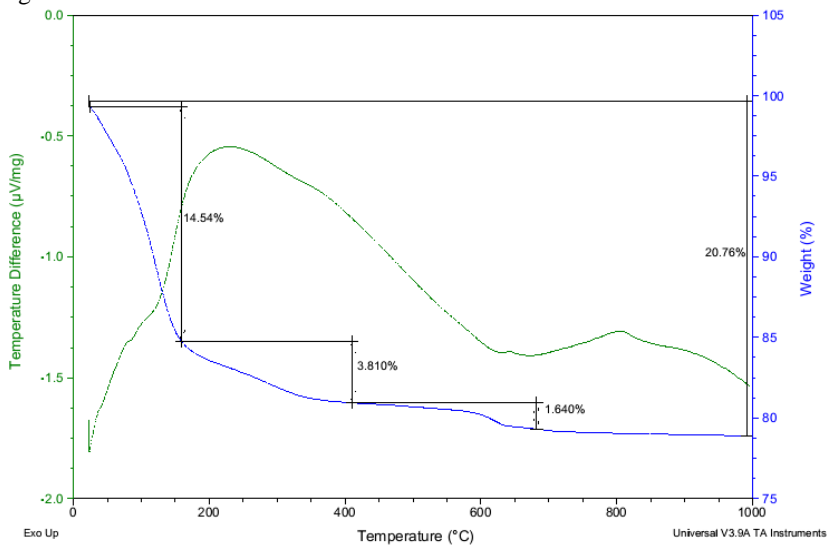
Fonte: Autora.

A Figura 5.22 apresenta a análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) da zeólita 4A sintetizada, e a Figura 5.23 da zeólita 4A comercial. Com relação à perda de massa, sendo a fórmula molecular da zeólita $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$, o percentual de água em massa é 22,2 %. Conforme as curvas de perda de massa das Figuras 5.22 e 5.23 pode-se observar que houve perda significativa de massa até 150 °C, de 14,54 % para a zeólita sintetizada e 15,96 % para a zeólita comercial, que equivalem à perda de água. O restante da água presente nas cavidades das zeólitas vai aos poucos sendo eliminada com o aumento da temperatura, ocorrendo a desidratação gradual. A perda total de massa foi de 20,76 % para a zeólita sintetizada e de 19,45 % para a zeólita comercial, muito próximo do valor teórico de percentual de água presente neste tipo de zeólita. A partir de 700 °C não é observada perda de massa significativa. Esses resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para zeólitas tipo A (MAIA, 2007).

O resultado de DTA para a zeólita sintetizada apresenta um pico exotérmico a 800 °C, sinalizando que ocorreu uma transformação da fase

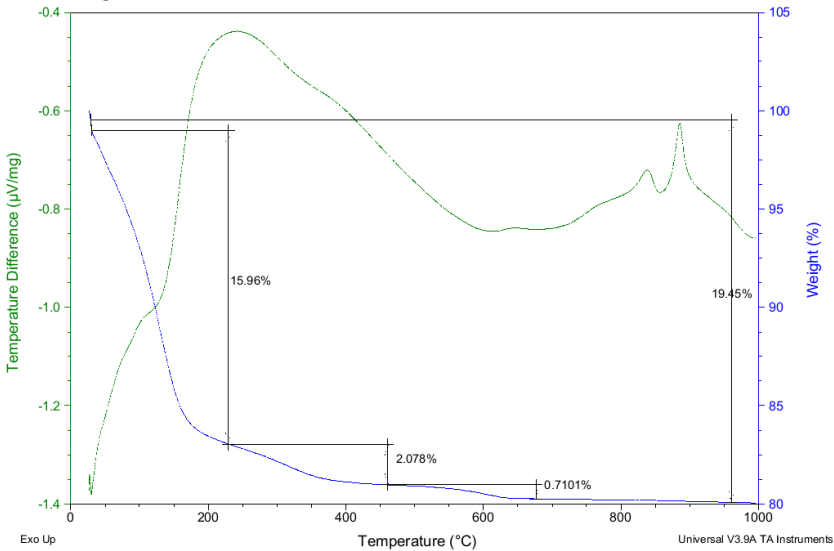
zeolítica em outras fases mineralógicas, associado com o colapso da estrutura cristalina para uma fase amorfa. Para a zeólita comercial, este mesmo pico ocorreu a 850 °C. Porém para a zeólita comercial tem-se outro pico exotérmico a 900 °C, que é o resultado da recristalização para uma nova fase (RABO, 1976).

Figura 5.22 – DTA/TG da zeólita 4A sintetizada.



Fonte: Autora.

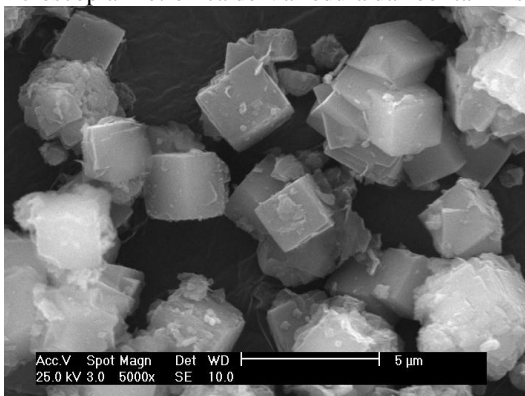
Figura 5.23 – DTA/TG da zeólita 4A comercial.



Fonte: Autora.

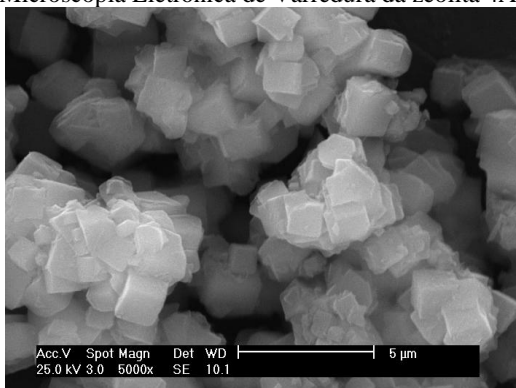
Foi aplicada a Microscopia Eletrônica de Varredura com o objetivo de visualizar a morfologia da zeólita sintetizada e da zeólita comercial. Observa-se, através das Figuras 5.24 e 5.25, que a zeólita 4A sintetizada (Fig. 5.24) e a zeólita 4A comercial (Fig. 5.25) tomada como padrão apresentaram morfologia cúbica típica de zeólitas do tipo A. Sua célula unitária é do tipo cúbica de corpo simples. O tamanho dos cristais formados está relacionado com o tempo de envelhecimento. Quanto maior o tempo de envelhecimento, maior é o tamanho dos cristais, até um certo limite levando em consideração a substância limitante da mistura reacional. Segundo Cox, Casci e Stevens (1997), o processo de envelhecimento é conhecido por aumentar a concentração de espécies de sílica e alumina dissolvidas na solução e é muitas vezes uma etapa crítica na determinação do produto final. Estudos experimentais mostraram que a dissolução da sílica ocorre durante este período, com reações de polimerização e condensação de espécies de silicatos e aluminatos em espécies oligoméricas na solução.

Figura 5.24 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita 4A sintetizada.



Fonte: Autora.

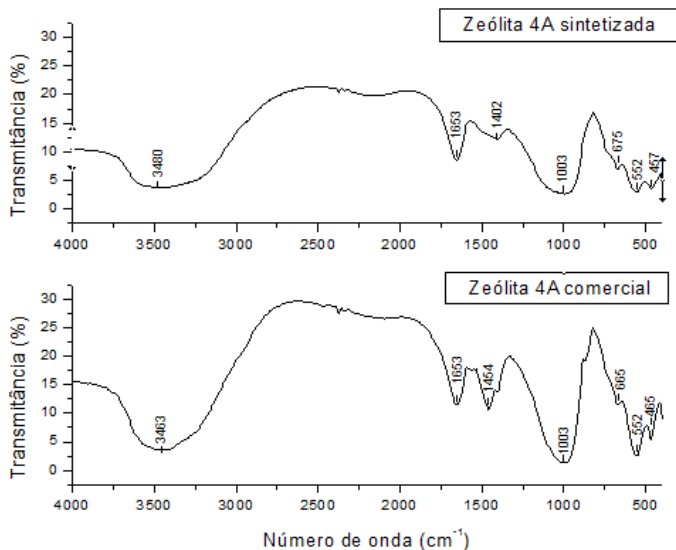
Figura 5.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita 4A comercial.



Fonte: Autora.

A Figura 5.26 apresenta os espectros de FTIR obtidos para a zeólita sintetizada e para a zeólita comercial.

Figura 5.26 - FTIR da zeólita 4A sintetizada e da zeólita 4A comercial.



Fonte: Autora.

A presença de metacaulim proporciona bandas de absorção próximas de 800 cm^{-1} (DEMORTIER et al., 1999). Porém esta banda não está presente no FTIR da zeólita 4A sintetizada, o que evidencia que todo o metacaulim foi transformado em zeólita por meio da reação hidrotermal com NaOH. As bandas em 3480 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} , para a zeólita sintetizada, e 3463 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} para a zeólita comercial correspondem às moléculas de água presentes nas cavidades das zeólitas (KULPRATHIPANJA, 2010). De 1200 a 400 cm^{-1} corresponde à faixa que caracteriza os cristais cúbicos típicos de zeólita 4A (BRECK, 1974). As bandas 675 , 552 e 457 cm^{-1} (para a zeólita sintetizada) e as bandas 665 , 552 e 465 cm^{-1} (para a zeólita comercial) caracterizam a cristalinidade das zeólitas. A banda de 552 cm^{-1} está associada com a vibração do anel duplo de quatro tetraedros (D4R), que é dominante na unidade de construção secundária da estrutura da zeólita 4A (MARKOVIC et al., 2003).

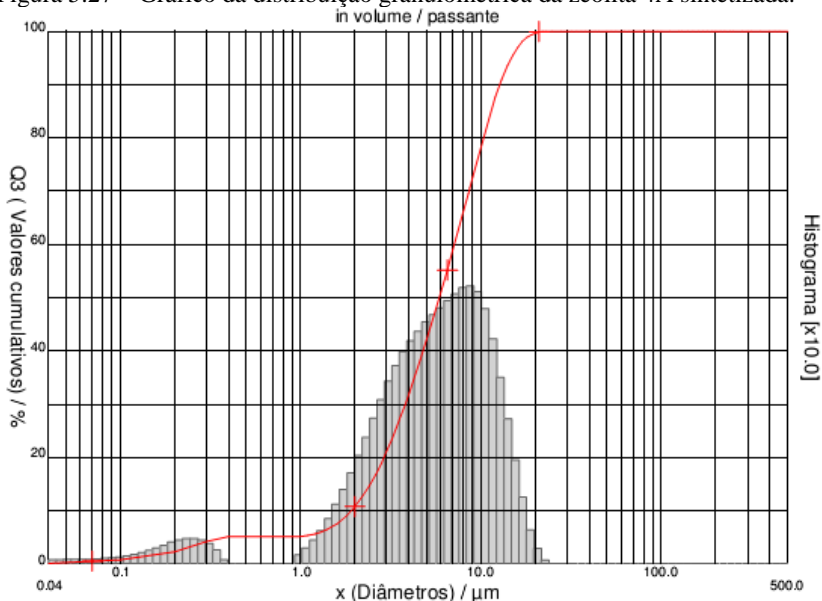
Durante a reação hidrotermal do metacaulim com NaOH, a junção das bandas características destes materiais é substituída por uma única banda em torno de 1000 cm^{-1} , característica da ligação Si-O-Al do tetraedro TO_4 de unidades primárias de construção da zeólita 4A

(DEMORTIER et al., 1999), como pode ser observado na Figura 5.26 as bandas em 1003 cm^{-1} tanto para a zeólita sintetizada como também para a zeólita comercial.

A comparação entre os resultados de FTIR para a zeólita 4A sintetizada e a zeólita 4A comercial tomada como padrão indica que os dois materiais são semelhantes, e corroboram com os resultados apresentados de DRX, DTA/TG e MEV.

A Figura 5.27 apresenta o resultado da análise granulométrica da zeólita 4A sintetizada. O diâmetro médio das partículas a 10 % do volume ficam em $1,91\text{ }\mu\text{m}$, a 50% em $5,87\text{ }\mu\text{m}$, e a 90 % em $12,73\text{ }\mu\text{m}$. O diâmetro médio de partícula é de $6,67\text{ }\mu\text{m}$, muito próximo dos valores teóricos para as zeólitas 4A (XU et al., 2007).

Figura 5.27 – Gráfico da distribuição granulométrica da zeólita 4A sintetizada.



Fonte: Autora.

5.4.1 Refinamento das Estruturas Cristalinas Através do Método de Rietveld

Para a aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção de resultados de quantificação das fases cristalinas do material em estudo, foi necessária a prévia obtenção de dados relacionados à

estrutura da fase presente. A escolha dos dados de estruturas cristalinas da fase é de grande importância para a exatidão dos resultados quantitativos. A análise qualitativa é de fundamental importância para a escolha das estruturas cristalinas mais coerentes com a fase presente na amostra.

Por meio de pesquisas ao ICSD e a tabelas internacionais para cristalografia foi selecionado os dados estruturais da fase cristalina identificada no material. Com os dados cristalográficos da fase foi montado um arquivo de entrada necessário ao refinamento dos parâmetros.

A Tabela 5.7 apresenta os dados cristalográficos teóricos da fase cristalina identificada. Estes dados foram utilizados como dados de entrada na construção do arquivo de refinamento estrutural pelo Método de Rietveld.

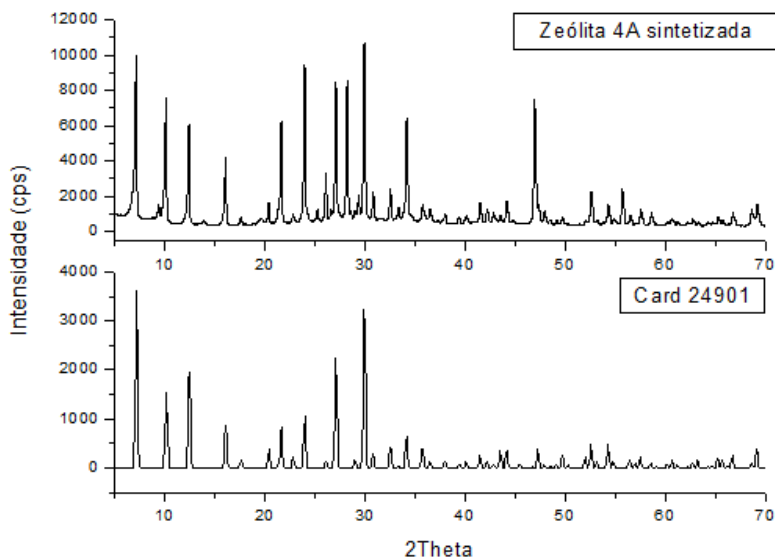
Tabela 5.7 - Dados cristalográficos teóricos da fase cristalina de zeólita 4A presente nas amostras de zeólita 4A sintetizada.

Dados Cristalográficos	
Card	24901
Sistema Cristalino	Cúbico
Fórmula Molecular	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})(\text{H}_2\text{O})_{27}$
Grupo Espacial	F m-3 c(226)
Parâmetros de Rede (Å)	a = b = c = 24,610 $\alpha = \beta = \gamma = 90$

Fonte: Autora.

A Figura 5.28 apresenta os difratogramas da zeólita 4A sintetizada e do Card 24901, tomado como referência para o refinamento. Percebe-se que com a utilização de um passo de $0,01^\circ$ e um tempo de contagem de 5 segundos tem-se uma definição melhor dos picos. Os picos em 2θ 28° , 47° e 56° correspondem ao padrão interno (CaF_2) no difratograma da zeólita 4A sintetizada utilizado no refinamento para calcular a quantidade de material amorfo presente.

Figura 5.28 - DRX da zeólita 4A sintetizada, com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos e DRX do Card 24901 tomado como referência.



Fonte: Autora.

Os parâmetros de célula refinado e os percentuais relativos da fase cristalina são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Parâmetros de célula refinados e percentual relativo da fase cristalina.

	Card 24901 (referência para o refinamento)	Zeólita 4A sintetizada
Parâmetros de rede (a, b, c)	24,610 Å	24,562920 Å
Ângulos	90°	90°
Volume da célula	14905,10 Å ³	14819,721 Å ³
Fórmula molecular	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ .27H ₂ O	Na ₉₆ Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄ .216H ₂ O
Cristalinidade	Aprox. 100%	60 %

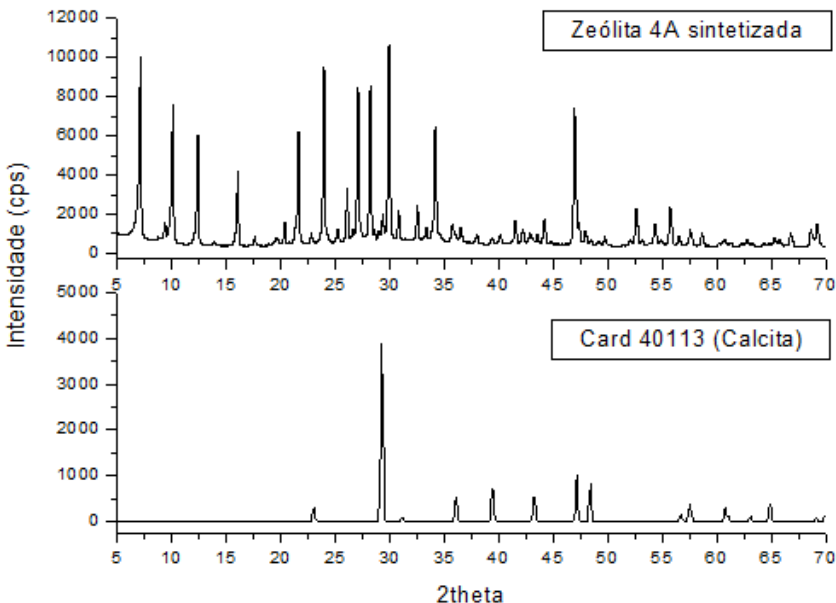
Fonte: Autora.

Pelos valores da Tabela 5.8, percebe-se que os parâmetros de rede para a zeólita 4A sintetizada são praticamente os mesmos da zeólita

4A definida pelo Card 24901 tomado como referência para o refinamento com o Método de Rietveld. Sendo os parâmetros de rede semelhantes, os volumes das células unitárias praticamente são os mesmos. Porém, a cristalinidade da zeólita sintetizada foi de 60 %. O valor de R_{wp} para o refinamento foi de 15,72 %, dentro do esperado conforme a literatura (ANTONIASSI, 2010).

O menor grau de cristalinidade da zeólita sintetizada deve-se a presença de alguns picos referentes a outra fase presente na amostra que não foram identificados no refinamento. Os picos que não foram identificados como zeólita 4A têm intensidade baixa, mas interferem bastante na cristalinidade do material como um todo. Pelo fato dos picos não terem sido identificados, estes pequenos picos foram tomados como amorfos, porém sabe-se que é uma fase cristalina não identificada, sendo esta fase Calcita. Estes picos não identificados como zeólita 4A são em 2θ 23,0°, 29,4°, 35,9° e 57,6°, todos com intensidade baixa, como pode ser visto na Figura 5.29, onde tem-se os difratogramas de raios-X da zeólita sintetizada e da Calcita (Card 40113 do JCPDS). Esta calcita presente no produto final sintetizado é proveniente do resíduo utilizado.

Figura 5.29 - DRX da zeólita 4A sintetizada, com passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos e DRX do Card 40113 de calcita.



Fonte: Autora.

Para a obtenção de uma zeólita 4A com uma maior cristalinidade, sintetizada a partir do resíduo do processo de polpamento de papel branco, seria necessário modificar os parâmetros aplicados na etapa de purificação do resíduo. A etapa de purificação do resíduo objetiva retirar o CaCO_3 , constituinte que se apresenta em grande quantidade. Esta etapa no presente trabalho teve um rendimento de 81 %, ou seja, houve presença de CaCO_3 durante a reação hidrotermal para síntese da zeólita. Havendo presença de outro soluto, e não somente metacaulim e NaOH, faz com que o material obtido da síntese por reação hidrotermal não atinja cristalinidade próxima do esperado, que era de 90%.

6 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde o início até o final do período para realização do presente doutorado, foram publicados 5 (cinco) artigos completos em periódicos (APÊNDICE A); 5 (cinco) trabalhos completos em anais de congressos (APÊNDICE B); 3 (três) resumos em anais de congressos (APÊNDICE C) e 2 (duas) patentes registradas (ANEXO D). Outra patente está em andamento para futuro registro (APÊNDICE D).

Há 1 (um) artigo que foi submetido para publicação (*International Journal of Environment and Pollution*), que está em fase de revisão, referente a aplicação da zeólita 4A sintetizada.

Também há 2 (dois) artigos que serão publicados na revista *Materials Science Forum*, referente aos trabalhos apresentados no 56° e 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica.

7 CONCLUSÕES

O uso do resíduo do processo de polpamento de papel branco como fonte de matéria-prima para obtenção de metacaulim para posterior síntese de zeólita 4A mostrou-se viável tecnicamente. Esta viabilidade deve-se ao fato deste resíduo não possuir grandes quantidades de impurezas, o que inviabilizaria a produção de zeólitas.

O constituinte do resíduo de interesse para a síntese de zeólitas é o caulim, por ele ser a fonte de silício e alumínio. As etapas de calcinação e purificação visando somente à obtenção de metacaulim foram executadas com êxito. A temperatura de calcinação utilizada foi de 650 °C, por 2 h. E a etapa de purificação para retirada do CaCO_3 por meio de reação química com HCl, produzindo CaCl_2 apresentou rendimento de 81 %. Assim, uma parcela do CaCO_3 continuou presente juntamente com o metacaulim.

Partindo do metacaulim obtido do resíduo, realizou-se vários experimentos para determinar os melhores parâmetros para a síntese de zeólitas 4A por reação hidrotermal, que foram: temperatura de reação de 85 °C, tempo de reação de 2,5 h, concentração de NaOH de 3,8 mol/L e tempo de envelhecimento de 16 h. Percebeu-se, por meio dos resultados dos difratogramas de todas os experimentos realizados na etapa de síntese da zeólita por reação hidrotermal, que a utilização de um meio supersaturado e de uma maior temperatura beneficiam a síntese de zeólita 4A. Um dos fatores positivos na utilização deste resíduo é que não é necessária a utilização de fontes alternativas para suprir as quantidades de sílica e alumina necessárias para síntese da zeólita 4A, o que torna a produção desta zeólita economicamente viável se utilizar este resíduo como uma das matérias-primas.

As comparações realizadas por meio de técnicas de caracterização da zeólita 4A sintetizada e da zeólita 4A comercial tomada como padrão apresentaram bons resultados, o que comprova a síntese de um material parecido com o que já existe no mercado. Porém, a cristalinidade determinada pelo Método de Rietveld para a fase cristalina referente à zeólita 4A não se mostrou muito adequado, tendo um total de 60% de material cristalino da fase zeolítica. Uma fase cristalina não identificada e não refinada foi de calcita. A calcita é proveniente do resíduo do processo de polpamento de papel branco utilizado como matéria-prima. Para sintetizar uma zeólita com valor de cristalinidade maior é necessário aumentar o rendimento da etapa de purificação, visando um maior rendimento na retirada de CaCO_3 .

presente no resíduo. Isto poderia ser feito aumentando-se a quantidade de solução de HCl para uma mesma quantidade de resíduo calcinado, o que garantiria que a concentração do HCl não fosse elevada, para evitar que atacasse o metacaulim transformando-o em outros compostos, e garantiria a presença de maior quantidade de HCl para reagir com todo o CaCO_3 presente. Isto garantiria a síntese de uma zeólita com uma cristalinidade maior.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n.º. 2, p. 315-319, 2004.
- AHMADI, B.; SHEKARCHI, M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. **Cement & Concrete Composites**, v. 32, p. 134–141, 2010.
- AMPIAM, S. G. Clays, Washington: Bureau of Mines. **Mineral Commodity Profiles**, p. 16, 1979.
- ANTOLIN, G. D. C.; DHERE, R. G.; AVILLEZ, R. R.; CRUZ, L. R. Rietveld analysis of CdS/CdTe thinfilm junctions submitted to a CdCl₂ heat treatment. **Thin Solid Films**, v. 539, p. 356–359, 2013.
- ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios-X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ARMBRUSTER, T.; GUNTER, M. E. Crystal structures of natural zeolites. In: D.L. BISH; D.W. MING (ed.). **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 45, p. 1-67, 2001.
- ARNOLD, H.; CHUNG, D. D. L. Review of X-ray diffraction. In: CHUNG, D. D. L. **X-ray diffraction at elevated temperatures: a method for in-situ process analysis**. New York: VCH Publishers, pg. 1-74, 1992.
- ARORA, M.; EDDY, N. K.; MUMFORD, K. A.; BABA, Y.; PERERA, J.; STEVENS, G. W. Surface modification of natural zeolite by chitosan and its use for nitrate removal in cold regions. **Cold Regions Science and Technology**, v. 62, p. 92–97, 2010.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, 585 p.

BAERLOCHER, C. H.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. New York: ELSEVIER, 2001, 299 p.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução a difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do setor – dezembro de 2012**. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>. Acesso em: 10 fevereiro 2013.

BRACELPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Florestal 2010/2011**. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/34>. Acesso em: 10 fevereiro 2013.

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

BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.3, P. 215 –220, 2012.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1974.

BRISTOW, C. M. World Kaolins – Genesis, exploitation and application. **Industrial Minerals**, p. 45-87, 1987.

CALLEJA, G.; BOTAS, J. A.; SANCHEZ, M.; ORCAJO, M. G. Hydrogen adsorption over Zeolite-like MOF materials modified by ion Exchange. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9916–9923, 2010.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**. 7ª Edição. Ed. Guanabara, 2008, 705p.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; GHOSH, D. K. SCHUTH, F. **Introduction to zeolite and practice**. 3^o ed. Rev. Amsterdam, Elsevier, 2007.

CHAKRAVORTY, A. K., GHOSH, D. K. Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1401-1406, 1991.

COX, P. A.; CASCI, J. L.; STEVENS, A. P. Molecular modeling of templated zeolite synthesis. **Faraday Discussion**, v. 106, p. 473-487, 1997.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

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, 663 p., 2003.

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.

DEMORTIER, A.; GOBELTZ, N.; LELIEUR, J. P.; DUHAYON, C. Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 129-134, 1999.

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

FANCIO, E. **Aplicação do Método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X**. 172 f.. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) –

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 1^o ed., Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FLEISCHER, M.; MANDARINO, J. A. **Glossary of mineral species**. The Mineralogical Record Inc-Tucson-USA, 1991.

GIANETTO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2^a ed.. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

GOMES, C. **Argilas: O que são e para que servem**. São Paulo: Fundação Calouste Gulbekien, 1996.

GONÇALVES, M. V. C. **Aplicação da técnica de difração de raios X usando luz síncrotron para caracterização de esmalte dentário humano fluorótico e de controle**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2010.

GOTTARDI, G.; GALLI, E. **Natural Zeolites**. Berlin, Springer, 409 p., 1985.

GOTTARDI, G. The genesis of zeolites. **European Journal of Mineralogy**, v. 1, p. 479-487, 1989.

GRANDJEAN, F. Optical study of the absorption of the heavy vapors by certain zeolites. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 149, p. 866 – 868, 1910; In: KULPRATHIPANJA, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Handbook, Wiley-VCH, 2010.

HAMIDPOUR, M.; AFYUNI, M.; KALBASI, M.; KHOSHGOFTARMANES, A. H.; INGLEZAKIS, V. J. Mobility and plant-availability of Cd(II) and Pb(II) adsorbed on zeolite and bentonite. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 342–348, 2010.

HAN, R.; ZHANG, S.; LIU, C.; WANG, Y.; JIAN, X. Effect of NaA zeolite particle addition on poly(phthalazinone ether sulfone ketone)

composite ultrafiltration (UF) membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 345, p. 5-12, 2009.

HARBEN, P.W.; KUZVART, M. **Industrial Minerals – a Global Geology**. London, Industrial Minerals Information Ltd, 462 p. 1996.

HIGGINS, J. B. In: **Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications**. Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V.; eds.; Book Crafters, Inc.:Washington, D.C., 1994.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 144 f.. Tese (Doutorado em Engenharia metalúrgica e de materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.

HOLMES, D. Zeolites. **Industrial Minerals and Rocks**, p-1129-1158, 1997.

HOU, Q. Y.; HUANG, Z. Y.; SHI, N.; GAO, J. S. Effects of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based hardfacing alloys investigated using Rietveld method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 2767–2772, 2009.

HU, Y.; LIU, X. Chemical composition and surface property of kaolins. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 1279-1284, 2003.

HUANG, H.; XIAO, X.; YAN, B.; YANG, L. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 247–252, 2010.

IBÁÑEZ, J.; FONT, O.; MORENO, N.; ELVIRA, J. J.; ALVAREZ, S.; QUEROL, X. Quantitative Rietveld analysis of the crystalline and amorphous phases in coal fly ashes. **Fuel**, v. 105, p. 314–317, 2013.

IKOTUN, B. D.; EKOLU, S. Strength and durability effect of modified zeolite additive on concrete properties. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 749–757, 2010.

JAMIL, T.; IBRAHIM, H.; EL-MAKSOU, I. H. A.; EL-WAKEEL, S. T. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum conditions. **Desalination**, v. 258, p. 34–40, 2010.

JIEXIANG, G.; SUREN, T. **The application of natural zeolite in China**. In: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, 1993.

JIMÉNEZ, A. H.; ORTIZ, A. L.; SÁNCHEZ, B. F.; GALÁN, C. A. Effects of composition and crystallite size on the accuracy of the Rietveld method in determining lattice parameters of polytypes in multiphase SiC ceramics. **Ceramics International**, v. 38, p. 4285–4293, 2012.

KHOSRAVI, T.; MOSLEH, S.; BAKHTIARI, O.; MOHAMMADI, T. Mixed matrix membranes of Matrimid 5218 loaded with zeolite 4A for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2353–2363, 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2^o edição, New York, John Wiley, 996 p., 1974.

KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Handbook, Wiley-VCH, 2010.

LEONARD, R. J. **The hydrothermal alteration of certain silicate minerals**. *Econ. Geol.*, v. 22, p. 18–43; 1927. In: KULPRATHIPANJA, S. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**, Handbook, Wiley-VCH, 2010.

LECHERT, H. The pH-value and its importance for the crystallization of zeólitas. In: **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**, H. Robson (Ed.), Second Revised Edition, p. 33-38, 2001.

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.

LIU, H.; PENG, S.; SHU, L.; CHEN, T.; BAO, T.; FROST, R. L. Magnetic zeolite NaA: Synthesis, characterization based on metakaolin and its application for the removal of Cu^{2+} , Pb^{2+} . **Chemosphere**, v. 91, p. 1539–1546, 2013.

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.

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, 35p. CETEM/CNPq, (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995. Disponível em: < www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>, Acesso em dezembro de 2012.

MACKINNON, I. D. R.; MILLAR, G. J.; STOLZ, W. Hydrothermal syntheses of zeolite N from kaolin. **Applied Clay Science**, v. 58, p. 1–7, 2012.

MAIA, A. A. B. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. *Cerâmica*, v. 53, p. 319-324, 2007.

MARKOVIC, 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.

MARTUCCI, A.; PASTI, L.; MARCHETTI, N.; CAVAZZINI, A.; DONDI, F.; ALBERTI, A. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 148, p. 174-183, 2012.

McCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 58, p. 3–13, 2003.

MEIER, W. M. **Atlas of zeolite framework types**. Handbook, 6° ed, 2007.

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

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

MELO, C. R.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G., FRAJNDLICH, E. U. C. **Produção de zeólita ZSM-5 de baixo custo a partir de biomassa**. Pedido de patente INPI n° 0000221002497897, 2010.

MELO, C. R.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G. **Processo de obtenção de zeólitas a partir do subproduto resultante do polpamento de papel branco**. Pedido de patente INPI n° 0000221003785608, 2010.

MELO, C. R.; ANGIOLETTO, E.; RIELLA, H. G.; PETERSON, M.; ROCHA, M. R.; STRUGALE, S.; SILVA, L. Production of metakaolin from industrial cellulose waste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 1-7, 2011.

MONTE, M. B., RESENDE, N. G. A. M. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro, dezembro de 2005. Disponível em < www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/MatCon/apresenta%E7%E3o%20ze%F3litas.ppt -> Acesso em janeiro de 2011.

MOSTAFA, A. A.; YOUSSEF, H. F.; SOROUR, M. H.; TEWFIK, S. R.; SHALAN, H. F. Utilization of Egyptian kaolin for Zeolite-A Preparation and Performance Evaluation. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, v. 6, 2011, 6 p.

MUMPTON, F.A. Worldwide deposits and utilization of natural zeólitas. **Industrial Minerals**, p. 30-45, 1973.

MURRAY, H. H. Diagnostics tests for evaluation of kaolin physical properties. **Acta mineralogical petrographica**, v. 24, p. 67-77, 1980.

MURUGESAN, S.; PADHY, N.; KUPPUSAMI, P.; KAMACHI M. U.; MOHANDAS, E. A study of structural transition in nanocrystalline titania thin films by X-ray diffraction Rietveld method. **Materials Research Bulletin**, v. 45, p. 1973–1977, 2010.

NAGY, J. B.; BODARD, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1^a ed., Szeged, DecaGen Ltd., 1998.

NERY, J. G.; GIOTTO, M. V.; MASCARENHAS, Y. P.; CARDOSO, D.; ZOTIN, F. M. Z.; AGUIAR, E. F. S. Rietveld refinement and solid state NMR study of Nd-, Sm-, Gd-, and Dy-containing Y zeólitas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, p. 281-293, 2000.

NORTHCOTTA, K. A.; BACUSA, J.; TAYAB, N.; KOMATSUB, Y.; PERERAA, J. M.; STEVENSA, G. W. Synthesis and characterization of hydrophobic zeolite for the treatment of hydrocarbon contaminated ground water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, pg. 434–440, 2010.

PAIVA, C. O. S. **Estudos de Cerâmicas Piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X**. São Carlos, SP. Tese (Doutorado em Física Aplicada), Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1990.

PINHEIRO, R. M., VIEIRA, C. M. F., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S. N. **Caracterização de resíduo de papel**. 51^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, 2007.

PURNOMO, C. W.; SALIM, C.; HINODE, H. Synthesis of pure Na–X and Na–A zeolite from bagasse fly ash. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 162, p. 6-13, 2012.

QIN, C.; WANG, R.; MA, W. Characteristics of calcium adsorption by Ca-Selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 540–545, 2010.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 413-423, 2002.

RABO, J. Zeolite chemistry and catalysis. American **Chemical Society** – Washington D.C., 1976.

RAKIC, V.; DAMJANOVIC, L.; RAC, V.; STOSIC, D.; DONDUR, V.; AUROUX, A. The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. **Water Research**, v. 44, p. 2047–2057, 2010.

REED, T. B.; BRECK, D. W. Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. **Journal of American Chemical Society**, v. 78, p. 5972–5977, 1956.

RIETVELD, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

SALLA, I.; MONTANARI T.; BUSCA G. Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.109, p. 216–222, 2007.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. L. S. Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil. **Cerâmica**, v. 15, p. 21-44, 1959.

SANTOS, A. O. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo**. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Campinas, 2006.

SHAMS, K.; AHI, H. Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion-ultrasonic technique and study of its sorption using a

known kerosene cut. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 180, p. 61–70, 2013.

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 27-28, p. 65-78, 2007.

SILVA, S. P. **Caulim**. In: Balanço Mineral Brasileiro, 2001, Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: < http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361> Acesso em dezembro de 2013.

SINDHU, M.; AHLAWAT, N.; SANGHI, S.; AGARWAL, A.; DAHIYA, R.; AHLAWAT, N. Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 1429-1435, 2012.

SOUZA, S. S.; NASCIMENTO, M. A. L.; BARBOSA, R. V. N.; DIAS, L. G. S. Geology and tectonics of the Boa Vista Basin (Paraíba, northeastern Brazil) and geochemistry of associated Cenozoic tholeiitic magmatism. **Journal of South American Earth Sciences**, v.18: p. 391–405, 2005.

SPICER, E.; VERRYIN, S. M.; DEYSEL, K. **Analysis of heavy mineral sands by quantitative x-ray powder diffraction and mineral liberation analyser – implications for process control**. In: 9^o INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY, 2008, Brisbane, Austrália. ICAM 2008: proceedings. Victoria: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p. 166-172, 2008.

TAFFAREL, S.; RUBIO, J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. **Minerals Engineering**, 2010.

TOME, R.; TISSLER, A.; SCHMIDT, E. Synthetic Crystalline Aluminossilicate, method for its preparation as well as use. **United States Patent** – US 5,385,714 - Jan. 31, 1995.

THOMPSON, R. W. Nucleation, growth, and seeding in zeolite synthesis. **Verified Synthesis of Zeolitic Material**, p-21-23, 2001.

THUADAIJ, P.; NUNTIYA, A. Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash, **Procedia Engineering**, v. 32, pg. 1026 – 1032, 2012.

VIRTA, R. L. **Zeolites – US geological survey minerals yearbook**. 2006. Disponível em: < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeolmoyb06.pdf>.> Acesso em: 22 janeiro 2012.

WAN, G.; DUAN, A.; ZHANG, Y.; ZHAO, Z.; JIANG, G.; ZHANG, D.; GAO, Z. **Zeolite beta synthesized with acid-treated metakaolin and its application in diesel hydrodesulfurization**. *Catalysis Today*, v. 149, p. 69–75, 2010.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 11–24, 2010.

WANG, C.; LI, J.; SUN X.; WANG L.; SUN X. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 127–136, 2009.

WATSON, I. Kaolin Review. **Industrial Minerals**, v. 176, p. 17-39, 1982.

WEITKAMP, J.; KARGE, H. G. **Molecular Sieves Series: Synthesis**. Vol. 1, Springer, 1998.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo, Artliber, 349 p., 2005.

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.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. John Wiley & Sons (Asia), 696 p., 2007.

APÊNDICE A – Trabalhos completos publicados em periódicos

Melo, C. R. ; RIELLA, H. G. . Síntese de Zeólita Tipo NaA a Partir de Caulim para Obtenção de Zeólita 5A Através de Troca Iônica. Revista Cerâmica, v. 56, p. 340-346, 2010.

Melo, C. R. ; Angioletto, Elidio ; Riella, Humberto Gracher ; Peterson, Michael ; Rocha, Márcio Roberto ; Melo, Aline Resmini ; Silva, Luciano ; Strugale, Susane . Production of metakaolin from industrial cellulose waste. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 1, p. 1-5, 2011.

Antunes, Luciano ; Angioletto, Elidio ; **Melo, Carolina Resmini** ; da Rocha, Márcio Roberto ; Madeira, Alexandre Canarin ; Mendes, Erlon . Study of Adsorption Kinetics of Heavy Metals in Acid Drainage from Coal Mining in Type A Zeolites. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1530-1534, 2012.

Melo, Carolina Resmini ; Riella, Humberto Gracher ; Kuhnen, Nivaldo Cabral ; Angioletto, Elidio ; Melo, Aline Resmini ; Bernardin, Adriano Michael ; da Rocha, Marcio Roberto ; da Silva, Luciano . Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic. Materials Science & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology, v. 177, p. 345-349, 2012.

Pottmaier, D.; **Melo, C.R.** ; Sartor, M.N. ; Kuester, S. ; Amadio, T.M. ; Fernandes, C.A.H. ; Marinha, D. ; Alarcon, O.E. The Brazilian energy matrix: From a materials science and engineering perspective. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 19, p. 678-691, 2013.

APÊNDICE B - Trabalhos completos publicados em anais de congressos

Melo, C. R. ; Riella, H. G. ; Peterson, Michael. Síntese de zeólitas a partir de resíduos de celulose industrial. CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Campos do Jordão – SP, 2010.

Melo, C. R. ; Riella, H. G. ; Peterson, Michael ; Strugale, S. ; Rocha, M. . Obtenção de metacaulim a partir de resíduos da indústria de celulose.. In: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro – SP, 2010.

Angioletto, E. ; **Melo, C. R.** ; Riella, H. G. ; Pitch, C. T. ; Mendes, E. ; Oliveira, C. M. ; M. A. Fiori . Material antimicrobiano obtido a partir do resíduo do processo de polpamento de papel branco. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas - PE, 2011.

Melo, C. R. ; Riella, H. G. ; Angioletto, E. ; Rocha, M. ; Alexandre, N. Z. ; S. L. Galatto . Uso de zeólitas obtidas de resíduo do processo de polpamento de papel branco para tratamento de drenagem ácida de mineração: resultados preliminares. 55° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas – PE, 2011.

Vieira, L.; Madeira, A. C.; Merlini, A.; **Melo, C. R.**; Mendes, E.; Angioletto, Elidio. Síntese de zeólitas tipo A para adsorção de CO₂. 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba - PR, 2012.

APÊNDICE C - Resumos publicados em anais de congressos

Melo, C. R. ; Riella, H. G. ; Rocha, M. . Comparative study of zeolites 4A obtained from pulping white paper waste and commercial kaolin. In: IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa e Materiais – SBPMat, Ouro Preto – MG, 2010.

Antunes, L. ; Angioletto, Elidio ; **Melo, C. R.** ; Rocha, M. ; Madeira, A. C. ; Mendes, E. . Study of adsorption kinetics of heavy metals in acid drainage from coal mining in type A zeolites. In: Eighth Internacional Latin-American Conference on Powner Technology, Florianópolis – SC, 2011.

Melo, C.R. ; Francisco, A. C. ; Kuhnen, N. C. ; Riella, H. G. ; MELO, A. R. ; Rocha, M. ; Angioletto, E. Obtenção de zeólita a partir de cinza da casca de arroz. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal – RN, 2013.

APÊNDICE D – Patentes

Melo, C. R.; Riella, H. G.; Carvalho E. U. Produção de zeólita ZSM-5 de baixo custo a partir de biomassa, 2010. N°: PI 1004528 7

Melo, C. R.; Riella, H. G.; Angioletto, E. Processo de obtenção de zeólita a partir do subproduto resultante do polpamento de papel branco, 2010. N°: PI 1003302-5

Melo, C. R.; Riella, H. G.; Angioletto, E., Rocha, M. R. Produção de zeólita 4A de baixo custo a partir da cinza da casca de arroz. (Patente a ser encaminhada brevemente).