



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA  
FACULDADE DE ENGENHARIA INDUSTRIAL

ANGELINA LOBATO GONÇALVES

**UTILIZAÇÃO DE UM RESÍDUO DE CAULIM DA AMAZÔNIA NA SÍNTESE DA  
ZEÓLITA FERRIERITA**

ABAETETUBA – PA

2018

ANGELINA LOBATO GONÇALVES

**UTILIZAÇÃO DE UM RESÍDUO DE CAULIM DA AMAZÔNIA NA SÍNTESE DA  
ZEÓLITA FERRIERITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, campus de Abaetetuba, como requisito final para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Áurea Barreto Maia.

ABAETETUBA – PA

2018

ANGELINA LOBATO GONÇALVES

**UTILIZAÇÃO DE UM RESÍDUO DE CAULIM DA AMAZÔNIA NA SÍNTESE DA  
ZEÓLITA FERRIERITA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Industrial pelo corpo docente da Faculdade de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba.

Abaetetuba, 13 de dezembro de 2018.

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dra. Ana Áurea Barreto Maia  
UFPA  
Orientadora

---

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro Marques  
UFPA  
Examinador

---

Prof. Me. Reuel Rocha Dos Santos  
UFPA  
Examinador

Ao meu Deus eterno, à minha princesa Anástacia, ao meu esposo Marivaldo Gomes, ao meu pai Beneval Gomes e à minha mãe Andrelina Lobato.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus eterno e misericordioso por ter me proporcionado a graça de chegar até aqui, sempre serei grata ao meu Pai celeste, pois sem Ele eu não seria nada.

À minha princesa Anastácia, que mesmo sem ainda ter nascido, já tem me mostrado que o amor incondicional nos impulsiona a sermos melhores e a lutar cada vez mais pelos nossos sonhos e objetivos.

Ao meu esposo Marivaldo Gomes, homem de fé, que sem dúvidas foi Deus quem colocou na minha vida. Agradeço pela paciência, compreensão e carinho durante o desenvolvimento deste trabalho, você sem dúvidas foi peça fundamental para que eu conseguisse concluir esta pesquisa.

Aos meus pais, que continuamente me ensinaram o caminho correto a seguir e sempre lutaram pelo meu sucesso. O meu pai, Beneval Gomes, apesar do pouco estudo, se dedicou por inteiro em me oferecer uma educação de qualidade, eu agradeço por você ter sido sempre um pai presente, que nunca mediu esforços para me incentivar na minha carreira acadêmica. A minha mãe, Andrelina Lobato, sempre foi muito conselheira e buscava ver os sonhos dos seus filhos conquistados, ela sempre fala “o meu sonho é ver os meus filhos conquistando os sonhos deles”, eu agradeço a você mãe, porque você chegou a renunciar os seus sonhos para viver os nossos.

Ao meu irmão, Benilson Lobato, que tem sido muito mais que um simples irmão, é um amigo e uma inspiração em muitos momentos. Sou muito orgulhosa em ter você como irmão e desejo toda a felicidade do mundo para você e sua família. Também agradeço a minha cunhada, Fernanda Gomes, mulher guerreira, que é um exemplo de mulher e mãe para mim. Vocês dois trouxeram a nossa família as duas joias mais preciosas que temos, os meus lindos sobrinhos, Ricardo Gomes e Renato Gomes, obriga por alegrar os nossos dias com essas preciosidades.

À minha orientadora e professora Dr<sup>a</sup> Ana Áurea Barreto Maia pela dedicação em me orientar na execução deste trabalho. Durante os cinco anos que passei na universidade você sempre foi uma inspiração para mim, por ser uma profissional dedicada no que faz e por estar sempre atenta aos anseios do curso de Engenharia Industrial. Hoje, sem dúvidas, posso afirmar que você chegou para revolucionar o curso de Engenharia no campus de Abaetetuba, pois através do seu profissionalismo muitas conquistas já foram alcançadas, a exemplo da nossa faculdade. Continue sendo essa pessoa maravilhosa, nunca desista dos seus sonhos, porque você já possui todos os requisitos para conquistá-los.

Aos meus colegas do curso de Engenharia Industrial, que durante cinco anos de convivência em sala de aula me ensinaram muitas coisas boas. Agradeço em especial à Dayane Costa, ao Márcio Janderson e a Márjorye Aires, que apesar das divergências de opiniões, conseguimos manter uma amizade pautada na sinceridade. Agradeço pelos conselhos, pelas surpresas (foi a primeira vez que conseguiram fazer uma surpresa de aniversário pra mim, sem que eu suspeitasse de nada), pela alegria de ter vocês ao meu lado, entre muitas outras coisas que não serão descritas aqui, mas que sempre estarão guardadas em nossos corações.

Aos técnicos responsáveis pelos laboratórios de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura da UFPA, campus Belém, que sempre foram muito atenciosos e que sem dúvidas constituíram uma peça fundamental para execução deste trabalho. Também gostaria de agradecer a técnica do laboratório de Química do campus de Abaetetuba, Natália Oliveira, pelos auxílios prestados e pelas conversas construtivas que tivemos no decorrer das sínteses realizadas no laboratório.

A todos os docentes do curso de Engenharia Industrial pelo conhecimento que proporcionaram ao decorrer da minha formação, em especial aqueles que demonstraram amor por sua profissão e me incentivaram a buscar cada vez mais o conhecimento.

Aos meus irmãos em Cristo, membros da Igreja Evangélica Assembleia de Deus, pelas orações e pelas palavras de incentivo que me ofereceram.

Aos meus demais amigos e pessoas que aqui não foram citadas, mas que de alguma forma contribuíram para a minha formação, seja com palavras, orações, sorrisos, conselhos, etc. Que Deus recompense a todos, obrigada por tudo!

“As maiores mentes, assim como são capazes das maiores excelências, estão igualmente abertas às maiores aberrações; e aqueles que caminham muito lentamente podem fazer maiores progressos, contanto que sempre mantenham-se convictos em seu caminho, que aqueles que, enquanto correm, o abandonam”.

(René Descartes)

## RESUMO

A constante busca por processos ecologicamente corretos e economicamente viáveis tem impulsionado vários segmentos de pesquisas nos últimos anos. A maior problemática da atualidade é encontrar matérias primas alternativas, que proporcionem aos processos industriais uma maior rentabilidade e um menor impacto ao meio ambiente. Em vista disso, esta pesquisa teve por objetivo a utilização de um resíduo, proveniente do processo de beneficiamento de caulim na Amazônia, para sintetizar uma zeólita do tipo ferrierita. Esta zeólita é amplamente utilizada na indústria petroquímica por apresentar propriedades catalíticas relevantes. A utilização de um rejeito na síntese dessa zeólita é de suma importância, pois além de transformar um material de baixo valor comercial em um produto de alto valor agregado, ainda reduz os impactos gerados pelo armazenamento do mesmo. Outro aspecto importante é que zeólita ferrierita ainda não havia sido sintetizada a partir de um resíduo, o que demonstra a relevância deste estudo. As técnicas de Difratomia de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram utilizadas para caracterizar os materiais de partida e os produtos formados, a análise química também foi empregada para caracterizar os materiais de partida. A metodologia de síntese utilizada está de acordo com a estabelecida pela IZA, contudo alguns parâmetros foram variados: tempo de tratamento hidrotermal, temperatura de síntese, e fonte alternativa de alumínio e parcialmente de silício, o resíduo de caulim. Primeiramente o resíduo foi calcinado a 700°C/2h, para se obter o metacaulim, depois a sílica foi envelhecida em agitador orbital a 80rpm por 24h e com 15mL de H<sub>2</sub>O em um copo de teflon, após o envelhecimento, foram adicionados à mistura os demais reagentes: metacaulim, NaOH em micro pérolas e etilenodiamina, posteriormente o copo de teflon foi colocado dentro do reator de aço inoxidável, e este foi alocado em estufa para o processo hidrotermal a 180°C, variando-se os tempos de síntese em, 12, 24, 48 e 72h. Por último o material foi filtrado até se obter um pH neutro (entre 7 e 8), seco em estufa por 2h a 180°C e calcinado em Mufla por 17h a 540°C, com uma taxa de aquecimento (TA) de 9°C/min. Os resultados das análises dos produtos formados mostraram que zeólita ferrierita foi sintetizada somente nos tempos de 24 e 48 horas, apontando o tempo de 24 horas como o mais propício para a formação desse material. Este trabalho também analisou a influência das etapas de envelhecimento da sílica e da calcinação dos produtos formados. No momento que essas etapas foram retiradas do processo, houve uma diminuição da cristalização da ferrierita. Assim, essas etapas se mostraram essenciais para a síntese da ferrierita.

**Palavras-Chave:** Resíduo de caulim. Zeólita ferrierita. Envelhecimento. Calcinação.

## ABSTRACT

The constant search for environmentally sound and economically viable processes has driven several research segments in recent years. The main problem today is finding alternative raw materials, which give industrial processes greater profitability and a lower impact on the environment. Therefore, the objective of this research was the use of a residue from the processing of kaolin in the Amazon, to synthesize a ferrierite type zeolite. This zeolite is widely used in the petrochemical industry because it has relevant catalytic properties. The use of a reject in the synthesis of this zeolite is of paramount importance, since besides transforming a material of low commercial value into a product of high added value, it still reduces the impacts generated by the storage of the same one. Another important aspect is that zeolite ferrierite had not yet been synthesized from a residue, which demonstrates the relevance of this study. The techniques of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the starting materials and the products formed, the chemical analysis was also used to characterize the starting materials. The synthesis methodology used is in agreement with that established by IZA, however some parameters were varied: hydrothermal treatment time, synthesis temperature, and alternative source of aluminum and partially silicon, the residue of kaolin. First the residue was calcined at 700°C/2 h to obtain the metakaolin, then the silica was aged on an orbital shaker at 80 rpm for 24 h and with 15 ml of H<sub>2</sub>O in a teflon beaker, after aging, the remaining reactants: metakaolin, NaOH in micro-beads and ethylenediamine, the teflon beaker was placed inside the stainless steel reactor, and it was placed in a greenhouse for the hydrothermal process at 180°C, the synthesis times being varied by 12, 24, 48 and 72 hours. Finally the material was filtered to a neutral pH (between 7 and 8), oven dried for 2h at 180°C and calcined in Mufla for 17h at 540°C, with a heating rate (TA) of 9°C/min. The results of the analysis of the formed products showed that zeolite ferrierite was synthesized only in times of 24 and 48 hours, indicating the time of 24 hours as the most suitable for the formation of this material. This work also analyzed the influence of the aging stages of the silica and the calcination of the formed products. At the time these steps were withdrawn from the process, there was a decrease in ferrierite crystallization. Thus, these steps were essential for the synthesis of ferrierite.

**Keywords:** Residue of kaolin. Zeolite ferrierite. Aging. Calcination.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem do minério de caulim.....	18
Figura 2 – Diagrama ilustrativo das principais aplicações industriais do caulim .....	19
Figura 3 – Lagoa de sedimentação da empresa PPSA.....	20
Figura 4 – Mapa ilustrativo da produção de caulim na empresa Imerys.....	22
Figura 5 – Principais importadores de caulim da empresa Imerys em 2017.....	22
Figura 6 – Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida .....	24
Figura 7 – Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo TO4.....	27
Figura 8 – Representação da propriedade seletiva das zeólitas.....	29
Figura 9 – Aglomerados de lâminas de Mg-ferrierita localizada em Kamloops Lake, British Columbia, Canadá .....	31
Figura 10 – Topologia da zeólita ferrierita.....	32
Figura 11 – Resíduo de caulim da Amazônia.....	35
Figura 12 – Hidróxido de Sódio em formato de micro pérolas .....	36
Figura 13 – Etilenodiamina utilizado no processo de síntese.....	36
Figura 14 – Sílica gel utilizada no processo de síntese .....	37
Figura 15 – Estufa utilizada na síntese da zeólita ferrierita.....	37
Figura 16 – Forno Mufla utilizado na etapa de calcinação.....	38
Figura 17 – Agitador do tipo orbital utilizado durante a fase de envelhecimento da sílica gel	39
Figura 18 – Reator de aço inoxidável utilizado no tratamento hidrotermal .....	39
Figura 19 – Produtos de síntese após a fase de tratamento hidrotermal.....	40
Figura 20 – Produto final de síntese formado (FER-180-12).....	40
Figura 21 – Fluxograma do processo de síntese da zeólita FER.....	41
Figura 22 – Difratoformas de Raios X do rejeito de caulim e do metacaulim.....	44
Figura 23 – Imagens do MEV do rejeito de caulim (a) e do metacaulim (b).....	45
Figura 24 – Difratoformas de raios X da zeólita ferrierita nos tempos de tratamento hidrotermal de 24 e 48 horas, e o difratograma padrão da ferrierita conforme a IZA .....	47
Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra FER-180-24 com ampliação de (a) 1240 (b) 6430 e (c) 13700 vezes .....	49
Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra FER-180-48 com ampliação de (a) 781 (b) 3330 e (c) 7070 vezes .....	51

Figura 27 – Difratoogramas de raios X da zeólita ferrierita no tempo de tratamento hidrotermal de 24 horas, sem a fase de envelhecimento e sem a etapa de calcinação.....	52
Figura 28 - Difratoogramas de raios X da zeólita ferrierita no tempo de tratamento hidrotermal de 48 horas, sem a fase de envelhecimento e sem a etapa de calcinação.....	53

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação de zeólitas conforme a variação da concentração Si/Al.....	28
Quadro 2 – Condições de síntese de FER em cinco trabalhos .....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura dos produtos de síntese .....	43
Tabela 2 – Composição química (% em massa) e perda ao fogo do resíduo de caulim.....	46
Tabela 3 – Quantificação das fases formadas nas misturas da primeira série de sínteses.....	48
Tabela 4 – Quantificação das fases formadas nas misturas sintetizadas na primeira série de sínteses.....	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	Objetivos .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Caulim.....</b>	<b>18</b>
2.1.1	Abordagem geral .....	18
2.1.2	Mineralogia e Geologia .....	20
2.1.3	Produção e Beneficiamento .....	21
<b>2.2</b>	<b>Metacaulim .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Zeólitas .....</b>	<b>25</b>
2.3.1	Abordagem geral .....	25
2.3.2	Definição e estrutura.....	27
2.3.3	Algumas propriedades .....	29
2.3.4	O processo de síntese.....	30
<b>2.4</b>	<b>Ferrierita.....</b>	<b>30</b>
2.4.1	Estrutura da ferrierita.....	30
2.4.2	Síntese da ferrierita.....	32
2.4.3	Aplicações da ferrierita.....	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais .....</b>	<b>35</b>
3.1.1	Resíduo de caulim .....	35
3.1.2	Hidróxido de sódio (NaOH) .....	35
3.1.3	Etilenodiamina.....	36
3.1.4	Sílica gel .....	36
<b>3.2</b>	<b>Metodologia experimental.....</b>	<b>37</b>
3.2.1	Tratamento térmico do resíduo de caulim .....	37

3.2.2	Síntese da zeólita ferrierita .....	38
<b>3.3</b>	<b>Técnicas experimentais.....</b>	<b>42</b>
3.3.1	Difração de Raios-X (DRX) .....	42
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	42
3.3.3	Análise Química .....	43
<b>3.4</b>	<b>Nomenclatura dos produtos .....</b>	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização Do Material De Partida .....</b>	<b>44</b>
4.1.1	Difração de raios-X do rejeito de caulim e do metacaulim .....	44
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caulim e do Metacaulim .....	45
4.1.3	Análise Química .....	45
<b>4.2</b>	<b>Processo de síntese .....</b>	<b>46</b>
4.2.1	Caracterização dos Produtos Formados na Primeira Série de Sínteses .....	46
4.2.1.1	Difração de Raios-X da Zeólita Ferrierita .....	46
4.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita Ferrierita .....	49
4.2.2	Caracterização dos Produtos Formados na Segunda Série de Sínteses .....	51
4.2.2.1	Difração de Raios-X da Zeólita Ferrierita .....	51
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>55</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões .....</b>	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável tem direcionado várias linhas de pesquisa nas últimas décadas (MACIEL, 2017; SANTOS et al. 2014; DEBALI, 2009; BORGES, 2008). Para Romeiro (2012), para ser sustentável o desenvolvimento necessita seguir três pressupostos, eficiência econômica, social e ecológica.

Devido ao acelerado avanço da globalização e o expressivo aumento da demanda energética do planeta, Barbosa (2008) destaca a crescente preocupação com a matriz energética do país desde a década de 1960, neste período ocorreu a maior crise do petróleo já registrada na história. Desde então o Brasil tem sido pioneiro nas pesquisas de inserção de rotas renováveis de energia, bem como tem investido no melhoramento de seus processos de produção de combustíveis fósseis.

Assim, produzir maximizando a obtenção dos produtos esperados tem se tornado uma forte tendência das grandes empresas. Na indústria petroquímica o uso de catalizadores é bastante comum, pois acelera o tempo de produção e inibe a formação de produtos inesperados, como a formação de aromáticos (SANTOS, 2015). Neste cenário vários tipos de catalizadores vêm sendo empregados para melhorar processos petroquímicos, dentre os quais se destacam as peneiras moleculares, ou mais especificamente, as zeólitas.

Conforme Mascarenhas, Oliveira e Pastore (2001) as zeólitas são formadas por átomos de silício e alumínio, os quais constituem tetraedros, interligados por átomos de oxigênio. São consideradas como material micro poroso por apresentarem aberturas de até 20Å, o primeiro tipo de zeólita encontrado foi a estilbita, descoberta pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756. O termo zeólita origina-se do grego, zeo (ferver) e lithos (pedra), pois ao serem aquecidas elas liberavam vapor de água (BRECK, 1974).

Atualmente existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas (LUZ, 1995; JOHAN et al. 2015; MONTÉGUT et al. 2016), contudo as zeólitas sintéticas são mais amplamente utilizadas pelas indústrias, isso se deve a diversos aspectos, tais como elevada pureza, composição química de acordo com a finalidade de aplicação e estrutura porosa bem definida. Neste trabalho será dada ênfase a zeólita ferrierita (FER), esta apresenta um excelente desempenho como catalizador, principalmente no craqueamento de hidrocarbonetos, ou seja, na quebra de cadeias maiores em menores, para facilitar sua utilização (MACIEL, 2017).

A FER também pode ser utilizada na alta produção de olefinas (BASTIANI, 2012), na isomerização do n-butenos em isobutenos (LONG et al. 2000), na pirolise de óleos vegetais

(SANTOS et al. 2014), na transformação de metanol em olefinas e hidrocarbonetos em gasolina, na isomerização de xilenos e para-xilenos, redução de metano e NO em automóveis, etc (SANTOS, 2015).

Diante da importância da FER para a indústria petroquímica, bem como para outros setores industriais, este trabalho visa sintetizar zeólita FER de acordo a metodologia estabelecida pela IZA (International Zeolite Association). Entretanto, variando parâmetros importantes: tempo de tratamento hidrotermal, temperatura de síntese, e fonte alternativa de alumínio e parcialmente de silício, o rejeito de caulim. Dessa forma, será possível analisar o comportamento cristalino do material em diferentes condições de síntese, e ao mesmo tempo verificar a viabilidade de se utilizar um rejeito nesse processo.

O resíduo a ser utilizado neste estudo é proveniente do processo de beneficiamento de caulim para produção de papel. As empresas produtoras se localizam nos estados do Pará como a Imerys Rio Capim – IRCC e Pará Pigmentos – PPSA e Amapá, Caulim da Amazônia - CADAM (IBRAM, 2012). No beneficiamento ocorre a formação de dois principais resíduos, constituídos por: quartzo (cerca de 10% da produção) e caulim (cerca de 26% da produção). O caulim classificado como resíduo recebe esta nomenclatura por apresentar granulometria ( $< 2 \mu\text{m}$ ) inadequada para produção de papel (MAIA, 2011; MAIA et al. 2014; SANTOS et al. 2013).

Logo, esse trabalho buscou sintetizar zeólita ferrierita por uma rota de síntese ainda não estudada anteriormente pelas literaturas existentes, utilizando o rejeito de caulim como a principal fonte de Al e como fonte secundária de Si. Além disso, procurou minimizar o tempo de tratamento hidrotermal, isso por meio da inserção da etapa de envelhecimento da sílica gel, e dessa forma atingir mais rapidamente a cristalização do material. Outro aspecto importante nesse estudo é a proposta de trazer benefícios ambientais e econômicos, através da minimização do rejeito armazenado nas lagoas de sedimentação e da utilização de um material sem valor comercial na síntese de um produto de elevado valor agregado.

## **1.1 Objetivos**

Este trabalho teve por objetivo principal sintetizar zeólita ferrierita, utilizando o rejeito de caulim como a principal fonte de Al e parcialmente de Si, e dessa maneira propor uma alternativa para uma problemática de cunho ambiental e proporcionar benefícios econômicos por meio da obtenção de um produto de alto valor agregado a partir de um material de baixo valor comercial.

Os principais objetivos específicos são:

- Apresentar uma rota alternativa na síntese da zeólita ferrierita, por meio da utilização de um rejeito industrial;
- Minimizar o tempo de tratamento hidrotermal, através da inserção da etapa de envelhecimento da sílica gel, ou seja, acelerar o processo de síntese;
- Avaliar a influência da variável tempo na síntese da zeólita estudada, bem como verificar o grau de ordem estrutural dos produtos obtidos em cada tempo utilizado;
- Caracterizar os materiais de partida e os produtos formados por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Caulim

#### 2.1.1 Abordagem geral

O caulim, vide Figura 1, pode ser definido como uma rocha, constituída por material argiloso, que apresenta as seguintes características: granulometria fina, baixo teor de ferro e cor branca ou aproximadamente branca. Além disso, “caulim” pode ser o termo utilizado para designar a rocha que contém caulinita, bem como o produto resultante de seu beneficiamento (GRIM, 1958 apud LUZ et al, 2008).

**Figura 1** – Imagem do minério de caulim

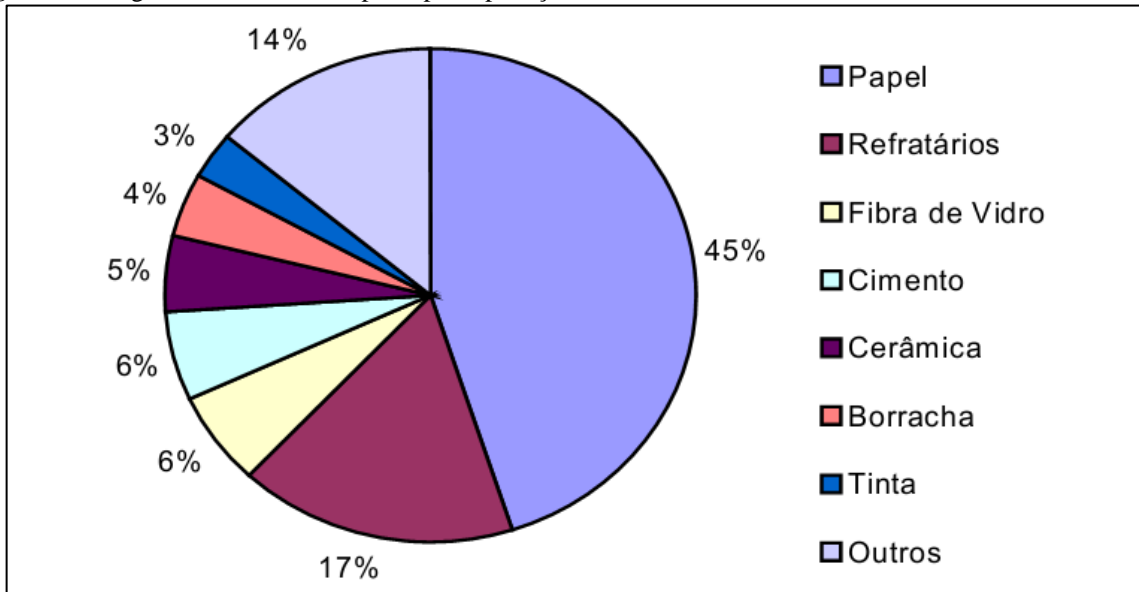


**Fonte:** Disponível em < <http://www.newstrongeragrobusiness.com.br/ouro-magnes-niobio>>.

As aplicações industriais desse argilomineral são inúmeras. Cada país utiliza esta matéria prima conforme suas necessidades, contudo os Estados Unidos da América desponta no cenário mundial como maior produtor/vendedor desse material, seguido pelo Brasil (SILVA, 2003).

Segundo Virta (2008), a produção mundial de caulim em 2007 era cerca de 37 milhões de toneladas. A maior parte desta produção é destinada a indústria de papel, o caulim é utilizado tanto no preenchimento como no revestimento do material. Outras aplicações a serem ressaltadas são ilustradas no diagrama da Figura 2.

**Figura 2** – Diagrama ilustrativo das principais aplicações industriais do caulim



**Fonte:** Roskil (1996) apud Luz e Chaves (2000).

No Brasil a maior parte da produção desse mineral esta concentrada em três empresas: Imerys Rio Capim - IRCC, Caulim da Amazônia - CADAM e Pará Pigmentos – PPSA. Conforme dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a exportação de caulim no Pará em 2017 superou a marca de 1.600.000 toneladas, gerando uma receita de aproximadamente US\$ 180.000.000 para o estado (DNPM, 2017).

Apesar do acelerado aumento na produção e beneficiamento do caulim, além de suas inúmeras aplicações industriais, este material ocasiona a produção de milhares de toneladas de resíduos sólidos por ano, não bastasse isso, geralmente, estes resíduos são descartados de forma irregular no meio ambiente (MENEZES et al. 2007). A Figura 3 mostra a foto de uma das lagoas de sedimentação da empresa PPSA, local onde é armazenado o resíduo de caulim.

**Figura 3** – Lagoa de sedimentação da empresa PPSA



**Fonte:** Maia (2011).

Assim, utilizar os resíduos de caulim gerados de processos industriais proporciona não somente ganhos ambientais, mas também viabilidade econômica, pois permite pular a etapa de explosão mineral do ciclo de vida do produto. Logo, as zeólitas são uma alternativa no reaproveitamento desses resíduos, pois a caulinita apresenta uma estrutura parecida com a das zeólitas e proporciona a fonte de Si e Al necessária na síntese desse aluminossilicato microporoso (MAIA, 2011).

### 2.1.2 Mineralogia e Geologia

Segundo Luz et al. (2008), o principal constituinte do caulim é a caulinita, cuja a célula unitária pode ser expressa como  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ , em que a caulinita pode ser definida como um argilomineral que apresenta, geralmente, a seguinte composição química: de 39,50% de  $Al_2O_3$ , 46,54% de  $SiO_2$  e 13,96% de  $H_2O$ , contudo esta composição pode variar em alguns casos.

Na exploração do caulim podem ser encontrados outros minerais, além da caulinita, em um mesmo reservatório, como a haloisita- $4H_2O$ , haloisita- $2H_2O$  ou metahaloisita, diquita e nacrita, as quais, apesar de apresentarem uma composição química similar a das zeólitas, estruturalmente são bastante diferentes. A presença desses minerais em algumas aplicações industriais é benéfica, entretanto, para o revestimento do papel torna-se prejudicial, pois inibe a viscosidade do caulim. A forma de distribuição e diâmetro das partículas são fatores importantes para controlar as propriedades físicas do caulim, comercialmente o tamanho

padrão de partículas é de 2µm, o qual pode ser determinado com a utilização de duas ferramentas específicas, o SEDIGRAPH e a pipeta de Andreasen (LUZ et al. 2008).

Geologicamente existem dois tipos de caulim, o primário e o secundário. O primeiro caso ocorre devido à alteração de rochas *in situ*, onde minerais como feldspato e outros aluminossilicatos são transformados em caulinita. Existem três maneiras de essa transformação ocorrer, por meio da intemperização – neste as condições climáticas e ambientais favorecem a decomposição de aluminossilicatos para formar a caulinita; processo hidrotermal – as alterações das rochas ocorrem por meio da circulação de fluido quente que decorre do interior da crosta terrestre; e a solfatara – este depósito é proveniente de vapores vulcânicos ácidos, os quais são ricos em enxofre. Já o caulim secundário resultado da deposição de materiais por correntes de água, estes podem ser classificados em três grupos: sedimentar, areia caulínica e argilas plásticas (*ball clays*). Dentre estes se destaca o caulim sedimentar, que apresenta características relevantes para a indústria do papel, como o teor de caulinita após seu beneficiamento, superior a 60%. As maiores reservas de caulim no Brasil estão concentradas na região Norte, nos estados do Amazonas, Pará e Amapá, sendo que estas reservas são do tipo sedimentar (BRISTOW, 1987 apud MAIA, 2011).

### 2.1.3 Produção e Beneficiamento

O Brasil é o segundo maior produtor de caulim do mundo, sendo que a maior parte desta produção está concentrada na região norte do país, por três principais empresas: Caulim da Amazônia S.A. (CADAM), Pará Pigmentos S.A. (PPSA) e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (IRCC). Embora o país apresente alto potencial de produção, aproximadamente 98% é destinada à exportação, cujos principais importadores são: a Bélgica, EUA, Japão, Holanda e Finlândia, sendo a Europa a maior importadora, porque apresenta um grande número de fábricas de papel instaladas em seu território, absorvendo quase 45% da exportação brasileira (MÁRTIRES E SILVA, 2008).

Em 2010 a empresa Imerys Rio Capim Caulim adquiriu a Pará Pigmentos S.A (PPSA), que fazia parte do grupo Vale, dessa forma a empresa conseguiu duplicar sua planta de beneficiamento, tornando-se a maior mineradora de beneficiamento de caulim do mundo. Atualmente ela é responsável por 71% da produção de caulim no Brasil e apresenta uma logística de produção, esquematizada na Figura 4, que inicia nas minas localizadas as margens do Rio Capim, depois o minério passa pelo beneficiamento nas dependências da empresa e por seguinte o caulim beneficiado é enviado para ser embarcado no porto privado da organização (IMERYS, 2018).

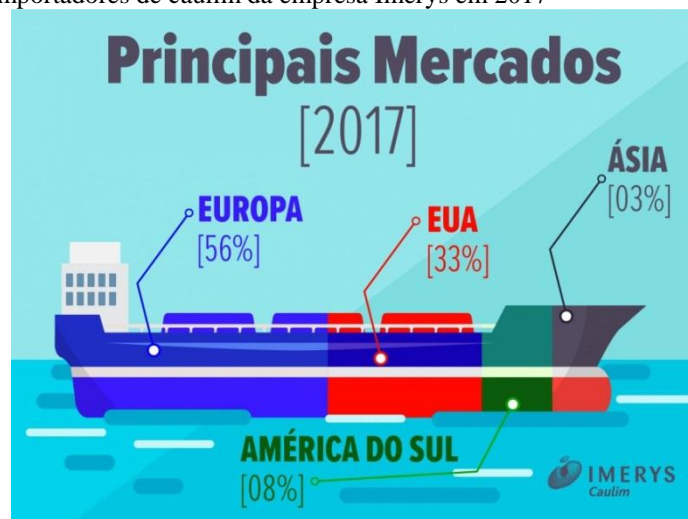
**Figura 4** – Mapa ilustrativo da produção de caulim na empresa Imerys



**Fonte:** Disponível em < <http://www.imerysopara.com.br>>.

É importante ressaltar que a maior parte da produção de caulim da empresa Imerys é destinada ao mercado internacional, conforme mostra a Figura 5.

**Figura 5** – Principais importadores de caulim da empresa Imerys em 2017



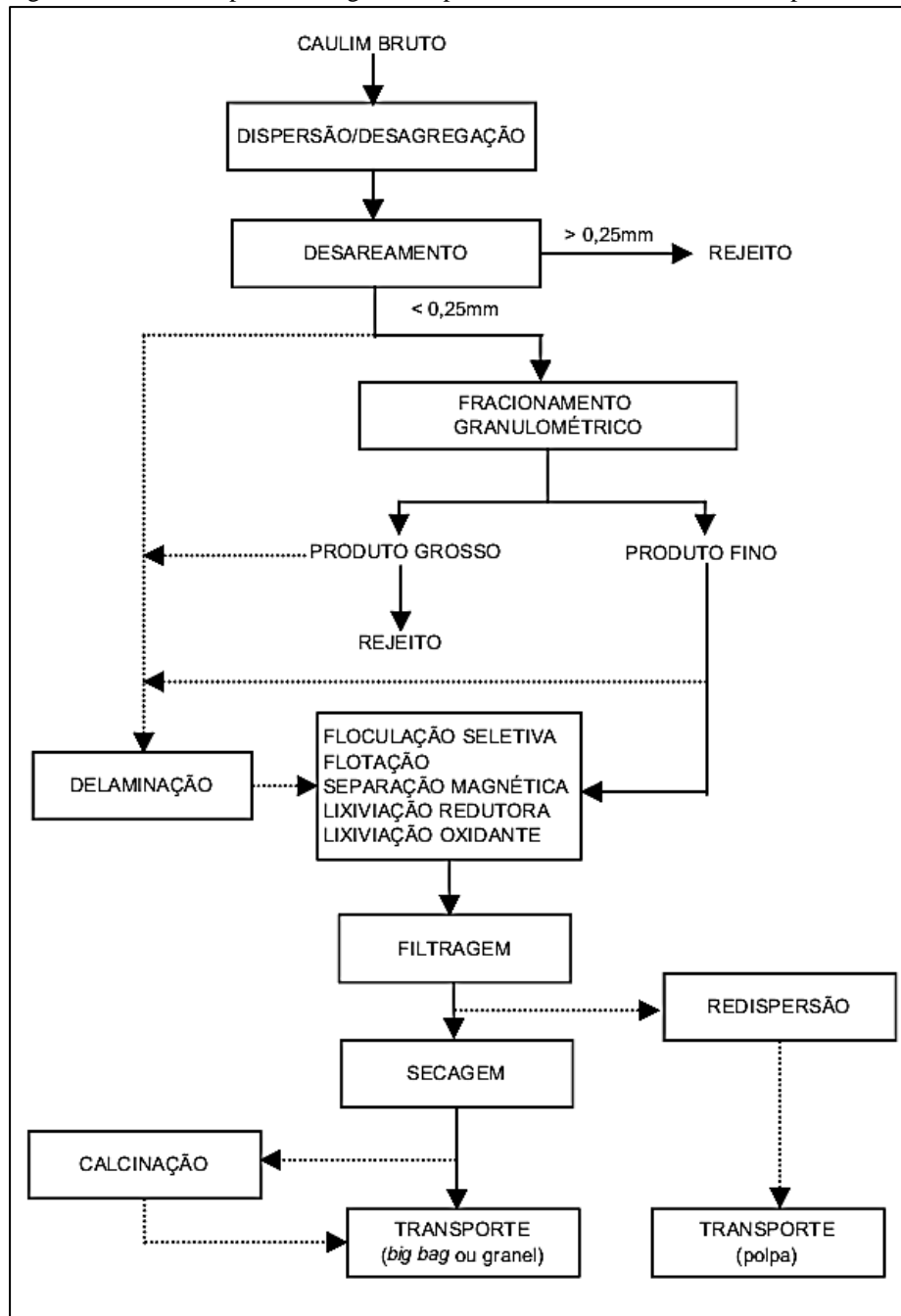
**Fonte:** Disponível em < <http://www.imerysopara.com.br>>.

O processo de beneficiamento do caulim é de suma importância, pois este material apresenta algumas impurezas, como óxidos de ferro e titânio, mica e feldspato, estes por sua vez influenciam diretamente nas propriedades físicas do material. Dessa forma, para que ocorra um maior aproveitamento do material pelo setor industrial, é preciso que este passe por

algumas operações de beneficiamento, estas podem ser por via seca ou por via úmida, dependendo da aplicação a que se destina (SILVA, 2007). O processamento a seco pode ser considerado mais simples, contudo algumas especificações são requeridas: o caulim precisa apresentar elevada alvura, uma distribuição granulométrica adequada (> 90% inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e baixa concentração de quartzo. Porém, geralmente o caulim não apresenta as características para ser processado a seco, assim o beneficiamento por via úmida é predominante (LUZ e DAMASCENO, 1993).

Na região norte o beneficiamento do caulim é predominantemente por via úmida, ilustrado no fluxograma da Figura 6, em que a mineração ocorre em sistema a céu aberto, passando pelas seguintes etapas: dispersão – consiste em transformar o caulim bruto em uma polpa, por meio da adição de  $\text{H}_2\text{O}$ , dispersante químico, e reagente para ajuste do pH, este processo ocorre sob uma agitação constante; desareamento e fracionamento – o caulim resultante da etapa de dispersão passa pela fase de desareamento, cuja finalidade é remover o material que possui granulometria superior a 250  $\mu\text{m}$  ou densidade maior que a da caulinita, se o material formado apresentar variações em sua distribuição granulométrica, este deverá passar pela fase de fracionamento, por meio dos equipamentos de hidrociclones e/ou centrífugas; separação magnética – consiste em remover as impurezas presentes no caulim, através de separadores magnéticos, esta etapa propicia uma economia substancial na utilização de reagentes na fase de alvejamento químico; alvejamento químico – esta fase pode ocorrer em ambiente oxidante ou redutor, sua finalidade é remover as impurezas remanescentes da etapa de separação magnética, e dessa forma atingir a alvura necessária ao caulim para que este seja compatível com sua finalidade de uso; filtração – sua finalidade é remover o sulfato ferroso presente na solução ( $\text{FeSO}_4$ ), reduzindo a umidade do caulim para valores entre 30 e 55%; e secagem – esta última etapa do processo de beneficiamento do caulim a seco visa reduzir ainda mais os valores de umidade, estes podem variar conforme a finalidade de aplicação no mercado e de acordo com a técnica e equipamentos utilizados no processo, por exemplo o uso de secador de esteira ou rotativo pode fornecer um produto final com cerca de 6% de umidade, ou ainda pode ser secado para atingir valores abaixo de 0,5% (MONTE et al., 2001).

**Figura 6** – Diagrama de fluxo simplificado e genérico para o beneficiamento de caulim por via úmida



Fonte: Monte et al. (2001).

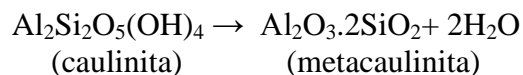
No entanto o processo de beneficiamento do caulim por via úmida gera dois tipos de rejeitos, sendo o primeiro constituído essencialmente por quartzo e gerado ainda na fase de desareamento, corresponde a cerca de 10% do que é produzido, e é resposto no próprio local de extração. O outro tipo de rejeito gerado é proveniente das etapas de fracionamento, separação magnética, alveamento químico e filtração, o qual corresponde a cerca de 26% da produção bruta, este é armazenado em grandes lagoas de sedimentação (MAIA, 2007). Apesar de não apresentar propriedades químicas, físicas e mineralógicas, adequadas a produção de papel, o rejeito de caulim é considerado o próprio caulim, podendo ser utilizado em outros

processos industriais, como na fabricação de refratários e de cerâmica avançada (FLORES, 2000), na produção de corpos mulíticos (MENEZES et al, 2007) e na síntese de zeólitas (PANTOJA, 2017; CASTRO, 2018). Dessa forma, é possível reaproveitar um material inerte e transformá-lo em um produto de alto valor agregado.

## 2.2 Metacaulim

O metacaulim é um material que apresenta alta atividade pozolânica, materiais que possuem grande área específica e estrutura interna amorfa ou vítrea, e é formado a partir da calcinação de argilas cauliníticas. O prefixo “meta” pode ser utilizado para denotar a última fase de hidratação de uma série, neste caso o que ocorre é a desidroxilação do caulim, a qual é proveniente da calcinação do material a certa temperatura por um tempo definido, dessa maneira o caulim passa do estado hidratado para o desidratado (GARDOLINSKI; FILHO; WYPYCH, 2003).

Perim (2013) cita três formas de obtenção do metacaulim, o primeiro consiste na calcinação e moagem de argilas com alto teor de caulim. A segunda maneira seria utilizar resíduos de blocos cerâmicos para obter o metacaulim. E a última forma versa na utilização de rejeito industriais provenientes do processo de beneficiamento do papel, para formar a metacaulinita o rejeito passaria pelo processo de calcinação a uma temperatura variando de 700 a 750°C, por um período de 2 a 5 horas. A equação química que representa a conversão de caulinita em metacaulinita é mostrada a seguir.



Outros autores ratificam que a calcinação do caulim pode ocorrer a temperaturas entre 500°C a 800°C, como Grim (1953) *apud* Maia (2007). Ainda segundo o autor no processo de calcinação ocorre a liberação de hidroxilas da caulinita, e por consequência acontece um colapso na estrutura caulinítica, transformando-a em metacaulinita, um material não cristalino.

## 2.3 Zeólitas

### 2.3.1 Abordagem geral

Dentre os estudos já desenvolvidos sobre zeólitas existem algumas definições para descrever esse composto químico. Partindo de uma visão histórica, o primeiro registro sobre zeólitas foi feito pelo mineralogista Axel Fredrik Cronsted em 1756, o qual encontrou a estilbita, um mineral que perdia água na presença de calor. Apesar da descoberta, durante dois séculos o mineral só era conhecido por sua beleza aparente, ficando expostos em museus.

Somente a partir de 1920 os pesquisadores começaram a analisar a estrutura desse material, descobrindo características relevantes como a seletividade e a porosidade (MÜLLER, 2013).

Ainda em 1920 os dois pesquisadores Weigel e Steinhoff sugeriram que as zeólitas possuíam poros e poderiam selecionar substâncias menores que seus poros, dessa forma era possível inferir que o mineral possuía propriedade seletiva. Com base nessa característica o estudioso McBain, em 1932, designou o termo peneira molecular para substâncias que conseguissem absorver de forma seleta outros materiais, propriedade inerente das zeólitas (MÜLLER, 2013).

Conforme a tese defendida por Maia (2011), as zeólitas podem ser encontradas naturalmente ou sintetizadas em laboratórios. Sendo que no primeiro caso este material pode ser classificado como um mineral, pois consiste em uma substância sólida, homogênea e de ocorrência natural, também apresenta uma estrutura interna ordenada, com uma composição química definida e é formada a partir de modificações da crosta terrestre. Ainda segundo a autora, é possível encontrar dois grupos de zeólitas sintéticas, o primeiro consiste em minerais equivalentes, ou seja, são imitadas as condições naturais de formação. O segundo grupo é denominado de substâncias cristalinas, estas não são encontradas naturalmente, porém apresentam uma estrutura interna ordenada.

Contudo, um questionamento surge, por que existem vários estudos direcionados a obter zeólitas sintéticas? Isso pode ser explicado por meio de três fatores principais: as zeólitas naturais apresentam impurezas indesejáveis para a produção de material de valor agregado; a composição química das zeólitas encontradas em reservatórios diversos pode variar significativamente, ou até mesmo zeólitas encontradas em um mesmo reservatório, porém em camadas diferentes, podem apresentar uma composição química diversa; outro aspecto relevante é que a síntese de zeólitas proporciona às instituições de pesquisa a oportunidade de obter catalizadores sintéticos conforme suas finalidades de utilização, isso devido a possibilidade de variar a relação de Si/Al em zeólitas sintéticas (WEITKAMP, 2000).

Confirmando a propriedade seletiva das zeólitas, Luna e Schuchardt (2001), descrevem este material como um grupo de sólidos porosos denominados de peneiras moleculares, dessa forma, esta substância consegue selecionar moléculas compatíveis com seus poros e expulsar as moléculas que apresentam um diâmetro cinético maior. Outra propriedade importante das zeólitas é a sua área superficial específica, apresentando um valor bem mais elevado que a dos demais aluminossilicatos.

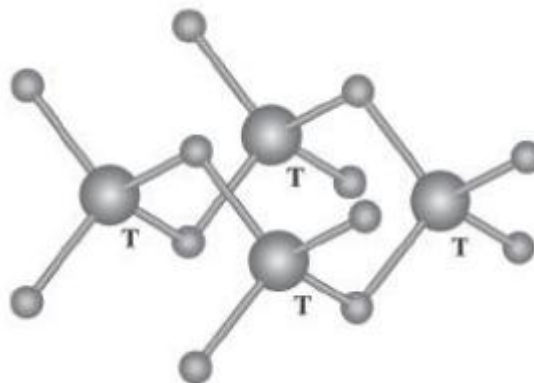
Com relação às zeólitas naturais, estas podem ser formadas a partir de condições específicas de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão da água, de acordo com a variação destes elementos, são formadas as mais diversas espécies deste mineral. Geralmente, as maiores lavras de zeólitas são encontradas em seis tipos de ambientes geológicos, que são: salinos ou lagos alcalinos (lagos salgados), solos alcalinos, diagenético (são rochas que passam por diversas transformações de origem química ou física e originam diferentes tipos de sedimentos), sistema aberto (há transferência de energia e matéria), sistema hidrotermal (ocorre circulação de água com temperatura acima da ambiente) e sedimentos marinhos (MUMPTON 1973; CLIFTON 1987; LUZ 1994).

Maia (2011) destaca que ainda não foram encontradas reservas significativas de zeólitas no Brasil, porém alguns estudos já foram desenvolvidos no sentido de analisar as principais ocorrências desse argilomineral microporoso nas rochas sedimentares do país, como o de Rezende e Angélica (1997). Estes estudos são importantes para o país, pois o preço das zeólitas pode variar significativamente de acordo com a sua finalidade de aplicação.

### 2.3.2 Definição e estrutura

As definições sobre zeólitas convergem em deliberar sobre a estrutura molecular, a qual é composta de tetraedros da forma  $TO_4$ , onde T pode ser Silício, Alumínio, Boro, Germânio, Ferro, Fósforo, Cobalto, etc, os quais estão unidos nos vértices por meio de átomos de Oxigênio para formar unidades básicas de construção (u.b.c), conforme mostrado na Figura 7 (LUZ, 1994).

**Figura 7** – Representação das unidades formadoras das zeólitas: tetraedros do tipo  $TO_4$



**Fonte:** Adaptado de Braga e Morgon (2007) apud Izidoro (2013).

Luna e Schuchardt (2001) afirmam que as definições clássicas de zeólitas afirmavam que o conceito deste tipo de material estava restrito apenas a aluminossilicatos cristalinos hidratados formados por alumínio e silício, entretanto atualmente é válido afirmar que este conceito se estende para tetraedros formados por outros elementos ( $PO_4$ ,  $GaO_4$ , etc).

Giannetto (1990) define zeólitas como um grupo de minerais sintéticos ou naturais que possuem estruturas cristalinas bem definidas. Para o autor, os átomos que são predominantes na formação desse mineral são o alumínio e o silício, formando, na maioria dos casos, tetraedros de alumina (AlO<sub>4</sub>)<sup>-5</sup> e sílica (SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup>. Contudo Giannetto (1990) defende que outros átomos centrais podem ser admitidos nos tetraedros das zeólitas, sendo que estes átomos estão ligados de forma tridimensional a átomos de oxigênio, assim, cada átomo de oxigênio está relacionado a dois tetraedros.

Apesar da definição de zeólitas ter sido ampliada para admitir outros átomos centrais na estrutura cristalina, além de silício e alumínio, muitas propriedades desses tetraedros ainda são apresentadas de acordo com a proporção de átomos de silício e alumínio presentes na estrutura, esta proporção pode variar de 1:1 (zeólita A) até ∞:1 (silicatas). A concentração de alumínio presente neste material influencia diretamente em suas propriedades químicas, como dimensão da célula unitária, capacidade de troca iônica, estabilidade térmica, etc (WEITKAMP 2000).

Payra e Dutta (2003) afirmam que as zeólitas também podem ser classificadas conforme a razão de Si/Al presente na amostra, sendo zeólitas de baixa sílica (Si/Al ≤ 2), sílica intermediária (2 < Si/Al ≤ 5) e de alta sílica (Si/Al > 5), seguindo esta classificação o Quadro 1 apresenta alguns tipos de zeólitas.

**Quadro 1** – Classificação de zeólitas conforme a variação da concentração Si/Al

<b>Baixa sílica (Si/Al ≤ 2)</b>	<b>Sílica intermediária (2 &lt; Si/Al ≤ 5)</b>	<b>Alta sílica (Si/Al &gt; 5)</b>
analcima <sup>a</sup>	chabazita <sup>a</sup>	Ferrierita
phillipsita <sup>a</sup>	erionita <sup>a</sup>	ZSM-5
thompsonita <sup>a</sup>	ZSM-18	ZSM-11
Zeólita X	Zeólita Y	ZSM-48
Sodalita	mordenita <sup>a</sup>	Zeólita β

<sup>a</sup> Zeólitas naturais

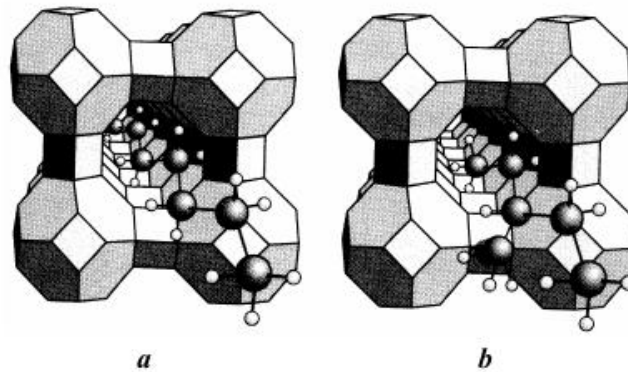
**Fonte:** Adaptado de Davis e Lobo (1992) apud Quintela (2011).

As zeólitas podem ser encontradas na natureza em aproximadamente 40 tipos diferentes, dentre os quais pode-se apresentar as mais comuns: Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Faujasita, Ferrierita, Heulandita, Laumontita, Modernita e Phillipsita. Já o grupo de zeólitas sintéticas engloba uma variedade de aproximadamente 200 tipos diversos, a justificativa para este número é a busca constante por um produto de alto valor agregado, livre de impurezas e limitações de aplicação. Alguns exemplos de zeólitas sintéticas são: as zeólitas A, X, Y, L, F, ZSM-5, ZSM-11, etc (Australian Institute of High Energetic Materials, 2018).

### 2.3.3 Algumas propriedades

Dentre as principais propriedades das zeólitas destacam-se: peneira molecular, o termo descreve a capacidade que as zeólitas possuem em selecionar moléculas com tamanhos compatíveis com seus poros e excluir as moléculas que possuem dimensões superiores, como mostra a Figura 8, assim, (a), as moléculas que apresentam uma estrutura linear são adsorvidas pela zeólita A, contudo as moléculas ramificadas não são absorvidas pelos poros em (b) (FLANIGEN, 1991 apud LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

**Figura 8** – Representação da propriedade seletiva das zeólitas



**Fonte:** Ball (1994) apud Luna e Schuchardt (2001).

Outras aplicações das zeólitas são no processo de refino do petróleo e na obtenção de produtos petroquímicos (CORMA 1991 *apud* ESCOBAR; BATISTA; GONZÁLEZ, 2000). As zeólitas apresentam elevada estabilidade térmica, dessa maneira, este material pode ser utilizado em processos que exijam elevadas temperaturas, contudo a composição química desse material influencia diretamente na faixa de temperatura que ele suporta, zeólitas com alto teor de silício podem suportar temperaturas de até 1300°C (PAYRA e DUTTA, 2003).

As zeólitas também apresentam como propriedade inerente um alto potencial catalítico, isso se deve aos seguintes fatores: esses materiais apresentam elevada área superficial e capacidade elevada de adsorção; elevado potencial de adsorção que varia em um amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, ou seja, absorve moléculas polares e apolares; arranjo tridimensional que proporciona a formação de sítios ativos, a exemplos dos sítios ácidos, nos quais, conforme a finalidade de aplicação, a força e concentração podem ser reguladas; apresenta cavidades que são de tamanho ideal para selecionar a maioria das moléculas que são utilizadas na indústria; também consegue selecionar elementos nas fases de uma reação química, no reagente, no produto e na fase de transição (QUINTELA, 2011).

### 2.3.4 O processo de síntese

Breck (1974) descreve a síntese de zeólitas como um processo hidrotermal, dessa forma, este ocorre na presença de água e temperaturas relativamente elevadas, contudo deve-se considerar a quantidade de componentes químicos requeridos para o processo, para que se obtenha o componente desejado. A transformação de uma mistura de Al e Si em material cristalino microporoso não envolve muitas etapas elementares. O processo denominado como zeolitização ocorre a partir da conversão de cátions metálicos ou moléculas orgânicas e água em aluminossilicato, e isso acontece por meio de uma solução supersaturada alcalina (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

Conforme Maia (2007) alguns fatores influenciam diretamente no processo de síntese das zeólitas, tais como o material de partida, o tempo, e a temperatura utilizada. O tempo de síntese pode variar de poucas horas até vários dias, a temperatura utilizada pode chegar até 300°C, dependendo do material requerido. Outro fator apontado pela autora são as impurezas presentes no material de partida, tais impurezas precisam ser tratadas em condições específicas para não provocarem resultados diferentes dos esperados.

Izidoro (2013) descreve que na síntese de zeólitas o material de partida precisa conter alta concentração de silício e alumínio, dentre as matérias primas já estudadas para essa aplicação estão as cinzas do carvão mineral e as argilas, como o caulim da Amazônia, pesquisado em trabalhos como Maia (2007); Moraes (2008); Moraes (2010); Santos (2011) e Maia *et al* (2017).

Maia *et al* (2017) apresenta a síntese de zeólitas, a partir de rejeito de caulim, em duas etapas: a primeira consiste no tratamento do resíduo, através da calcinação, para formar uma metacaulinita mais reativa; a segunda em formar a mistura reacional e controlar os parâmetros de síntese e dessa maneira formar o produto desejado. Sintetizar zeólitas a partir de rejeitos industriais é uma forma de obter um produto de alto valor agregado a partir de um material que não seria mais utilizado. Além de gerar ganhos econômicos, este processo proporciona redução de impactos ambientais.

## 2.4 Ferrierita

### 2.4.1 Estrutura da ferrierita

O zeólito ferrierita (FER) teve sua primeira ocorrência natural (Figura 9) em 1918, quando o pesquisador Richard P. D. Graham identificou o material no litoral norte de Kamloops Lake, British Columbia, Canadá. Graham atribuiu este nome a zeólita para homenagear seu colega de trabalho Walter F. Ferrier, o qual a havia coletado a amostra do

material no Canadá (FIGUERÊDO, 2013). Os primeiros pesquisadores a determinar a estrutura da FER foram Vaughan (1966) e Kerr (1966), eles utilizaram amostras naturais da zeólita.

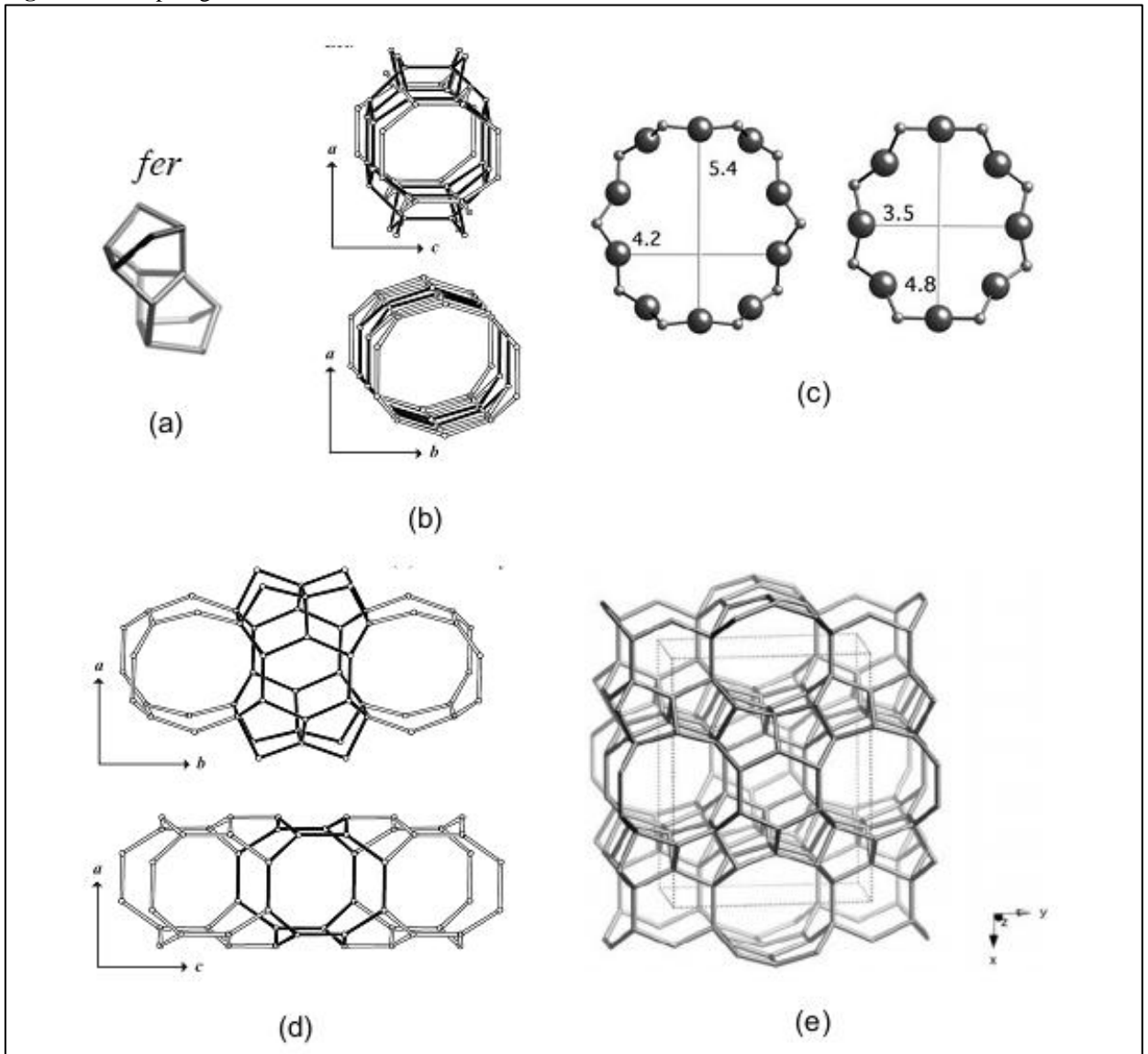
**Figura 9** – Aglomerados de lâminas de Mg-ferrierita localizada em Kamloops Lake, British Columbia, Canadá



**Fonte:** Disponível em <<http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrierite>>.

A ferrierita é uma zeólita natural que apresenta elevado teor de silício, além de apresentar uma estrutura com unidades de construção secundária formadas por cinco tetraedros, pertencendo assim à família pentasil. A Figura 10(a) mostra que quatro dos tetraedros da FER se unem para formar unidades poliédricas tridimensionais, em 10(b) são representados as cavidades de acesso aos canais da zeólita, na Figura 10(c) as cavidades são dimensionadas, em 10(d) são mostradas as unidades interligadas formando anéis com oito e dez membros, e em 10(e) os canais de oito e dez membros estão interceptados perpendicularmente formando a célula unitária da FER (VAUGHAN, 1966 apud SANTOS, 2015). A célula unitária da FER possui cristais com simetria ortorrômbica e os seguintes valores como parâmetro de rede:  $a = 19\text{Å}$ ,  $b = 14,3\text{Å}$  e  $c = 7,5\text{Å}$  (QUINTELA, 2011).

**Figura 10** – Topologia da zeólita ferrierita



**Fonte:** Disponível em <<http://www.iza-structure.org/databases/>>.

#### 2.4.2 Síntese da ferrierita

O primeiro registro da síntese de zeólita ferrierita ocorreu em 1966, neste ano Barrer e Marshall sintetizaram o material cristalino sob condições hidrotérmicas a uma temperatura de 340°C e um tempo de síntese de 10 dias. Na síntese da FER cátions inorgânicos podem ser utilizados como agentes direcionadores de estrutura, contudo na maioria das vezes o direcionador utilizado é orgânico, tais como etilenodiamina, piridina, piperidina, diaminas  $C_3$  e  $C_4$ , pirrolidina, 2,4 – pentanediona, etc (BASTIANI, 2012; SANTOS, 2015).

O método padrão da síntese de zeólita FER definido pela (IZA) segue a metodologia de Jacobs e Martens, onde a reação ocorre em meio hidrotérmico, o etilenodiamina

( $C_2H_4(NH_2)_2$ ) atua como direcionador de estrutura, a temperatura utilizada é de  $177^\circ C$  e o tempo de 10 dias (JACOBS; MARTENS, 1987).

O Quadro 2 mostra as condições de síntese da FER em cinco trabalhos distintos.

**Quadro 2** – Condições de síntese de FER em cinco trabalhos

Autor (es)	Fonte de silício	Fonte de alumínio	Direcionador de estrutura	Fonte alcalina	Tempo de tratamento hidrotérmico	Temperatura de tratamento hidrotérmico	Fase de calcinação
(MACIEL, 2017)	Silicato de sódio	$Al_2(SO_4)_3$	Piridina	$H_2SO_4$	15 e 24 horas	$170^\circ C$	$550^\circ C/6h$
(SANTOS, 2015)	Aerosil 200	$NaAlO_2$	$C_2H_4(NH_2)_2$	$NaOH$	18 dias	$150^\circ C$	$550^\circ C/6h$
(SILVA et al. 2015)	Sílica coloidal	$NaAlO_2$	$C_2H_4(NH_2)_2$	$NaOH$	240 horas	$177^\circ C$	--
(SANTOS 2014)	Dióxido de silício	$NaAlO_2$	$C_2H_4(NH_2)_2$ e ferrierita comercial	$NaOH$	120 horas	$170^\circ C$	$450^\circ C/4h$
(QUINTELA, 2011)	Sílica comercial	Pseudobohemita Catapal B	Sementes de FER na forma amoniacal	$NaOH$	De 12 a 72 horas	$170^\circ C$	De 30 a $600^\circ C^*$

\*A calcinação foi utilizada apenas para realizar análises térmicas.

**Fonte:** Autoria própria.

A análise dos trabalhos apresentados permite inferir que a maioria dos estudos já desenvolvidos sobre a síntese de FER segue a metodologia da IZA, contudo com modificações significativas, como a fonte de silício. Em todos os cinco trabalhos presentes no quadro 2 a sílica gel não foi utilizada no processo de síntese. Já a fonte de alumínio é, geralmente, o aluminato de sódio ( $NaAlO_2$ ), sendo modificada em apenas dois dos trabalhos.

Outro aspecto importante é a fase de calcinação, presente em quatro dos trabalhos abordados, sendo que em Quintela (2011) ela ocorre apenas para que seja feita a análise térmica do material, ou seja, não é utilizada para remover o direcionador de estrutura do material. O direcionador de estrutura influencia diretamente na hidrofiliabilidade (absorção de água) e na estabilidade térmica da zeólita, no estudo de Maciel (2017) foi utilizada a piridina como direcionador, o que segundo o autor propicia a formação de cristais mais estáveis e com uma maior afinidade por água.

A FER exige um tempo de tratamento hidrotérmico bastante elevado quando comparado a outros tipos de zeólitas. Dessa forma, pesquisadores apontam em seus estudos reduzir esta variável, sempre visando à viabilidade econômica do material. Outro parâmetro importante é a temperatura em que ocorre a síntese, dentre os trabalhos ilustrados no Quadro 2 é possível observar que os autores também visam à minimização desta variável.

### 2.4.3 Aplicações da ferrierita

O zeólito ferrierita tem despertado o interesse do setor industrial devido as suas propriedades como catalizador em diversas reações, isso se deve a sua elevada estabilidade térmica, hidrotérmica e às características cristalinas de sua estrutura. Suas principais aplicações concentram-se na indústria do petróleo, a FER pode ser utilizada em processos como a transformação de metanol em olefinas e hidrocarbonetos em gasolina, isomerização de xilenos e para-xilenos, redução de metano e NO em automóveis, etc (SANTOS, 2015).

A isomerização do n-buteno em isobuteno é apresentada como uma das principais aplicações da zeólita FER, isso devido a sua excelente seletividade de forma (LONG et al. 2000). Nesta aplicação, o tamanho dos poros da FER, de aproximadamente 0,5 nm e anéis de 10 membros, contribuem significativamente na eliminação da reação paralela de dimerização do n-buteno, aumentando a eficiência na obtenção de isobuteno. Este produto é obtido geralmente por meio do craqueamento catalítico do petróleo, por isso pesquisas são voltadas para esta área a fim de aprimorar a reação de isomerização, ou seja, aprimorar a rota alternativa para produção de isobuteno. O isobuteno é um importante insumo da indústria petroquímica, o qual pode ser utilizado na obtenção de metil terc-butil éter (MTBE), um aditivo da gasolina (SANTOS, 2014).

O estudo desenvolvido por Bastiani (2012) demonstrou a importância da zeólita FER no sistema catalítico do processo de craqueamento catalítico de alta produção de olefinas. Segundo a autora a utilização do material micro poroso proporcionou um aumento na olefinicidade dos produtos, bem como elevou o rendimento de olefinas leves. As olefinas leves são compostos importantes na indústria petroquímica, estas são utilizadas na produção de combustíveis ou polímeros com propriedades especiais, como o polietileno.

Santos et al., (2014) estudaram a aplicação da zeólita FER na pirolise de óleos vegetais, conforme os autores a utilização deste catalisador acelera o processo de quebra das moléculas, ou seja, a degradação da massa do material exige valores menores de temperatura para ocorrer.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Resíduo de caulim

O resíduo de caulim (Figura 11) foi utilizado como fonte de alumínio e parcialmente como fonte de Si, assim como a sílica gel. Este resíduo é proveniente do processo de beneficiamento do papel em empresas do estado do Pará, mais precisamente da região do Capim. O caulim surge como uma fonte alternativa de alumínio para síntese da zeólita Ferrierita, pois na literatura estudada este material ainda não havia sido utilizado (QUINTELA, 2011; FIGUERÊDO, 2013; SANTOS, 2014; SANTOS, 2015; MACIEL, 2017).

**Figura 11** – Resíduo de caulim da Amazônia

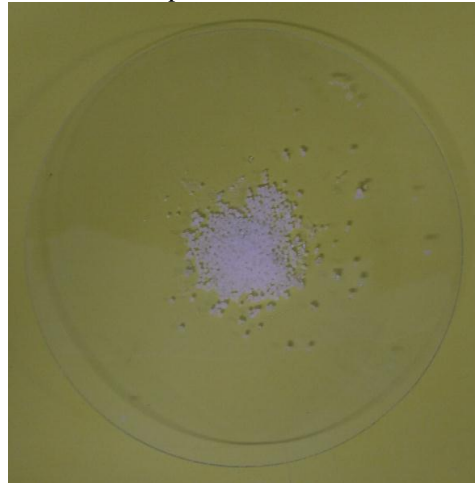


**Fonte:** Autoria própria.

##### 3.1.2 Hidróxido de sódio (NaOH)

O hidróxido de sódio (Figura 12) foi utilizado como a única fonte de sódio na síntese do material estudado, foi usado na sua forma sólida em formato de micro pérolas, produzido pela Sigma Aldrich e apresentava um grau de pureza de 98%.

**Figura 12** – Hidróxido de Sódio em formato de micro pérolas

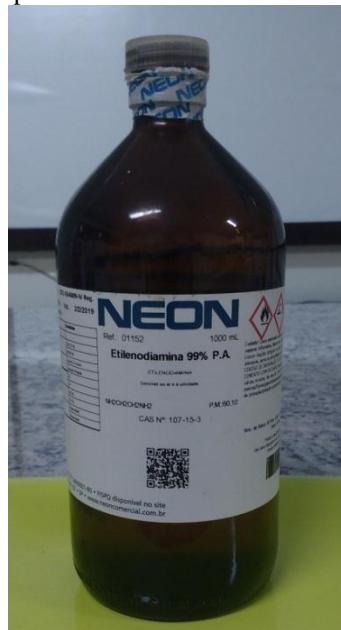


**Fonte:** Autoria própria.

### 3.1.3 Etilenodiamina

Usado como direcionador de estrutura, o etilenodiamina (Figura 13) apresenta a seguinte fórmula molecular:  $C_2H_4(NH_2)_2$ . É uma amina fortemente básica e possui um odor similar ao de amônia.

**Figura 13** – Etilenodiamina utilizado no processo de síntese

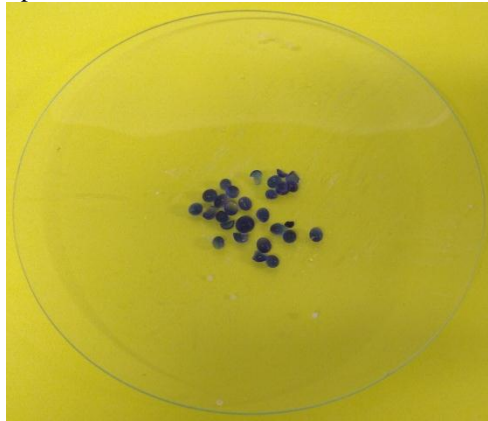


**Fonte:** Autoria própria.

### 3.1.4 Sílica gel

A Sílica gel (Figura 14) foi utilizada como a principal fonte de silício, pois a quantidade fornecida pelo caulim não seria suficiente para que os objetivos propostos neste estudo fossem alcançados.

**Figura 14** – Sílica gel utilizada no processo de síntese



**Fonte:** Autoria própria.

## 3.2 Metodologia experimental

### 3.2.1 Tratamento térmico do resíduo de caulim

A primeira fase do processo de síntese consistiu no tratamento térmico do rejeito de caulim. Primeiramente o resíduo proveniente do beneficiamento do papel, que foi cedido a UFPA campus Abaetetuba, foi colocado em estufa (Figura 15) a 100°C por 4 horas para secagem.

**Figura 15** – Estufa utilizada na síntese da zeólita ferrierita



**Fonte:** Autoria própria.

Posteriormente o material foi quarteado para reduzir a granulometria, colocado em cadinhos de cerâmica e calcinado em estufa (Figura 16) a 700°C por 2 horas para se obter o metacaulim (MKC), pois segundo Maia et al. (2014), são as condições ideais para se obter metacaulinita reativa.

**Figura 16** – Forno Mufla utilizado na etapa de calcinação



**Fonte:** Autoria própria.

A caracterização do resíduo de caulim e do metacaulim obtido após a calcinação foi realizada através das técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizadas nos Laboratórios do Instituto de Geologia e Física, respectivamente, da UFPA - Campus Guamá.

### 3.2.2 Síntese da zeólita ferrierita

As primeiras amostras preparadas seguiram a metodologia IZA (JACOBS E MARTENS, 1987), variando-se os seguintes parâmetros: a fonte de alumínio foi o metacaulim ao invés do aluminato de sódio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$ ), a temperatura do tratamento hidrotérmico foi alterada de  $177^\circ\text{C}$  para  $180^\circ\text{C}$  e o tempo de tratamento hidrotérmico também foi alterado de 240 para 24 e 48 horas. Vale ressaltar que a principal fonte de silício continuou sendo a sílica gel, contudo o metacaulim também contribuiu parcialmente com este reagente.

A composição da mistura reacional foi previamente definida por meio de cálculos estequiométricos. Dessa forma a mistura reacional foi preparada da seguinte maneira: 5,75 g de sílica gel foram adicionadas em 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  em um copo de teflon, esta mistura foi submetida à agitação (processo de envelhecimento da mistura) por 24 horas e 80 rpm em um agitador do tipo orbital (Figura 17), o objetivo do envelhecimento era acelerar cristalização da zeólita e diminuir o tempo de síntese, visto que na síntese de zeólita A este método já foi utilizado com êxito (DIAS, 2015; ALVES, 2016; CASTRO, 2018).

**Figura 17** – Agitador do tipo orbital utilizado durante a fase de envelhecimento da sílica gel



**Fonte:** Autoria própria.

Após o envelhecimento da sílica foram adicionados à mistura 2,5g de metacaulim, 1,24g de NaOH e 10,22 mL de etilenodiamina, um bastão de vidro foi utilizado para misturar os reagentes, posteriormente o copo de teflon foi colocado dentro do reator de aço inoxidável (Figura 18), o qual permite que a reação ocorra a elevados valores de temperatura e pressão, o reator foi colocado em estufa para o processo hidrotermal a 180°C, variando-se os tempos de síntese, 24h e 48h.

**Figura 18** – Reator de aço inoxidável utilizado no tratamento hidrotermal



**Fonte:** Autoria própria.

Finalizado o processo hidrotermal, os reatores foram retirados da estufa e resfriados bruscamente por cerca de 10 minutos, depois a solução foi descartada e o material sólido obtido foi filtrado com água destilada para que se chegar a um pH neutro (pH entre 07 e 08), em seguida os produtos foram secos em estufa, na mesma temperatura de 180°C, por 2 horas. A Figura 19 mostra o produto formado após a fase hidrotermal, já filtrado e seco em estufa.

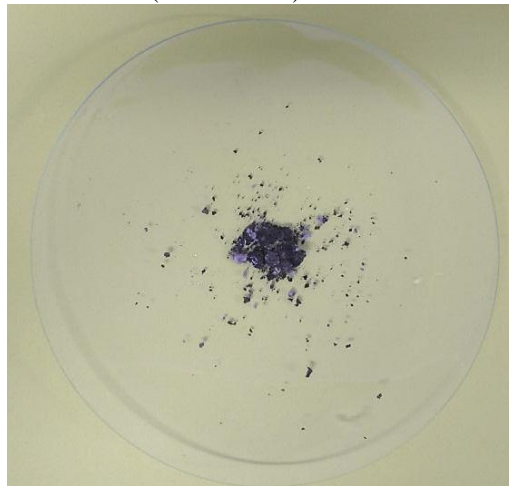
**Figura 19** – Produtos de síntese após a fase de tratamento hidrotermal



**Fonte:** Autoria própria.

A última etapa do processo de síntese consistiu na calcinação das amostras, em um forno do tipo Mufla, por 17h a uma temperatura de 540°C, com uma taxa de aquecimento (TA) de 9°C/min. O produto final síntese formado é ilustrado na Figura 20.

**Figura 20** – Produto final de síntese formado (FER-180-12)

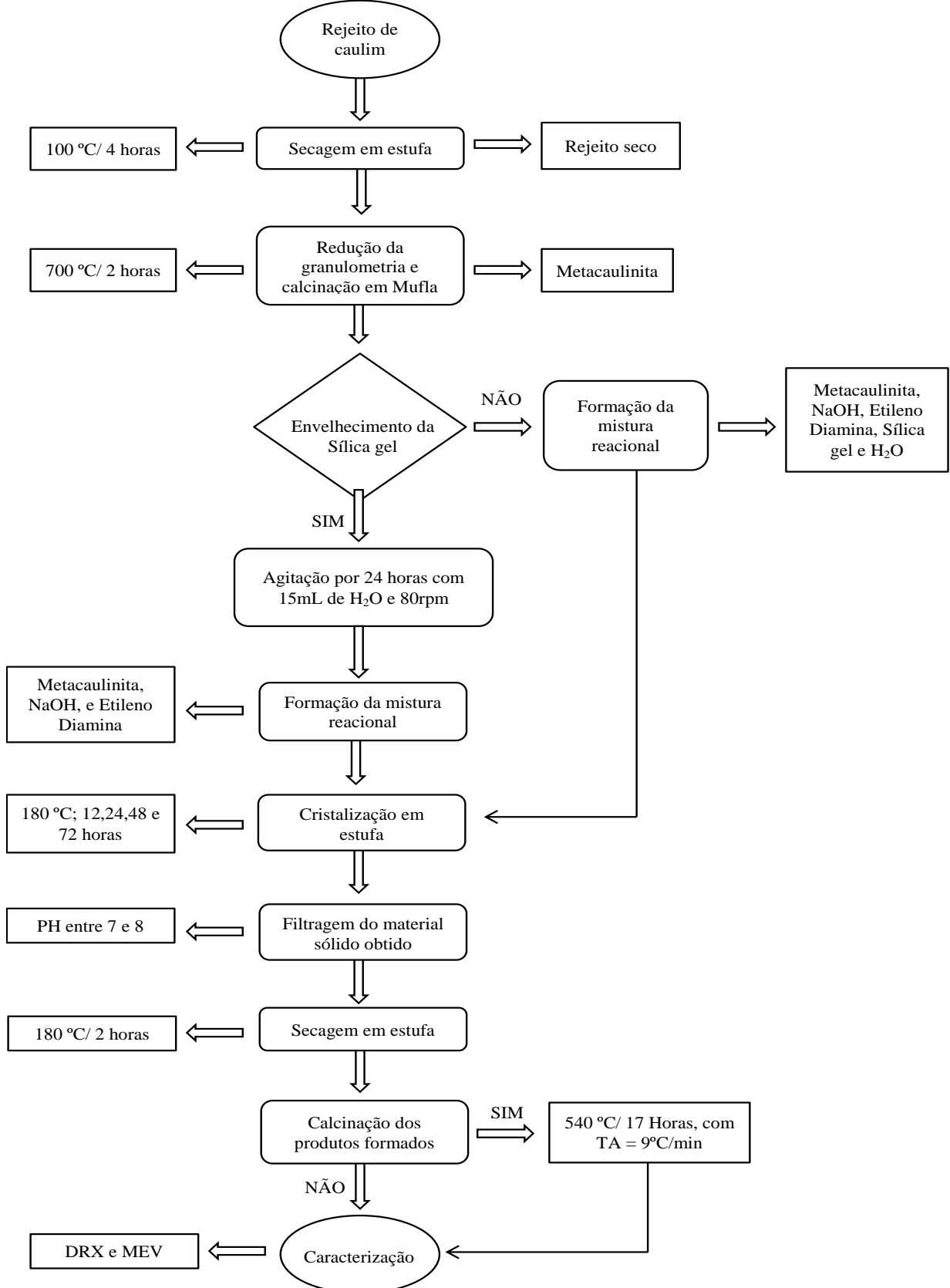


**Fonte:** Autoria própria.

Na segunda série de síntese as condições experimentais seguiram a mesma metodologia da primeira série, porém foram utilizados outros tempos de tratamento hidrotermal, 12 e 72h. Ainda foram realizadas as duplicatas de todas as amostras sintetizadas na primeira e na segunda série.

Para verificar o efeito da fase de calcinação no processo de síntese, foram feitas duas amostras que não passaram pelo tratamento térmico (calcinação), nos tempos de 24 e 48h (vide o fluxograma da Figura 21). Igualmente, para avaliar a influência da etapa de envelhecimento da sílica, foram sintetizadas outras duas amostras que não passaram pela agitação, também nos tempos de 24 e 48h. Para uma melhor interpretação dos procedimentos realizados, o processo de síntese é descrito no fluxograma da Figura 21.

**Figura 21** – Fluxograma do processo de síntese da zeólita FER



**Fonte:** Autoria própria.

### 3.3 Técnicas experimentais

#### 3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Por meio do fenômeno da difração de raios-x é possível estudar a estrutura dos materiais a nível atômico. Cada cristal apresenta um padrão de difração de pó único (difratograma), dessa forma é possível realizar a caracterização de materiais através da difração de raios-x.

Nesta pesquisa o material de partida e os produtos de síntese foram caracterizados por meio da utilização de um Difratorômetro de Raios-X modelo *X'PERT PRO MPD* (PW 3040/60), da *PANalytical*, com goniômetro PW3050/60 (teta/teta) e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ( $K_{\alpha 1} = 1,78901 \text{ \AA}$ ) modelo PW3373/00, com foco fino longo, 2200W, 60kv. Também foi utilizado um filtro  $K_{\beta}$  de Fe e o detector utilizado foi o X'Celerator, do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*), atuando no modo *Scanning* e com um *active length* de  $2,122^{\circ}$ . Sendo as condições instrumentais as descritas a seguir: varredura de  $5^{\circ}$  a  $75^{\circ} 2\theta$ , voltagem: 40 kV, corrente: 40 mA, tamanho do passo:  $0,02^{\circ} 2\theta$  e tempo/passo: 5s, fenda divergente de  $1/4^{\circ}$  e anti-espalhamento de  $1/2^{\circ}$ , máscara de 10 mm, movimento da amostra: Spinning, com 1 rotação/s. O software X'Pert Data Collector versão 2.1a e X'Pert HighScore versão 2.1b, foi utilizado para coletar e analisar os dados do difratograma, identificação dos picos e análise semi-quantitativa das fases cristalinas.

#### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da microestrutura dos materiais é de suma importância, pois permite verificar as correlações de microestrutura, ou seja, os defeitos e as propriedades do material. Neste tipo de análise a melhor técnica a ser empregada é a Microscopia Eletrônica de Varredura, uma vez que, dependendo do material, pode aumentar sua visualização em até 300 000 vezes. No MEV a visualização da área ou do micro volume do material ocorre por meio da irradiação de um fino feixe de elétrons, o qual fornece uma imagem tridimensional devido à profundidade de campo, neste a imagem eletrônica complementa a informação fornecida pela imagem óptica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Neste estudo, a análise dos materiais de partida e dos produtos de síntese foram realizadas, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo TESCAN, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, no Centro de pós graduação de Física, UFPA. A fim de permitir a condutividade eletrônica em um equipamento de metalização, as amostras foram recobertas por uma película de ouro de espessura média 15 nm. As imagens

geradas foram registradas em alta resolução, sendo a voltagem dos elétrons geradores de 20kV. A análise química semi-quantitativa foi realizada a partir dessa técnica.

### 3.3.3 Análise Química

O processo de análise química foi desenvolvido a fim de confirmar os dados obtidos através do DRX. Esta foi realizada pela empresa ACME Analíticas Laboratórios, por meio de 4 procedimentos/metodologias distintas. Os elementos maiores e alguns traços foram verificados através de espectrometria de emissão por ICP (Plasma por Acoplamento Indutivo), após fissura por fusão com metaborato/tetraborato de lítio e digestão em ácido nítrico diluído. Contudo, para alguns elementos traços como os ETR e outros que apresentam refratariedade (resistem elevadas temperaturas), utilizou-se ICP-MS (Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma), com o mesmo procedimento de decomposição da amostra descrito anteriormente. Para os elementos metálicos e preciosos, a amostra foi dissolvida em água régia, antes de ser analisada por ICP-MS. A perda ao fogo foi feita por diferença de massas após calcinação da amostra a 1000 °C.

## 3.4 Nomenclatura dos produtos

A nomenclatura dos produtos formados foi determinada pelos seguintes critérios de identificação: primeiramente a abreviação do tipo de zeólita que se almejava obter, por meio da sigla FER; seguidos da temperatura, em graus Celsius, e do tempo, em horas, do tratamento hidrotermal de cada amostra. Ainda foram utilizadas algumas letras para identificar alguns parâmetros importantes, tais como síntese sem a fase de envelhecimento (SE) e síntese sem a etapa de calcinação (SC). Na Tabela 1 são apresentadas as nomenclaturas dos produtos de síntese conforme as condições experimentais. Ainda foram sintetizadas duplicatas de todos os produtos formados, para confirmar os resultados de obtidos.

Tabela 1 – Nomenclatura dos produtos de síntese

Nomenclatura	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Tempo de envelhecimento (h)	Tempo de calcinação (h)
FER-180-24	180	24	24	17
FER-180-48	180	48	24	17
FER-180-12	180	12	24	17
FER-180-72	180	72	24	17
FER-180-24-SC	180	24	24	0
FER-180-48-SC	180	48	24	0
FER-180-24-SE	180	24	0	17
FER-180-48-SE	180	48	0	17

Fonte: Autoria própria.

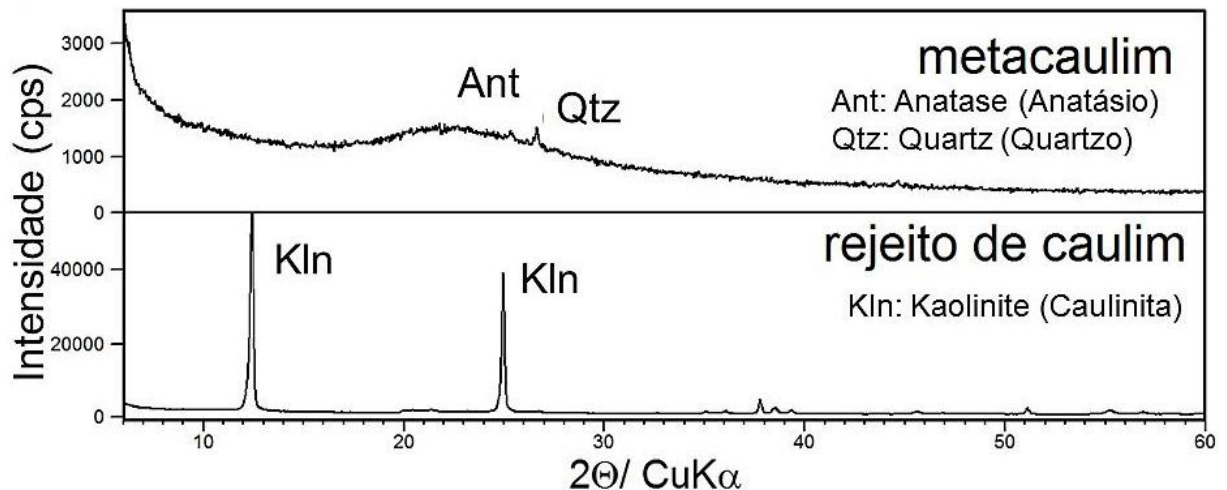
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização Do Material De Partida

#### 4.1.1 Difração de raios-X do rejeito de caulim e do metacaulim

Quando um feixe de raios-x é incidido em ângulos variáveis em uma amostra na forma de pó e as intensidades obtidas são colocadas em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), será obtido um gráfico chamado difratograma. Desta maneira, a Figura 22 mostra os resultados da difração de raios-x do resíduo de caulim e do mesmo após a calcinação, estes dados foram retirados de Gonçalves e Maia (2018).

**Figura 22** – Difratogramas de Raios X do rejeito de caulim e do metacaulim



**Fonte:** Gonçalves e Maia (2018).

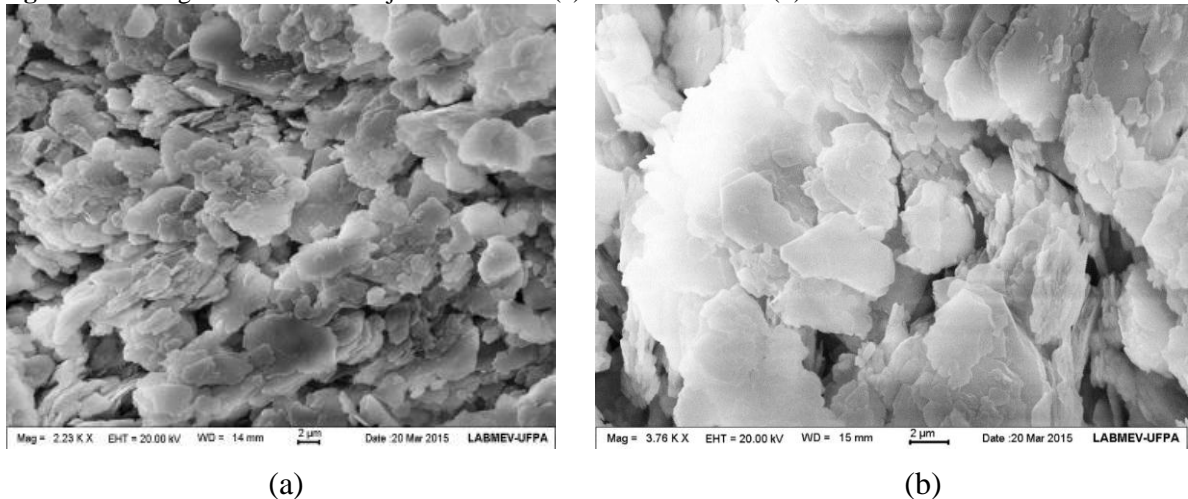
Conforme o difratograma do rejeito de caulim, o mesmo é constituído essencialmente por caulinita, pois, apresenta três picos principais do argilomineral(Kln). Outro aspecto relevante é o elevado grau de ordem estrutural da caulinita presente no resíduo, o que segundo Maia et al. (2017) é justificado pela intensidade dos picos do argilomineral.

O difratograma do metacaulim (resíduo após o processo de calcinação a  $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ ) mostra a total transformação de caulinita em metacaulinita, isso devido ao rompimento completo da estrutura cristalina, justificado pela elevação do *background* (PANTOJA, 2017). Ainda no difratograma do metacaulim é verificada a presença de impurezas mineralógicas, pelos picos de quartzo (Qtz) e anatásio (Ant), o que conforme Maia (2007; 2011) e Maia et al. (2017) estão sempre presentes nas ocorrências de caulim da região do estado do Pará, contudo não foram identificados no difratograma do resíduo, por apresentarem baixa concentração em relação à caulinita.

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura do Resíduo de Caulim e do Metacaulim

Os dados do MEV também foram retirados de Gonçalves e Maia (2018). Neste, a análise da microestrutura do material de partida (resíduo de caulim) e do material obtido (metacaulim) após o tratamento térmico do caulim a 700°C/2h, pode ser verificada por meio de micrografias, as quais são apresentadas na Figura 23.

**Figura 23** – Imagens do MEV do rejeito de caulim (a) e do metacaulim (b)



**Fonte:** Gonçalves e Maia (2018).

Através da Figura 23a é possível identificar que o resíduo de caulim se constituiu essencialmente de muitas partículas aglomeradas com a morfologia de placas pseudo-hexagonal, com destaque para formas do tipo “booklets”, características do empilhamento dos cristais de caulinita. Conforme os dados obtidos no DRX, o produto formado após o processo de metacaulinização é o metacaulim, o qual segundo a Figura 23b também apresenta partículas glomeradas e a morfologia pseudo-hexagonal. Em ambas as amostras, as partículas apresentam tamanho maior que 2 µm, como também é observado nas imagens de MEV dos trabalhos de Maia (2011), Hildebrando et al (2012), Pantoja (2017), Maia et al (2017) e Castro (2018).

#### 4.1.3 Análise Química

A análise química foi possível por meio dos dados retirados de Maia et al., (2017), que utilizaram a mesma amostra, estes são apresentados na Tabela 2 e confirmam que o rejeito utilizado neste trabalho é constituído essencialmente por caulinita, pois, os teores de alumina, sílica e perda ao fogo se aproximam dos valores teóricos de composição da caulinita, que são respectivamente: 46,54% de SiO<sub>2</sub>, 39,50% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 13,96% de PF (MURRAY, 2007).

Tabela 2 – Composição química (% em massa) e perda ao fogo do resíduo de caulim

Componente	(%)
SiO <sub>2</sub>	46,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,57
TiO <sub>2</sub>	0,35
CaO	<0,01
MgO	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>2</sub> O	0,14
PF	14,46
Total	99,98

Fonte: Adaptado de Maia et al. (2017).

O valor de perda ao fogo refere-se à quantidade de água adsorvida, ou seja, com o aquecimento o material (caulim) libera hidroxilas o que eleva a concentração dos outros elementos. Os demais constituintes encontrados no material são considerados como impurezas, a exemplo do TiO<sub>2</sub> (0,35%) que está relacionado com o anatásio, já identificado anteriormente pela DRX (GONÇALVES e MAIA, 2018).

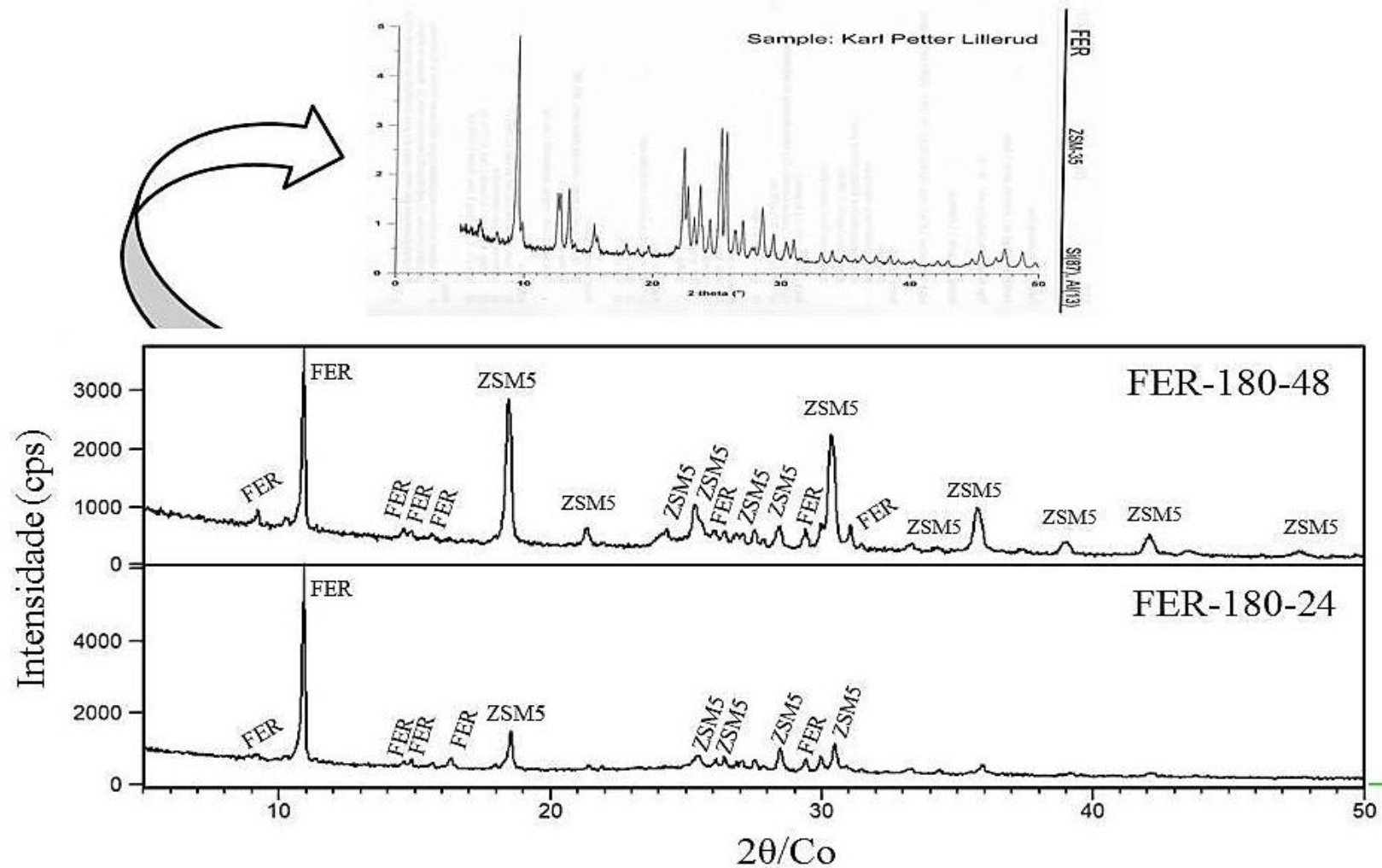
## 4.2 Processo de síntese

### 4.2.1 Caracterização dos Produtos Formados na Primeira Série de Sínteses

#### 4.2.1.1 Difração de Raios-X da Zeólita Ferrierita

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios-x das amostras obtidas nos tempos de tratamento hidrotermal de 24 e 48 horas, utilizando etilenodiamina como agente orgânico direcionador de estrutura, em meio hidróxido, a uma temperatura de 180°C, com tempo de envelhecimento da sílica gel de 24 horas e calcinação por 17 horas à 550°C. A figura também mostra o Difratograma padrão da zeólita ferrierita segundo a IZA.

**Figura 24** – Difratomogramas de raios X da zeólita ferrierita nos tempos de tratamento hidrotérmico de 24 e 48 horas, e o difratograma padrão da ferrierita conforme a IZA



FER – FERRIERITA

ZSM5 – TETRAPROPILAMONIA

**Fonte:** Elaborada com base nos dados fornecidos pelo software X'Pert Data Collector e pela IZA.

Com base nos difratogramas dos produtos formados é possível inferir que as duas amostras sintetizadas (FER-180-24 e FER-180-48) apresentam picos característicos de ferrierita, sendo que na amostra de tratamento hidrotermal de 24 horas estes picos são mais intensos, acima de 4000 cps. Também é possível verificar que nos dois difratogramas estão presentes picos de outro tipo de zeólita, a Tetrapropilamônia (ZSM5).

Santos (2014), também encontrou a fase ZSM5 como impureza quando visava à síntese da zeólita ferrierita, a rota de síntese utilizada pela autora segue os padrões estabelecidos pela IZA, os mesmos utilizados nesta pesquisa, porém, utilizando como fonte de Si e Al, um resíduo de caulim. Conforme a autora a formação da mistura de fases FER/ZSM5 é justificada pelo fato de que estas zeólitas podem ser sintetizadas individualmente a partir de um mesmo direcionador de estrutura, neste caso o etilenodiamina.

Ao comparar os difratogramas dos produtos formados com o difratograma padrão da ferrierita disponibilizado pela IZA, é observado que a posição dos picos de difração das amostras sintetizadas e da ferrierita padrão da IZA coincidem, dessa forma é confirmada a obtenção da zeólita ferrierita nesta pesquisa. Contudo, ao que tange a intensidade dos picos, observam-se diferenças significativas entre os difratogramas, o que pode ser justificado pelas diferenças entre os padrões de síntese, como por exemplo, o tempo e a fonte de silício e alumínio.

Szostak (1989), ainda destaca que fatores como a mudança de cátions de compensação, substituição de íons na estrutura cristalina e orientação preferencial dos cristais, podem ocasionar modificações nas intensidades dos picos de difração dos materiais cristalinos.

Silva et al (2015) ao estudar a síntese de materiais zeolíticos retrata que é comum a formação de mais de uma fase cristalina, isso ocorre devido à estabilidade relativa destes materiais no meio reacional empregado na síntese. Para isso, a Tabela 3 fornece os dados da análise semi-quantitativa das fases formadas nas misturas da primeira série de sínteses, calculados com o auxílio do software X'Pert Data Collector.

Tabela 3 – Quantificação das fases formadas nas misturas da primeira série de sínteses

<b>Amostras</b>	<b>FER (%)</b>	<b>ZSM5 (%)</b>
FER-180-24	82	18
FER-180-48	65	35

Fonte: Elaborada com base nos dados fornecidos pelo software X'Pert Data Collector.

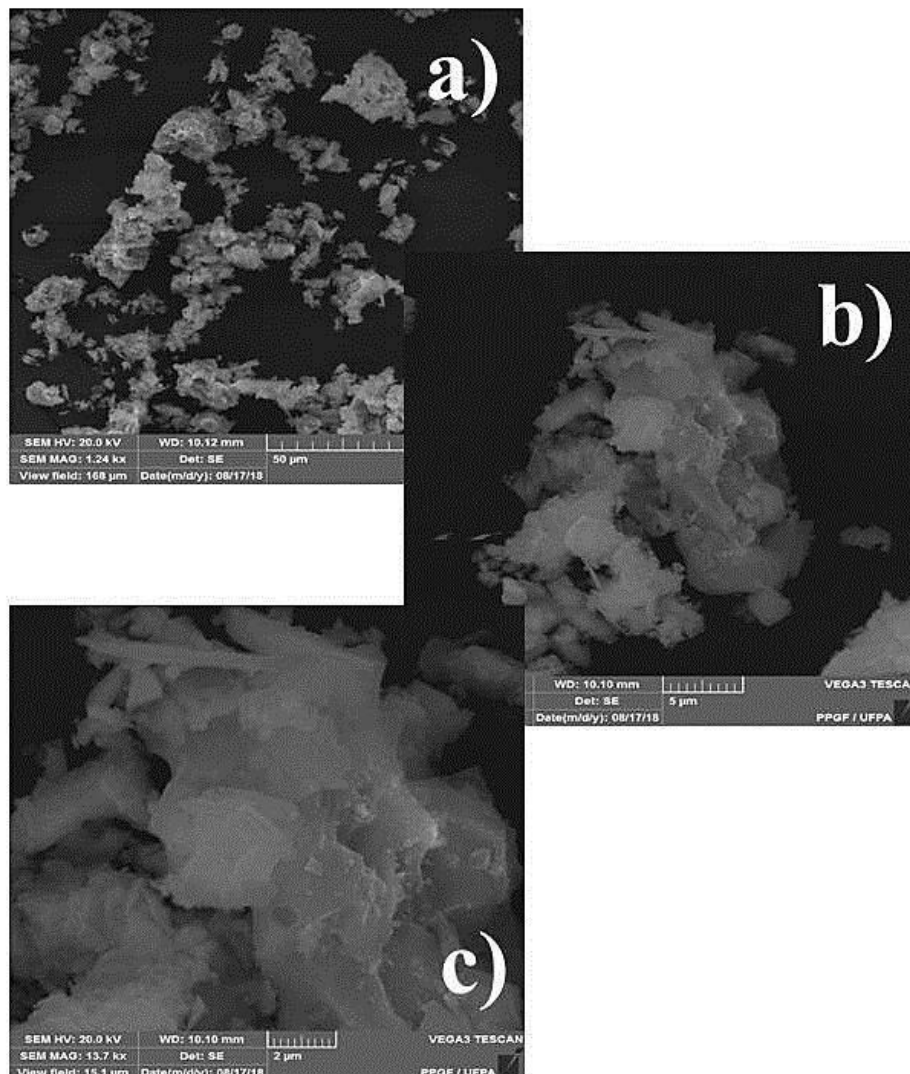
Conforme os dados da tabela 3, a ferrierita é fase principal na amostra sintetizada no tempo de 24 horas, representando 82% do produto cristalino formado. Contudo a fase ZSM5

também está presente no material. Já para a amostra sintetizada no tempo de 48 horas foi analisada uma redução da fase ferrierita, porém esta ainda continua sendo a fase predominante na mistura. Ainda foi possível verificar que em 48 horas a fase ZSM5 foi mais favorecida, passando de 18% na amostra FER-180-24 para 35% na amostra FER-180-48. Assim, para essas condições de síntese, o aumento do tempo de síntese não favoreceu a síntese da ferrierita, no que diz respeito à quantidade.

#### 4.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita Ferrierita

Na Figura 25 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura da amostra de ferrierita sintetizada a 180 °C, utilizando etileno diamina como direcionador orgânico, resíduo de caulim como fonte de alumínio e tempo de tratamento hidrotérmico de 24h (FER-180-24).

Figura 25 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra FER-180-24 com ampliação de (a) 1240 (b) 6430 e (c) 13700 vezes



Fonte: Autoria própria.

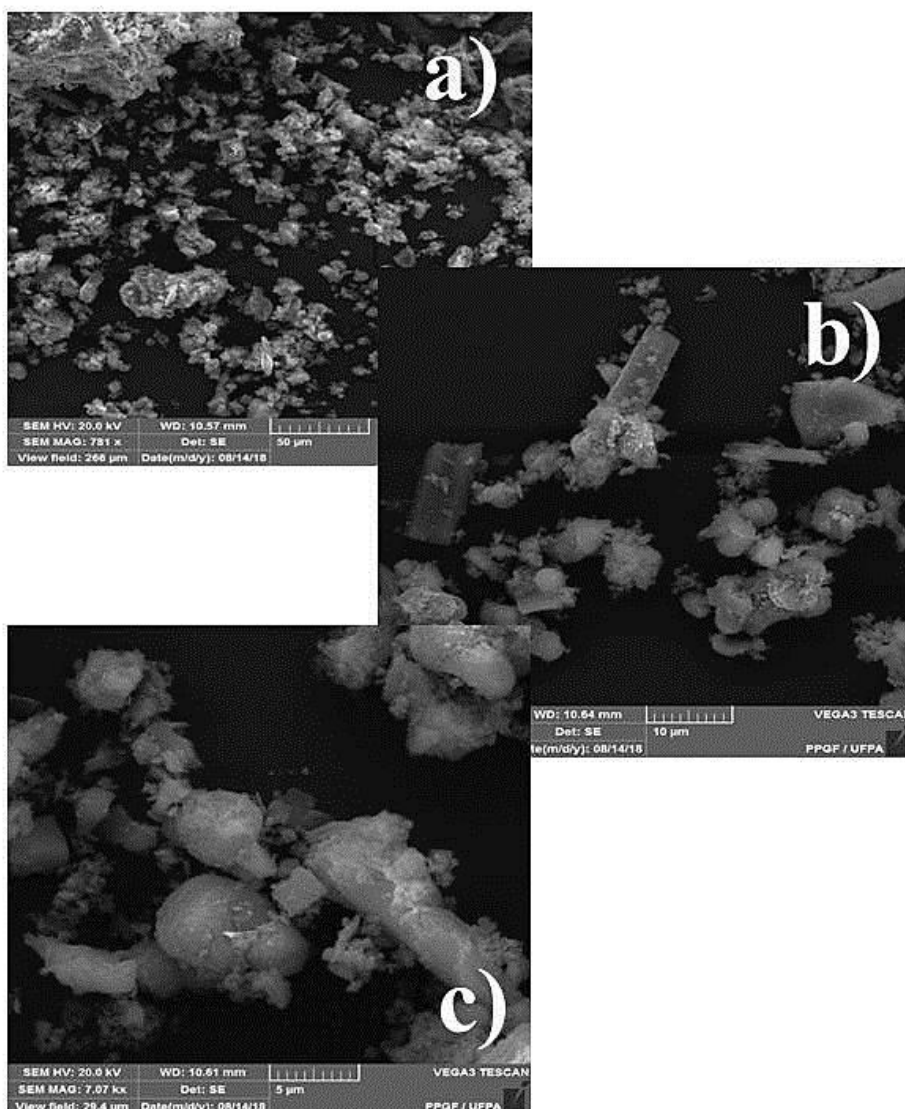
Através das micrografias verifica-se a formação de aglomerados cristalinos. Estes aglomerados apresentam forma e tamanhos irregulares, o que está em consonância com a pesquisa desenvolvida por Quintela (2011), contudo o autor ressalta que esta formação é característica da metodologia com adição de sementes na síntese do material. Neste estudo não foram adicionadas sementes no processo de síntese, a metodologia utilizada foi baseada em misturas reacionais com direcionador orgânico.

Na ampliação das micrografias (6430 e 13700 vezes) confere-se a formação de material cristalino na forma de placas achatadas, porém a morfologia irregular dos cristais ainda é verificada, isso segundo Neto (2011) está associado ao tempo de formação dos núcleos das zeólitas, estes provocam uma nucleação heterogênea, a qual facilita a formação de novos núcleos, formando cristais não uniformes.

A morfologia do zeólito ferrierita obtido no meio hidróxido com etilenodiamina, a um tempo de tratamento hidrotermal de 48h (FER-180-48), é mostrada na Figura 26. As micrografias do produto formado em 48h são semelhantes às apresentadas na Figura 25, em que o tempo de tratamento hidrotermal foi de 24h.

Todavia, quando as imagens são ampliadas (3330 e 13200 vezes) observa-se que os cristais de ferrierita são formados por aglomerados em forma de placas enroladas. Na Figura 26(c) verifica-se a formação de uma estrutura de partículas aproximadamente esféricas. Santos (2015) também obteve cristais na forma esférica quando sintetizou zeólita ferrierita. Conforme o autor, a variação na morfologia dos materiais sintetizados esta diretamente associado ao efeito do grau de hidratação, em que uma diminuição do teor de alumínio na rede do zeólito, provoca a redução de cargas parciais negativas geradas e um aumento na densidade dos grupos silanóis, favorecendo a maior compactação do material com razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  maior. Nesta série de sínteses a razão molar utilizada foi de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,45$ .

**Figura 26** – Microscopia eletrônica de varredura da amostra FER-180-48 com ampliação de (a) 781 (b) 3330 e (c) 7070 vezes



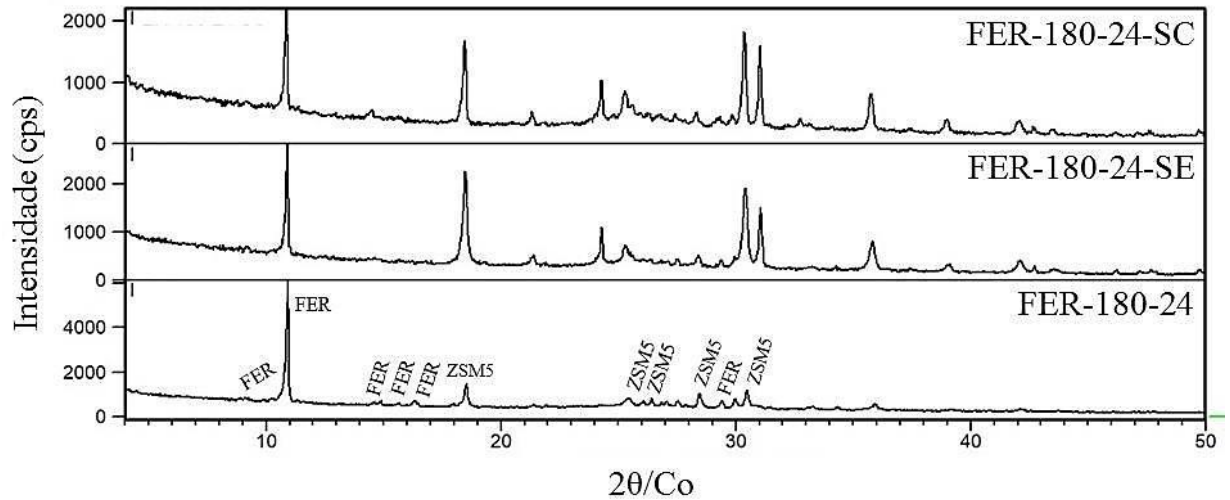
**Fonte:** Autoria própria.

## 4.2.2 Caracterização dos Produtos Formados na Segunda Série de Sínteses

### 4.2.2.1 Difração de Raios-X da Zeólita Ferrierita

A Figura 27 apresenta os resultados da difração de raios-X dos produtos formados na segunda série de síntese a um tempo de tratamento hidrotérmico de 24 horas, nela é apresentada a duplicata do produto FER-180-24, sintetizado na primeira série, e os difratogramas do mesmo produto sem a fase de envelhecimento (FER-180-24-SE) e sem a etapa de calcinação (FER-180-24-SC).

**Figura 27** – Difratogramas de raios X da zeólita ferrierita no tempo de tratamento hidrotérmal de 24 horas, sem a fase de envelhecimento e sem a etapa de calcinação



FER – FERRIERITA

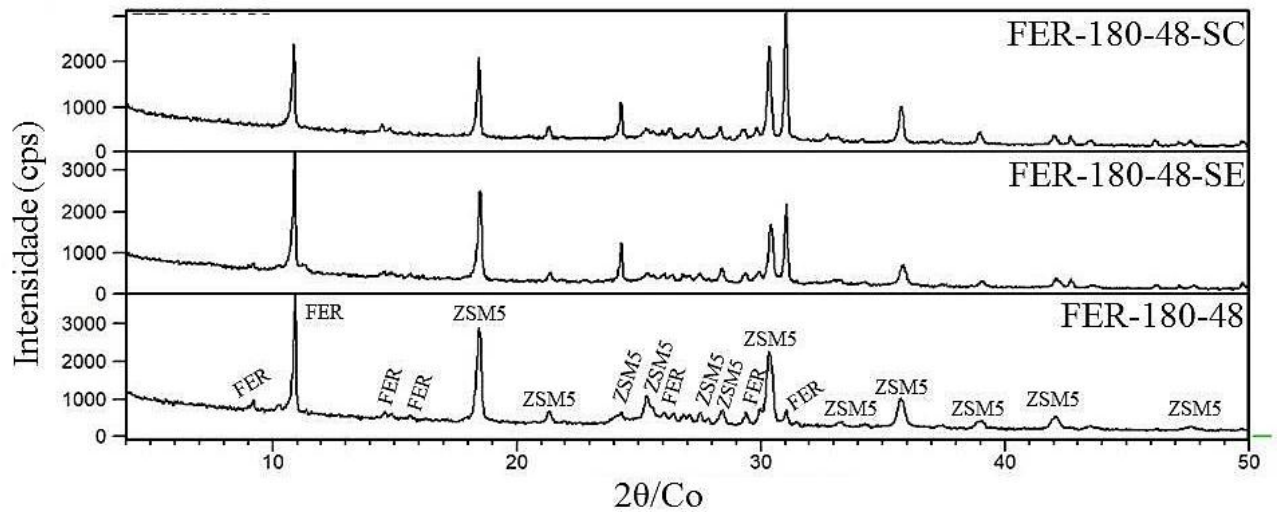
ZSM5 – TETRAPROPILAMONIA

**Fonte:** Autoria própria.

Os difratogramas presentes na Figura 27 confirmam os resultados da primeira série de sínteses, em que a zeólita ferrierita foi cristalizada em um tempo de tratamento hidrotérmal de 24 horas, com envelhecimento da sílica e calcinação do produto de síntese (FER-180-24). Nesta segunda série buscou-se analisar a influência das etapas de envelhecimento da sílica gel e da calcinação nos produtos finais formados. Dessa forma, por meio dos difratogramas dos produtos FER-180-24-SE e FER-180-24-SC, verificou-se que a intensidade do pico principal da ferrierita ( $2\theta=10,915$ ) diminuiu quando a fase de envelhecimento ou calcinação foi suprimida da rota de síntese. Além disso, as intensidades dos picos da zeólita ZSM5 aumentaram, quando não foram introduzidos o envelhecimento (FER-180-24-SE) e a calcinação (FER-180-24-SC) na rota de síntese.

O produto FER-180-48 também foi sintetizado novamente para confirmar os resultados alcançados na primeira fase. Ainda foi analisada a influência da fase de envelhecimento e calcinação nesta amostra, os resultados obtidos estão presentes na Figura 28.

**Figura 28** - Difratogramas de raios X da zeólita ferrierita no tempo de tratamento hidrotérmal de 48 horas, sem a fase de envelhecimento e sem a etapa de calcinação



FER – FERRIERITA

ZSM5 – TETRAPROPILAMONIA

**Fonte:** Autoria própria.

Assim, como no caso de 24 h de síntese, as etapas de envelhecimento da sílica e calcinação do produto de síntese, também tem importância para o tempo de 48 h. A retirada dessas etapas, não favorece a cristalização da ferrierita e sim da ZSM5. Isso pode ser também observado na análise semi-quantitativa desses produtos, que é apresentada na Tabela 4. Para os produtos sintetizados a 24 e 48 h verifica-se uma diminuição da quantidade de ferrierita, (quando se retira do processo as etapas de envelhecimento e calcinação) ao comparar com as amostras FER-180-24 e FER-180-48 (Tabela 3). Assim, para se sintetizar ferrierita com resíduo de caulim, são necessárias as etapas de envelhecimento da sílica e calcinação do produto de cristalização. Os resultados desse trabalho estão de acordo com pesquisas realizadas por Santos (2014), Santos (2015) e Maciel (2017) que incluíram a etapa de calcinação nos seus produtos de síntese.

Tabela 4 – Quantificação das fases formadas nas misturas sintetizadas na primeira série de sínteses

Amostras	FER (%)	ZSM5 (%)
FER-180-24-SE	18	82
FER-180-24-SC	19	81
FER-180-48-SE	55	45
FER-180-48-SC	10	90

Fonte: Elaborada com base nos dados fornecidos pelo software X'Pert Data Collector.

Além disso, é importante destacar que os difratogramas de raios-X das amostras sintetizadas a um tempo de tratamento hidrotérmal de 12 (FER-180-12) e 72 horas (FER-180-72) apontaram que não houve a formação da zeólita esperada. A amostra de 12 horas não

formou nenhum tipo de zeólita, e para o tempo de 72 de horas apenas a zeólita Analcima (ANA) resistiu, contudo em pouca quantidade.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

A proposta de sintetizar zeólita ferrierita a partir de um resíduo de caulim produzido na região norte do país, foi alcançada com êxito por este estudo. Apesar das limitações encontradas, como a ausência de literatura que abordasse a síntese de ferrierita a partir de um argilomineral, esta pesquisa conseguiu alcançar os objetivos propostos. Dessa maneira, o resíduo de caulim mostrou-se adequado a produção de zeólita ferrierita.

As análises dos DRX e das MEV mostraram que a houve formação da zeólita ferrierita para os tempos de 24 e 48 horas. Reduzindo assim, de forma significativa o tempo de síntese desse material quando comparado a outras literaturas já estudadas.

Também foram estudados outros dois tempos de síntese, de 12 e 72 horas, contudo foi constatado que a síntese de ferrierita não foi favorecida. Pois em 12 horas não houve a formação de nenhum material cristalino e em 72 horas só ocorreu a formação da fase Analcima, porém em pouca quantidade.

A semi quantificação das fases formadas pelas misturas na segunda série de sínteses mostrou que, as etapas de envelhecimento e calcinação são de suma importância para a formação da zeólita ferrierita, pois quando estas são suprimidas da rota de síntese, ocorre uma redução significativa na fase ferrierita.

Em termos econômicos, a melhor forma de sintetizar zeólita ferrierita, dentre as estudadas nesta pesquisa, versa em utilizar um resíduo de caulim calcinado a 700°/2h, emprego da etapa de envelhecimento da sílica gel, tempo de tratamento hidrotermal de 24 horas, temperatura de 180°C e calcinação dos materiais formados a 540°C/17h.

Dessa forma, este estudo constitui-se em uma importante ferramenta de pesquisa para trabalhos futuros. Pois, de maneira inédita, conseguiu sintetizar uma zeólita que é amplamente utilizada pela indústria petroquímica, a partir de um resíduo sem valor comercial. Ainda conseguiu destacar a importância das fases de envelhecimento da sílica e da calcinação dos produtos formados, bem como propôs uma rota de síntese que utiliza um tempo de tratamento hidrotermal relativamente baixo.

### 5.2 Sugestões

Para um melhor entendimento do processo de síntese e caracterização da zeólita do tipo ferrierita, são sugeridas as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Analisar mais detalhadamente o processo de síntese de zeólita ferrierita, por meio da utilização de sementes ao invés de direcionadores orgânicos;
- Verificar a formação de zeólita ferrierita através do uso de diferentes direcionadores orgânicos, não apenas o etilenodiamina;
- Estudar a influência da utilização de sementes de diferentes tamanhos, sintetizadas a partir de direcionadores orgânicos, sob a cristalinidade dos materiais formados;
- Avaliar o efeito da variação da razão molar Si/Al, na formação de cristais de ferrierita;
- Considerar diferentes parâmetros que interferem no processo de síntese, como: tempo e temperaturas de tratamento hidrotermal; tempo de envelhecimento da sílica gel e tempo e temperatura de calcinação. E desta forma, desenvolver uma curva de cristalização, para determinar as condições ideais para a síntese de ferrierita;
- Caracterizar as amostras de ferrierita por meio de outras técnicas de análise, tais como: microscopia eletrônica de transmissão; adsorção de nitrogênio a baixa temperatura e distribuição de tamanho de partículas.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, M. S. **A Síntese da Zeólita Faujasita Induzida por uma Solução de Envelhecimento a partir do Rejeito de Caulim.** 2016. 48 f. Monografia (Bacharelado) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Abaetetuba, 2016.
- AUSTRALIAN INSTITUTE OF HIGH ENERGETIC MATERIALS - **Zeolites for water and wastewater treatment: An overview** - <<http://www.ausihem.org>>. Acessado em 08/09/2018.
- BARBOSA, G. S. **O Desafio do Desenvolvimento Sustentável.** Revista Visões, 4ª Edição, Nº4, Volume 1 - Jan/Jun 2008.
- BASTIANI, R. **Estudo da Aplicação da Zeólita Ferrierita no Sistema Catalítico do Processo de HOCC.** 2012. 193 f. Tese (Doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- BORGES, A. P. A. A. **Evidenciação Voluntária das Práticas em Desenvolvimento Sustentável: Um Estudo nas Grandes Empresas Brasileiras de Papel e Celulose.** 2008. 91 f. Monografia (Bacharelado) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Centro Sócio Econômico, Departamento de Ciências Econômicas, Florianópolis, 2008.
- BRECK, D. W. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry and use.** Wiley, N. York, 771 pp. 1974.
- BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M. Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew Publishing, New Jersey, 870 pp. 2001.
- CASTRO, P. R. S. **Estudo da Estabilidade Térmica da Zeólita do Tipo Faujasita Sintetizada a Partir de um Resíduo de Caulim Proveniente da Região Norte do Brasil.** 2018. 59 f. Monografia (Bacharelado) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, Faculdade de Engenharia Industrial, Abaetetuba, 2018.
- CLIFTON, R. A. **Natural and synthetic zeolites.** Washington: Bureau of Mines, 1987.
- DEBALI, J. C. **Desenvolvimento Sustentável: Evolução e Indicadores de Sustentabilidade.** 2009. 83 f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Centro Sócio Econômico, Departamento de Ciências Econômicas, Florianópolis, 2009.
- DEDAVID, A; GOMES, C. I; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** São Paulo. Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2007.
- DIAS, R. N. **O Uso de Rejeito de Caulim na Cristalização da Zeólita NaA Induzida por uma Solução de Envelhecimento.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Abaetetuba, 2015.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Informe Mineral do Estado do Pará.** nº 1/2017.

ESCOBAR, F. A. M; BATISTA, M. S; GONZÁLEZ; E. A. U. **Desproporcionamento de Tolueno Sobre Zeólitas Tipo Mordenita - Atividade e Seletividade na Obtenção de Xilenos.** Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2000.

FIGUERÊDO, E. S. **Estudo das Propriedades Estruturais, Ácidas e Catalíticas da Zeólita Ferrierita.** 2013. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de catálise, Brasília, 2013.

FLORES, S. M. P. **Aproveitamento do Rejeito de Caulim na Produção de Alumina para Cerâmica e Sílica de Baixa Granulometria.** Tese de Doutorado em Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 191p, 2000.

GARDOLINSKI, J. E; FILHO, H. P. M; WYPYCH, F. **Comportamento térmico da caulinita hidratada.** Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Quimica Nova, v.26,n.1, p.30-35, 2003.

GIANNETTO, G. **Zeolitas:** características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

GONÇALVES, A. L; MAIA, A. A. B. **Síntese de sodalita a partir de rejeito de Caulim da Amazônia através de extrusão da mistura reacional seguido por processo Hidrotermal.** BOMGEAM. Belém, ano 5, n.2, p. 1-16. 2018.

IBRAM-Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira.** 7ª ed, 2012.

IMERYS. Informativo Trimestal das Ações da Imerys no Pará. **Espaço Caulim.** Ano IX. Nº 35, jun/2018.

IZIDORO, J. C. **Síntese e Caracterização de Zeólita Pura Obtida a Partir de Cinzas Volantes de Carvão.** 2013. 146 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

JACOBS, P. A. MARTENS, J. A. **Stud. Surf. Sci. Catal.** v. 33, p. 217, 1987.

JOHAN, E. et al. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium. **Procedia Environmental Sciences**, v. 28, p. 52-56, 2015.

KERR, I. S. **Nature.** p 210-294. 1966.

LONG, Y. et al. **Synthesis, ion-exchange, structural characterization and adsorption of K,NA-FER type zeolite.** Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, v. 37, p. 103-120. 2000.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise.** Quim. Nova, Vol. 24. N 6. p 885-892. 2001.

LUZ A. B. et al. **Argila: Caulim.** Rochas e Minerais Industriais. 2ª Edição– CETEM, 2008.

LUZ A. B. **Zeólitas:** Propriedades e Usos industriais. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral. n. 68, 35 p, 1995.

LUZ, A. B. **Zeólitas:** Propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral. v.68, 37p, Rio de Janeiro, 1994.

LUZ, A. B; CHAVES, A. P. **Tecnologia do Caulim:** ênfase na indústria de papel. 72p. Série Rochas e Minerais Industriais n 1, CETEM/MCT, 2000.

LUZ, A. B; DAMASCENO, E. C. **Caulim:** Um mineral industrial importante”. In: Tecnologia Mineral, v. 65, Centro de Tecnologia Mineral. 1993.

MACIEL, P. A. M. **Síntese, modificação, caracterização e aplicação catalítica da zeólita ferrierita no craqueamento de n-hexano.** 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

MAIA, A. A. B. **Desenvolvimento do Processo de Síntese da Zeólita A e da Sodalita a Partir de Rejeitos de Caulim da Amazônia com Aplicações de Adsorção.** Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia - Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

MAIA, A. A. B. et al. **Efeito do Envelhecimento da Mistura Reacional Constituída por Resíduo de Caulim da Amazônia na Síntese da Zeólita Faujasita.** Cerâmica: v 63. p 485-489. 2017.

MAIA, A. A. B. et al. Use of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes **Applied Clay Science** 87, 189, 2014.

MAIA, A. A. B. **Síntese da Zeólita A Utilizando como Precursor um Rejeito de Beneficiamento de Caulim da Amazônia:** Aplicação como Adsorvente. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2007.

MAIA, A. A. B; SALDANHA, E; NEVES, R. F. **Síntese de Zeólita NaA a partir de um Rejeito do Processo de Beneficiamento de Caulim da Amazônia.** Semana do Químico, 2006. Belém- PA, 2006.

MARTIRES, R. A. C, SILVA, R. F. **Caulim.** Sumário Mineral/DNPM. 2008.

MASCARENHAS, A. J. S; OLIVEIRA, E.C; PASTORE, H.O. **Peneiras Moleculares:** Selecionando as Moléculas por seu Tamanho, Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos, p.25-34, 2001.

MENEZES, R. R. et al. **Utilização do Resíduo do Beneficiamento do Caulim para a Produção de Corpos Mulíticos.** Revista Cerâmica. v 53. P 388-395. 2007.

MONTE, M. B. M. et al. **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil.** Centro de Tecnologia Mineral. 1 ed., cap. 01, Rio de Janeiro, 2001.

MONTÉGUT, G. et al. chabazite and faujasite zeolites. **Journal of Environmental Management**, v. 167, p. 147-155, 2016.

MORAES, C. G. Desenvolvimento de Processo para Produção de Zeólita Analcima: Estudo da Influência do Reciclo da Solução de Hidróxido de Sódio. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Tecnológico, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

MORAES, M. C. **Adsorção de Cromato em Materiais Sintetizados a partir de Rejeito de Caulim do Rio Capim**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2008.

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de Zeólitas por Desaluminização para Desidratação de Alcoóis**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013.

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

MURRAY H. H. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. **Applied Clay Mineralogy**. Elsevier, Amsterdam, 2007.

NETO, P. P. M. **Preparação da zeólita ferrierita pelo método de transporte em fase vapor**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Alagoas, 2011.

PANTOJA, D. S. **Estudo da Influência do Tempo de Envelhecimento e Adição de Semente na Síntese da Zeólita A em Sistema Dinâmico com Uso de Resíduo de Caulim como Fonte de Silício e Alumínio**. 2017. 71 f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, Faculdade de Engenharia Industrial, Abaetetuba, 2017.

PAYRA, P; DUTTA, P. K. “**Zeolites: a primer.**” In: AUERBACH, S. M; CARRADO, K. A; DUTTA, P. K. (eds). “*Handbook of Zeolite Science and Technology*”. New York: Heidelberg. p. 187-228. 2003.

PERIM, J. R. **Influência do Metacaulim na Durabilidade de Concretos Usuais de Mercado Sujeitos à Carbonatação Acelerada**. 2013. 216 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás; Escola de Engenharia Civil; Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil; Goiânia, 2013.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da Zeólita Ferrierita sem a Utilização de Direcionador Orgânico a partir de Sistemas Contendo Sementes**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Alagoas, Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maceió, 2011.

ROMEIRO, A. R. **Desenvolvimento Sustentável: Uma Perspectiva Econômica - Ecológica**. ESTUDOS AVANÇADOS, [S.L.], 2012.

REZENDE, N. G. A. M; ANGÉLICA, R. S. **Geologia das Zeólitas Sedimentares no Brasil**. In: Principais Depósitos Minerais do Brasil, Departamento de Produção Mineral, p 193-212. 1997.

SANTOS, L. V. A. et al. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e zsm-5 para pirólise de óleos vegetais**. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10. 2014, Guarujá: EBA 10, 2014. p 1-8.

SANTOS, L. V. A. **Síntese e caracterização das zeólitas ferrierita e zsm-5 para pirólise de óleos vegetais**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, São Cristóvão, 2014.

SANTOS, M. B. **Síntese, caracterização e Aplicação Catalítica do Zeólito Ferrierita na Desidratação de Glicerol à Acroleína em Fase Gasosa**. 2015. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Curso de Pós - Graduação em Química, Salvador, 2015.

SANTOS, M. C. **Desenvolvimento Sustentável: Interpretações Crítico-Científicas**. 2011. 61 f. Monografia (Especialização) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Geociências, Londrina, 2011.

SANTOS, S. C. A. et al. **Caulins Amazônicos: Possíveis Materiais de Referência**. Revista Cerâmica. v 59. p 431-441. 2013.

SILVA, B. J. B. et al. **Análise Quantitativa das Zeólitas Ferrierita, ZSM-5 e Mordenita Presentes em Amostras Sintetizadas**. Cerâmica: v 61, p 14-22. 2015.

SILVA, F. A. N. G. **Estudos de Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da Região Borborema-Seridó (RN)**. 2007. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, M. E. **O Caulim do Rio Capim**. 2003. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Candido Mendes, Pró Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Mestrado em Economia Empresarial, Rio de Janeiro, 2003.

SZOSTAK, R. **Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification**. New York: Van Nostrand Reinhold Catalysis series, 1989

VAUGHAN, P. A. **Acta Crystallogr**. 1966, v 21, p 983.

VIRTA, R. L. Clay. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Sammaries, January 2008.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, pp. 175–188, 2000.

[HTTP://www.newstrongeragrobusiness.com.br/ouro-magnes-niobio](http://www.newstrongeragrobusiness.com.br/ouro-magnes-niobio)>. Acessado em 01/09/2018 as 09:00h.

[HTTP://www.imerysnopara.com.br](http://www.imerysnopara.com.br)>. Acessado em 08/08/2018 as 14:00h.

[HTTP://en.wikipedia.org/wiki/Ferrierite](http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrierite)>. Acessado em 20/09/2018 as 16:00h.

[HTTP://www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)>. Acessado em 15/09/2018 as 10:00h.