



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ANANINDEUA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS



THEFESON VILHENA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA (FER) A PARTIR DE
RESÍDUO CAULÍNÍTICO: A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO**

ANANINDEUA

2024

THEFESON VILHENA OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA (FER) A PARTIR DE
RESÍDUO CAULÍNÍTICO: A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), do *Campus* Universitário de Ananindeua (CANAN), da Universidade Federal do Pará (UFPA), como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Ana Áurea Barreto Maia.

Área de concentração: Caracterização, Desenvolvimento e Aplicação de Materiais.
Linha de pesquisa: Tecnologia dos Materiais.

ANANINDEUA

2024

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

O48s Oliveira, Thefeson Vilhena.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA
FERRIERITA (FER) A PARTIR DE RESÍDUO CAULINÍTICO:
A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO PROCESSO /
Thefeson Vilhena Oliveira. — 2024.
74 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^ª. Dra. Ana Áurea Barreto Maia
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Campus Universitário de Ananindeua, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais, Ananindeua, 2024.

1. Metacaulim. 2. Envelhecimento. 3. Tratamento
Hidrotérmico. 4. Cátions Compensadores. 5. Cristalinidade. I.
Título.

CDD 620.11



**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA (FER)
A PARTIR DE RESÍDUO CAULINÍTICO: A INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO
PROCESSO”**

THEFESON VILHENA OLIVEIRA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

PRESIDENTE: 
Prof^a. Dr^a. Ana Áurea Barreto Maia
Orientadora – PPGCEM/UFPA

MEMBROS: 
Prof. Dr. Marcos Vinícius da Silva Paula
Examinador Interno – PPGCEM/UFPA


Prof^a. Dr^a. Sibebe Berenice Castellã Pergher
Membra Externa à Instituição – UFRN

“Dedico este trabalho às pessoas cujo apoio direto e indireto foi fundamental para tornar este projeto uma realidade. Suas contribuições não apenas fortaleceram cada etapa, mas também enriqueceram a jornada com aprendizado e inspiração. Agradeço por sua generosidade, orientação e encorajamento ao longo do caminho”.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, por guiar meus passos e iluminar meu caminho durante toda esta jornada de trabalho. Sua orientação divina foi a força motriz por trás de cada conquista e superação.

Em segundo lugar, expresso minha profunda gratidão aos meus pais e irmãos, cujo apoio inabalável e amor incondicional foram o alicerce sobre o qual construí cada desafio e vitória. Suas palavras de encorajamento e gestos de carinho foram minha fonte de inspiração constante.

À minha esposa, dedico um sincero agradecimento pelo seu apoio incansável e compreensão durante os momentos de dedicação intensa a este trabalho. Sua presença amorosa e incentivo foram fundamentais para manter meu foco e determinação.

À minha orientadora, expresso minha mais profunda gratidão por sua orientação sábia e apoio acadêmico ao longo deste processo. Seus valiosos ensinamentos e liderança inspiradora foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Pará e aos professores do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, manifesto meu sincero agradecimento pela oportunidade concedida e pelo ambiente de aprendizado enriquecedor que proporcionaram. Sou grato pela excelência acadêmica e pelo suporte oferecido ao longo desta jornada.

Expresso minha sincera gratidão ao Laboratório de Caracterização Mineral do Instituto de Geologia da UFPA, ao Instituto SENAI de Inovação em Tecnologias Mineraias - ISI-TM e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (LEVAP/UFPA) pela disponibilização dos equipamentos e infraestrutura essenciais para a realização deste trabalho. Agradeço também à FINEP e à rede LABNANO-AMAZON/UFPA pelo apoio inestimável por meio das instalações utilizadas nesta pesquisa. Também, para o Laboratório de Caracterização de Materiais na Mineração, Metalúrgica, Siderúrgica e Meio Ambiente por sua colaboração neste trabalho acadêmico. Suas contribuições foram fundamentais para o progresso e sucesso deste estudo.

A todos os que de alguma forma contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional, meu mais profundo agradecimento. Esta conquista é também de vocês.

“O caulim é uma rocha composta essencialmente pela caulinita, possui várias aplicações industriais e pode ser utilizado como fonte de alumínio e silício para sínteses de zeólitas”.

(BRECK, 1974)

RESUMO

O presente trabalho aborda a síntese da zeólita ferrierita a partir de resíduo de caulim da região Amazônica. A ferrierita é uma zeólita de alta sílica e topologia considerada complexa, devido ao fato de sua estrutura apresentar um arranjo tridimensional de átomos com a presença de canais que se interseccionam perpendicularmente. É uma zeólita muito utilizada em catálise, adsorção, troca iônica, entre outros processos. A sua síntese a partir de materiais alternativos, como o resíduo de caulim, apresenta uma abordagem reciclável e de redução de custos. Dessa maneira, o resíduo de caulim da Amazônia foi utilizado como fonte de Si e Al para a síntese da ferrierita. Neste sentido, para a formação da mistura reacional, foi realizado o tratamento térmico do resíduo de caulim para se obter a metacaulinita. Pelo fato da relação Si/Al da metacaulinita ser insuficiente para o alcance dos objetivos, foi adicionada sílica gel na mistura reacional, assim como os demais reagentes, fontes de outros elementos/constituintes necessários, como compostos por cátions compensadores (Na^+ e K^+) e direcionador estrutural (etilenodiamina). A metodologia da IZA (*International Zeolite Association*) foi utilizada para a síntese da ferrierita, e como forma de redução do tempo de síntese é acrescentada uma etapa de envelhecimento da solução de sílica gel para torná-la mais reativa. O processo hidrotermal ocorreu na temperatura constante de 180°C . A pesquisa investiga a influência de diferentes parâmetros do processo, como o tempo de envelhecimento e de síntese da ferrierita, além da utilização em conjunto de diferentes cátions compensadores. Os produtos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e análise térmica. Os resultados mostraram que a ferrierita foi efetivamente sintetizada a partir do tempo de 48 horas. No entanto, com a extensão do tempo de síntese, obteve-se a formação da ferrierita de maior cristalinidade. A utilização de diferentes cátions de compensação, também levou a formação da fase ferrierita com o prolongamento do tempo de síntese. Além disso, a pesquisa destacou a importância da etapa de envelhecimento da sílica gel, em solução, que se mostrou bastante eficaz para a síntese da zeólita ferrierita.

Palavras-chave: Metacaulim; Envelhecimento; Tratamento Hidrotérmico; Cátions Compensadores; Cristalinidade.

ABSTRACT

The present work addresses the synthesis of ferrierite zeolite from kaolin residue from the Amazon region. Ferrierite is a high-silica zeolite with a topology considered complex due to its structure, which presents a three-dimensional arrangement of atoms with intersecting perpendicular channels. It is widely used in catalysis, adsorption, ion exchange, among other processes. Its synthesis from alternative materials, such as kaolin residue, offers a recyclable and cost-reducing approach. Thus, kaolin residue from the Amazon was used as a source of Si and Al for the synthesis of ferrierite. In this context, thermal treatment of the kaolin residue was carried out to obtain metakaolinite for the formation of the reaction mixture. Since the Si/Al ratio of metakaolinite was insufficient to achieve the objectives, silica gel was added to the reaction mixture, along with other reagents, sources of other necessary elements/constituents, such as compounds with compensating cations (Na⁺ and K⁺) and a structural directing agent (ethylenediamine). The methodology of the IZA (International Zeolite Association) was used for the synthesis of ferrierite, and to reduce the synthesis time, an aging step of the silica gel solution was added to make it more reactive. The hydrothermal process took place at a constant temperature of 180°C. The research investigates the influence of different process parameters, such as aging time and synthesis time of ferrierite, as well as the combined use of different compensating cations. The products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermal analysis. The results showed that ferrierite was effectively synthesized from 48 hours onwards. However, with the extension of the synthesis time, ferrierite with higher crystallinity was obtained. The use of different compensating cations also led to the formation of the ferrierite phase with the prolonged synthesis time. Furthermore, the research highlighted the importance of the aging step of the silica gel solution, which proved to be very effective for the synthesis of ferrierite zeolite.

Keywords: Metakaolin; Aging; Hydrothermal Treatment; Compensating Cations; Crystallinity

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas das zeólitas e o cátion de compensação (M+)	18
Figura 2: Unidade básica de construção (a); unidade de construção composta ou secundária (b); estrutura cristalina da zeólita faujasita – FAU (c)	19
Figura 3: Exemplos de unidades de construções secundárias (SBU)	20
Figura 4: Configuração dos anéis de membros de algumas zeólitas	21
Figura 5: Exemplos de seletividades de forma das zeólitas. Seletividade de reagente: quebra de hidrocarbonetos; Seletividade de produto: metilação do tolueno; Seletividade do estado de transição: desproporcionamento do m-xileno	23
Figura 6: Método de síntese hidrotérmico. Durante um determinado tempo e temperatura, acontece a cristalização da zeólita no reator. Em seguida o material é filtrado, obtendo-se o produto final	27
Figura 7: Agregação das primeiras partículas (1). Reordenamento estrutural do material (2). Formação do bulk (sol-gel) de agregados amorfos (3). O gel amorfo é consumido levando p crescimento do cristal (4)	29
Figura 8: Exemplo do agente direcionador de estrutura orgânico tetrahydroharman utilizado para direcionar a formação da zeólita do tipo LTA. Em (a) ocorre a organização espontânea da estrutura. Em (b) representa a nucleação após a utilização do agente estrutural orgânico	31
Figura 9: Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a 100°C com diferentes fontes de sílica (a-c) TEOS e (d-f) Ludox TM	34
Figura 10: Anéis que compõem a zeólita ferrierita	34
Figura 11: Estrutura da zeólita ferrierita vista ao longo da direção [001] (a). Estrutura (.cif) da célula unitária do material (b)	35
Figura 12: DRX da zeolita ferrierita sintetizada utilizando a rota de síntese da International Zeolite Association (IZA)	37
Figura 13: Fluxograma do procedimento experimental realizado	44
Figura 14: Difratoograma do material de partida utilizado no procedimento experimental, mostrando o resíduo de caulim (a) e metacaulim (b)	47
Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo do caulim (a) e do metacaulim (b)	48

Figura 16: Difratoogramas dos produtos da rota de síntese A, sintetizados a 180°C por 24 horas. Envelhecidos nos tempos de 24 horas (a), 12 horas (b) e 6 horas (c). Assim como da amostra sem envelhecimento (d).....	50
Figura 17: Comparação entre os produtos envelhecidos por 6 horas, sintetizados nos tempos de 144, 96, 72, 48 e 24 horas, representados por FER-180-144-E6 (a), FER-180-96-E6 (b) e FER-180-72-E6 (c), FER-180-48-E6 (d) e FER-180-24-E6 (e), respectivamente.....	51
Figura 18: Comparação entre os produtos envelhecidos por 6 horas com adição de K ⁺ na mistura reacional. O tempo de tratamento hidrotérmico foi variado entre 144, 96 e 24 horas, representados por FERK-180-144-E6 (a), FERK-180-96-E6 (b) e FERK-180-24-E6 (c), respectivamente.....	53
Figura 19: Microscopias eletrônica de varredura da amostra FER-180-24-E6 (a, b, c); FER-180-48-E6 (d, e, f), FER-180-72-E6 (g, h, i), FER-180-96-E6 (j, k, l) e FER-180-144-E6 (m, n, o).....	55
Figura 20: Microscopias eletrônica de varredura da amostra FERK-180-24-E6 (a, b, c); FERK-180-96-E6 (d, e, f) e FERK-180-144-E6 (g, h, i).....	57
Figura 21: Comparação de imagens em camadas EDS das amostras FER-180-24-E6 (a), FER-180-144-E6 (b) e FERK-180-144-E6 (c); com os respectivos espectros.....	58
Figura 22: Espectro infravermelho dos produtos sintetizados FER-180-24-E6, FER-180-96-E6, FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.....	60
Figura 23: TG e DSC das amostras FER-180-24-E6, FER-180-96-E6, FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas zeólitas com as dimensões dos poros e o número de membros.....	21
Tabela 2: Classificação de algumas zeólitas de acordo com a proporção Si/Al.....	22
Tabela 3: Condições de sínteses de diferentes zeólitas. Algumas podem ser obtidas sem o auxílio de direcionadores orgânicos.....	26
Tabela 4: Informações sobre os parâmetros utilizados nas rotas de sínteses A, B e C. Assim como, a metodologia IZA da síntese da FER utilizada como referência.....	45
Tabela 5: Composição química (% em massa) do resíduo de caulim.....	49
Tabela 6: Comparativo entre a perda de massa total das amostras FER-180-24-E6, FER-180-96-E6 e FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.....	63

LISTA DE SÍMBOLOS

IZA	<i>International Zeolite Association</i>
FER	Ferrierita
ANA	Analcima
FAU	Faujasita
MOR	Mordenita
TPA	Tetrapropilamonía
SAPO	Sílica-aluminafosfato
AIPO	Aluminafosfato
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamónio
PI	Piperidina
EN	Etilenodiamina
TEA	Trietanolamina
DMP	Dimetilpiridina
BBU	<i>Basic building units</i>
SBU	<i>Secondary building units</i>
MTK	Metacaulinita
VPT	Transporte em fase de vapor
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrónica de varredura
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
EPI	Equipamento de proteção individual
PF	Perda ao fogo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Zeólitas	18
2.2 Composição química	22
2.3 Propriedade das zeólitas	23
2.4 Síntese de zeólitas	25
2.5 Mecanismo de formação de zeólitas	28
2.6 Fatores que influenciam a síntese de zeólitas	29
2.6.1 Composição da mistura reacional.....	30
2.6.2 Direcionadores Estruturais.....	30
2.6.3 Temperatura e tempo de cristalização.....	32
2.6.4 Envelhecimento.....	33
2.7 Zeólita ferrierita (FER)	34
2.7.1 Síntese da zeólita ferrierita.....	36
2.8 Caulim	38
2.8.1 Metacaulim.....	39
2.9 Considerações gerais	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Materiais utilizados	41
3.2 Método experimental	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Caracterização do material de partida	47
4.2 Caracterização dos produtos de síntese	49
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos hidratados formados pela união de tetraédros de SiO_4 e AlO_4 (BRECK, 1974). Os átomos de Si e Al são centralizados e os de O situam-se nos vértices da estrutura, de forma que sejam orientados para a geração de poros e canais (YOLDI *et al.*, 2019). Consistem em um grupo de materiais bastante utilizado na indústria química devido a sua grande variedade de características únicas, dentre as quais destacam-se a capacidade de troca iônica, adsorção seletiva e desidratação reversível (JOHNSON; ARSHAD, 2014).

Devido ao fato das zeólitas apresentarem a capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros ao mesmo tempo que excluem moléculas incompatíveis, elas são incluídas no grupo de sólidos porosos denominados de peneiras moleculares. Por definição, a palavra zeólita, descreve os aluminossilicatos cristalinos. Contudo, a mesma está sendo empregada com um sentido mais amplo, englobando também estruturas análogas, cuja a composição apresenta outros elementos químicos (QUINTELA, 2011).

As zeólitas são encontradas naturalmente, geralmente por ocorrências hidrotermais ou pela modificação de vidros vulcânicos. Também podem ser sintetizadas por processos químicos. A formação natural do mineral tipicamente se apresenta através do preenchimento de fraturas ou poros de rochas vulcânicas, o que limita a formação de grandes depósitos. Também estão presentes como constituintes de rochas metamórficas e sedimentares (HAY; SHEPPARD, 2001).

As zeólitas também podem ser sintetizadas utilizando diferentes métodos, dos quais podem ser desenvolvidos no estado sólido ou líquido. A síntese utiliza SiO_2 e Al_2O_3 como reagentes químicos. Entretanto, é um processo oneroso devido ao custo de compra dos componentes e dos processos de fabricação. Por esse motivo, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos buscando fontes alternativas de silício e alumínio. Apesar desse alto custo, as zeólitas sintéticas apresentam a vantagem de ter a sua composição uniforme, sendo utilizadas em processos que requerem elevada pureza (MAGALHÃES *et al.*, 2022).

Diferentemente das sintéticas, as zeólitas naturais apresentam uma vasta gama de composição química e estruturas cristalinas, o que acaba por restringir a sua aplicação em processos mais homogêneos que visam garantir mais eficiência. Contudo, seu custo é mais baixo, sendo muito utilizadas na produção de alimentos para animais, tratamento de água,

controle de odores, adsorção de gases e na formulação de cimentos portland pozolânico (MINERAL COMMODITIES SUMMARIES, 2023).

De acordo com a *International Zeolite Association* (IZA), até o ano de 2023, existem atualmente 256 tipos de estruturas de zeólitas, categorizadas em 133 diferentes estruturas cristalinas. A associação também regulamenta a nomenclatura da estrutura das zeólitas, atribuindo uma sigla de três letras e as dividindo de acordo com o teor de Si/Al ou de fosfato. Seu conteúdo de dados é disponível de forma online e atualizado constantemente.

Dentre os diversos tipos de zeólitas existem algumas que apresentam um notável desempenho em catálises envolvendo hidrocarbonetos. Uma dessas estruturas microporosas é conhecida como zeólita ferrierita (FER), que é composta por uma estrutura porosa bidimensional, constituída por canais unidimensionais, de dimensões elípticas de $4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$ e $3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$, que se interseccionam perpendicularmente (WANG *et al.*, 2019). São excelentes como catalisador para isomerização, carbonilação e processos de quebras de moléculas (XU *et al.*, 2020).

A *International Zeolite Association* (IZA) apresenta uma coletânea de procedimentos de sínteses de várias zeólitas, dentre as quais, pode-se verificar a metodologia de síntese da ferrierita (MINTOVA, 2016). A ferrierita é um componente bastante utilizado no ramo industrial, por esse motivo vários estudos são desenvolvidos com o objetivo de melhorar a síntese desse tipo de zeólita, assim como melhorar o desempenho catalítico ou diminuir os custos da síntese. Nesse sentido, o resíduo de caulim apresenta-se como uma solução viável.

O caulim é uma rocha composta essencialmente pela caulinita, possui várias aplicações industriais e pode ser utilizado como fonte de alumínio e silício para sínteses de zeólitas (BRECK, 1974). O beneficiamento de caulim gera uma considerável quantidade de resíduos que acaba sendo depositado em barragens de rejeitos a céu aberto, podendo trazer várias alterações e consequências ambientais (ANDRADES *et al.*, 2020).

A síntese da zeólita ferrierita (FER) pode ser considerada desafiadora pelo fato da mesma apresentar uma topologia complexa. Dessa forma, o presente trabalho visa a produção dessa zeólita por meio de uma abordagem, até então, pouco explorada pela literatura atual, utilizando o resíduo de caulim da região Amazônica como fonte de silício e alumínio. A metodologia de síntese da ferrierita utilizada é estabelecida pela IZA. Entretanto, além de se utilizar o resíduo de caulim como fonte de Al e uma das fontes de Si, como forma de reduzir o tempo de síntese, é proposto o acréscimo de uma etapa de envelhecimento da solução de sílica gel. No estudo será avaliado a influência de parâmetros importantes do processo de síntese, como o tempo de envelhecimento e de síntese da ferrierita, além da utilização de diferentes

cátions compensadores. Em paralelo, almeja-se desencadear benefícios de cunho ambiental e econômico, por meio da minimização do resíduo armazenado em lagoas de sedimentação e pela conversão de um material desprovido de valor comercial em um produto de aplicação mais nobre.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar a zeólita ferrierita (FER) utilizando como fonte de alumínio e silício, o resíduo caulínico da região amazônica. Além disso, verificar a influência de parâmetros utilizados na síntese, como o envelhecimento da sílica, tempo de síntese e cátions de compensação.

1.1.2 Objetivos específicos

- Apresentar uma rota alternativa para a síntese da zeólita ferrierita pelo método hidrotérmico, a partir do resíduo de caulim;
- Verificar o efeito do envelhecimento da solução de sílica na formação da zeólita;
- Verificar a influência do tempo de síntese hidrotérmica na formação da zeólita ferrierita;
- Analisar o efeito da modificação da composição da mistura reacional por meio da variação dos reagentes utilizados;

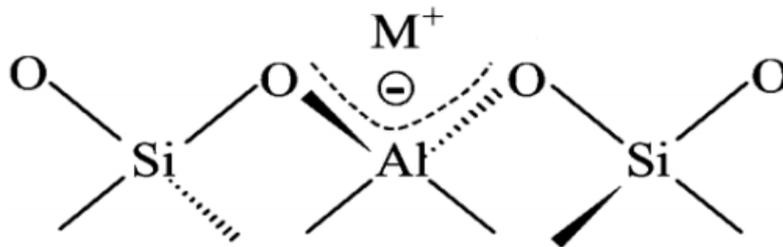
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentado a fundamentação teórica que se utilizou como base para a formulação do presente trabalho.

2.1 Zeólitas

As zeólitas fazem parte do grupo de aluminossilicato que são formadas pela união de unidades primárias tetraédricas TO_4 , em que T pode representar átomos de alumínio (Al) e/ou de silício (Si) (Li *et al.*, 2017). Os íons de Si^{+4} ou Al^{+3} estão localizados no centro dos tetraedros e os átomos de oxigênio localizados nos vértices, conectando dessa forma as unidades vizinhas. A Figura 1, apresenta de forma ilustrativa a configuração básica dos íons, em que a diferença de valência entre o silício e alumínio são balanceadas por cátions de compensação, os quais geralmente são elementos da família dos metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos (MAGALHÃES *et al.*, 2022).

Figura 1: Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas das zeólitas e o cátion de compensação (M^+).



Fonte: Vicente (2015).

A estrutura básica das zeólitas podem ser definidas de maneira genérica pela Equação 1, sendo M representado pelo cátion de compensação da carga negativa gerada pelo alumínio, podendo ser: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. (MGBEMERE *et al.*, 2017).

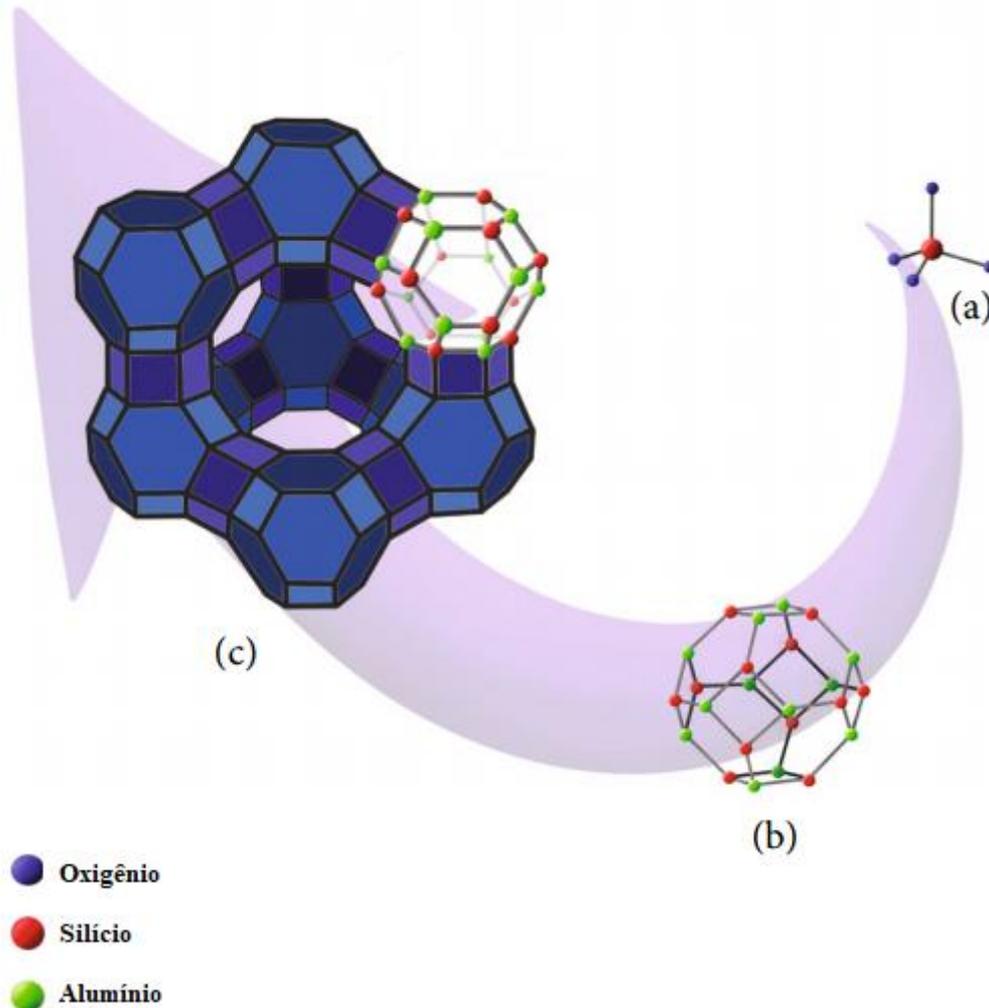
$$M_{a/b}[(AlO_2)_a \cdot (SiO_2)_y] \cdot cH_2O \quad (1)$$

Em que b é a valência do cátion, a e y representa o número total de tetraedros na célula unitária e c é o número de moléculas de água.

A Figura 2, apresenta unidades básicas primarias de tetraedros (a), que se unem de maneira a formar unidades secundárias (b). No exemplo, um poliedro é formado com anéis de

quatro e seis membros (refere-se as ligações de átomos T que formam os anéis dentro da estrutura cristalina da zeólita) e é a base para a formação da zeólita faujasita (c).

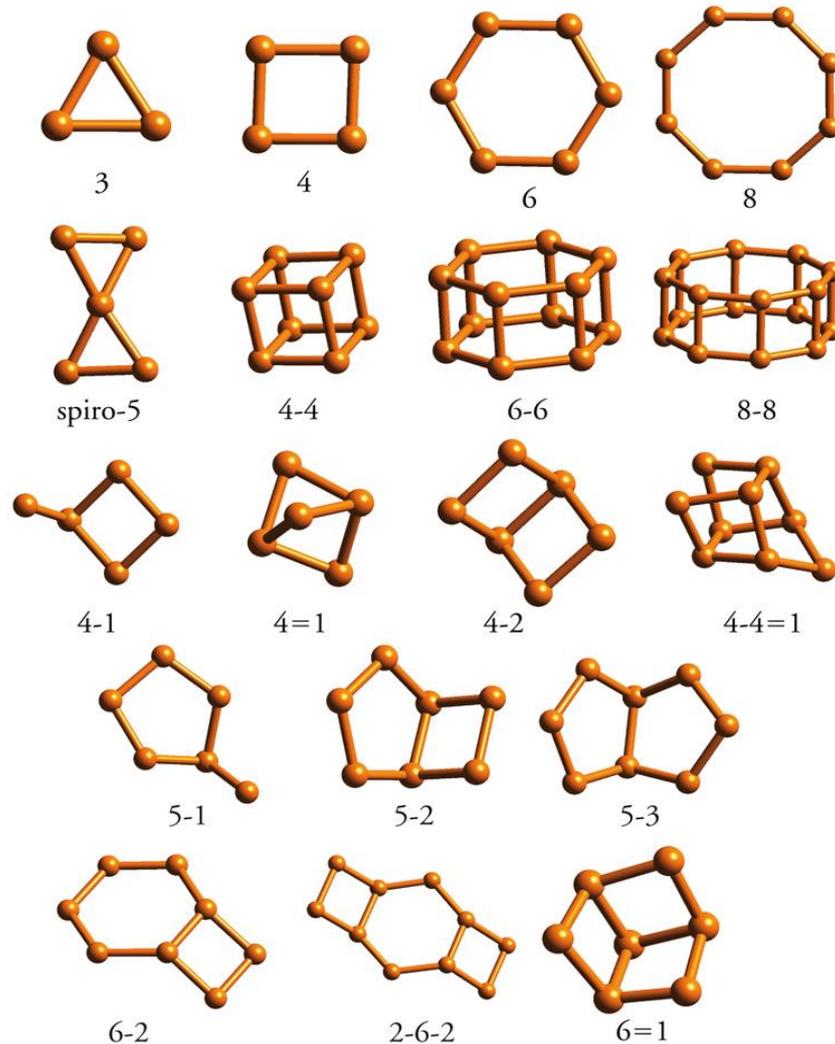
Figura 2: Unidade básica de construção (a); unidade de construção composta ou secundária (b); estrutura cristalina da zeólita faujasita – FAU (c).



Fonte: Adaptado de Magalhães *et al.* (2022).

As unidades primárias das zeólitas (tetraedros), também são conhecidas como unidades básicas de construção ou BBU (do inglês *basic building units*). Diferentes formas e combinações de tetraedros se originam das chamadas unidades de construção secundárias SBU (*secondary building units*) (MORRIS, 2005). A forma dessas estruturas pode variar desde de um simples anel triangular até estruturas de com anéis duplos de oito membros. A Figura 3, apresenta alguns exemplos de unidades de construção secundária, onde nos vértices temos T (que pode ser Al ou Si) e cada aresta representa uma ligação T-O-T.

Figura 3: Exemplos de unidades de construções secundárias (SBU).



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2023).

As unidades secundárias, por sua vez, podem se conectar de várias formas no espaço, o que permite a construção de estruturas mais complexas, como cadeias simples e duplas, ou malhas bidimensionais e poliedros. Originando dessa forma, os poros, canais e cavidades característicos das zeólitas (RAHMAN *et al.*, 2022).

Assim as zeólitas apresentam “estruturas microporosas com alta área específica que permite a transferência de materiais no seu espaço intracristalino. Este espaço pode conter, além de cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos” (VICENTE, 2015, p.6).

Os poros das zeólitas apresentam dimensões constantes, variando entre 4 a 13 Å, de formatos aproximadamente circular ou elíptico, e o tamanho depende do número de átomos T (Al ou Si). Em muitas zeólitas são encontrados, normalmente, 8, 10 ou 12 membros que são relacionados a poros pequenos, médios e grandes, respectivamente. Zeólitas formadas por

anéis de 8 membros apresentam poros de diâmetro relativamente pequeno de 3 a 4,5 Å, capaz de adsorver pequenas moléculas como água, gases diatômicos e amônia. As estruturas de 10 membros têm poros médios entre 4,5 a 6 Å, que permitem a presença de pequenos aromáticos e alcanos ramificados. Já as zeólitas de 12 membros, são de poros grandes, com dimensões acima de 6 Å, que permitem a difusão de moléculas mais volumosas (QUINTELA, 2011; ZARRINTAJ *et al.*, 2020). Na Tabela 1 é possível verificar as dimensões dos poros e número de membros de diferentes tipos de zeólitas. A Figura 4, mostra a configuração dos anéis de membros dessas zeólitas.

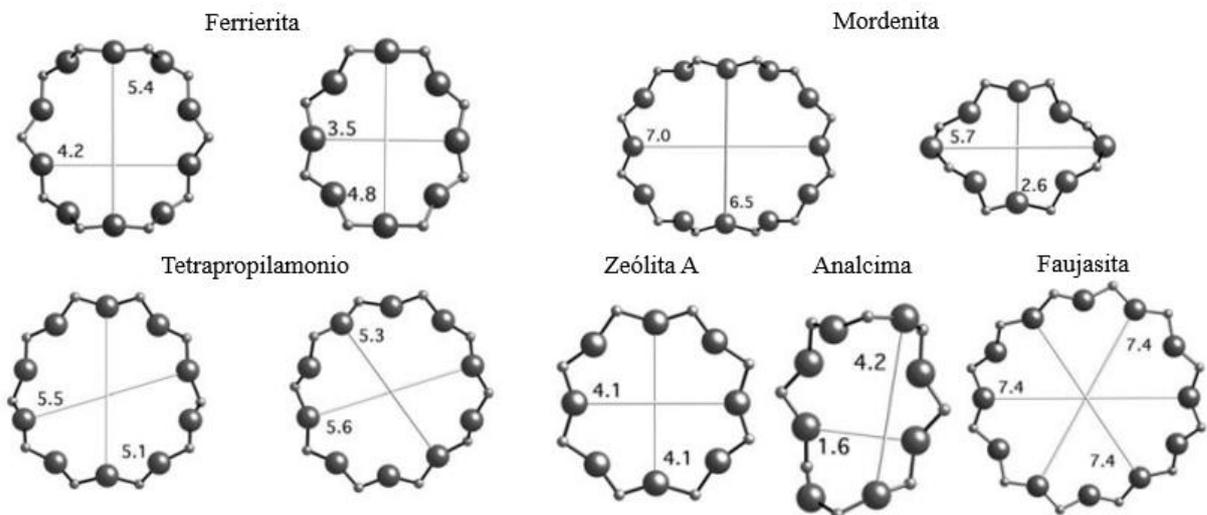
Tabela 1: Algumas zeólitas com as dimensões dos poros e o número de membros.

Zeólita	Diâmetro (Å)^a	Membros
A	4,1	8
Analcima	4,2 x 1,6	8
Ferrierita	3,5 x 4,8	8
	4,2 x 5,4	10
Tetrapropilamônio	5,1 x 5,5	10
	5,3 x 5,6	10
Mordenita	2,6 x 5,7	8
	6,5 x 7,0	12
Faujasita	7,4	12

^a Duas dimensões refere-se a aberturas não circulares.

Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2023).

Figura 4: Configuração dos anéis de membros de algumas zeólitas.



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2023).

2.2 Composição química

A composição química das zeólitas varia de acordo com o tipo de estrutura. Este fator é determinante para alterar diversas propriedades do material, mas não é o único. A relação entre os átomos de silício e alumínio, também apresenta um significativo efeito nas características das zeólitas (ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

As zeólitas podem ser classificadas em função da razão entre silício e alumínio (Si/Al) como sendo de alta sílica ($\text{Si/Al} > 5$), de sílica intermediária ($2 < \text{Si/Al} \leq 5$) e de baixa sílica ($\text{Si/Al} \leq 2$). As zeólitas de sílica intermediária e baixa apresentam bons campos eletrostáticos e são muito utilizadas na adsorção de moléculas polares. Zeólitas de alta sílica são características pela sua hidrofobicidade, sendo utilizadas para a remoção de micropoluentes efluentes da água (RAHMAN *et al.*, 2022). A Tabela 2, mostra algumas zeólitas classificadas de acordo com a razão de Si/Al, nota-se que se pode obter a mesma estrutura zeolítica com diferentes proporções de sílica e alumina, até mesmo com diferentes elementos químicos.

Tabela 2: Classificação de algumas zeólitas de acordo com a proporção Si/Al.

Baixa Sílica ($\text{Si/Al} \leq 2$)		Sílica Intermediária ($2 < \text{Si/Al} \leq 5$)		Alta Sílica ($\text{Si/Al} > 5$)		Outros Elementos	
Sigla	Nome	Sigla	Nome	Sigla	Nome	Sigla	Nome
ANA	Analcima	BHP	Linde Q	BEA	Zeolita β	AEI	AIPO4-18
BIK	Bikitaita	FAU	Faujasita Y	FER	Ferrierita	AEL	AIPO4-11
CAN	Cancrinita	FER	Ferrierita	MEL	ZSM-11	AFN	AIPO4-14
EDI	Edingtonita	LTL	Linde L	MFI	ZSM-5	AFR	SAPO-40
FAU	Faujasita X	MAS	Mazzita	MFS	ZSM-57	AFX	SAPO-56
FRA	Franzinita	MEI	ZSM-18	MSO	MCM-61	CAN	Tiptopita
LTA	Linde A	MER	Merlinoita	MTF	MCM-35	CHA	SAPO-47
PHI	Phillipsita	MOR	Mordenita	MTT	ZSM-23	FAU	SAPO-37
SOD	Sodalita	OFF	Offretita	MWW	MCM-22	OSI	UiO-6
THO	Thomsonita	STI	Stilbita	ZSM	ZSM-48	SAV	Mg-STA-7

Fonte: Adaptado de Kianfar (2020).

A quantidade de alumínio na estrutura zeolítica apresenta influência em algumas propriedades, tais como densidade de carga negativa na rede, capacidade de troca iônica, densidade e força dos sítios ácidos, estabilidade térmica e dimensões da célula unitária.

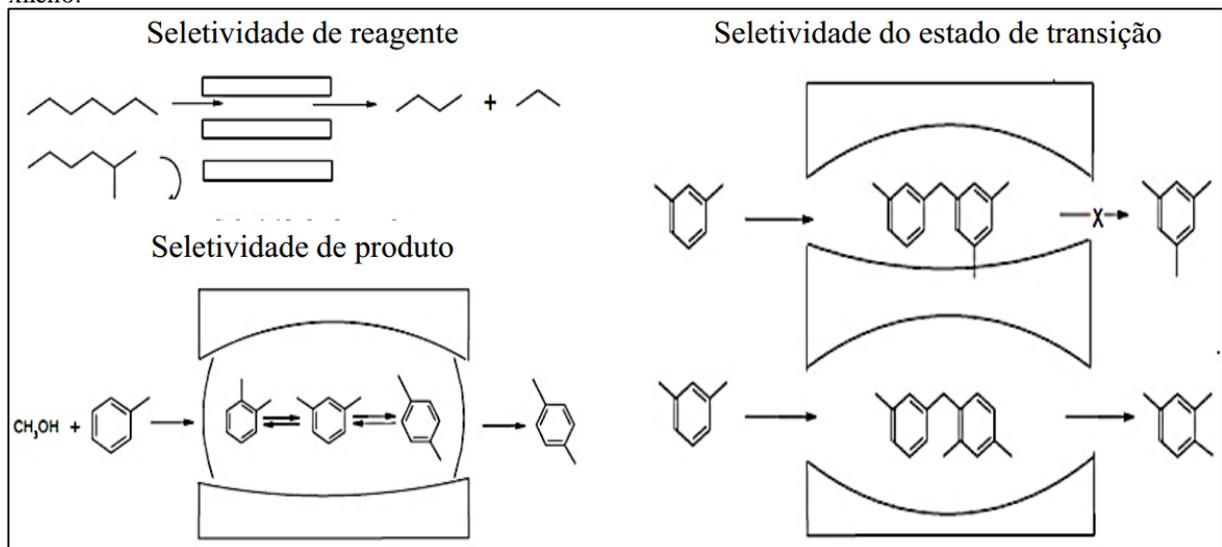
Muitos outros elementos estão sendo incorporados nas estruturas zeólíticas, como por exemplo, o átomo de fósforo (P), formando as chamadas sílica-aluminafosfatos (SAPOs) e aluminofosfatos (AIPOs) (KIANFAR, 2020).

2.3 Propriedades das zeólitas

As zeólitas apresentam algumas propriedades físico-químicas e estruturais que lhes confere uma grande gama de aplicações, sendo uma das principais, o uso do material em processos de catálises. Tal processo ocorre devido o conjunto de outras propriedades intrínsecas das zeólitas, como a seletividade de forma, capacidade de troca iônica, acidez, alta superfície e estabilidade estrutural. Pode ser categorizado em: Reações Inorgânicas, reações orgânicas e conversão de hidrocarbonetos (KIANFAR, 2020).

A seletividade de forma é uma propriedade baseada na diferença de forma que os reagentes, produtos ou moléculas intermediárias apresentam em relação ao tamanho dos poros das zeólitas. Apenas moléculas com dimensões inferiores ao tamanho dos poros podem entrar e reagir no interior das zeólitas (KIANFAR, 2020). A Figura 5, exibe três tipos de seletividade de forma.

Figura 5: Exemplos de seletividades de forma das zeólitas. Seletividade de reagente: quebra de hidrocarbonetos; Seletividade de produto: metilação do tolueno; Seletividade do estado de transição: desproporcionamento do m-xileno.



Fonte: Adaptado de Kianfar (2020).

A seletividade de reagente, ocorre devido a limitação de reagentes ao interior dos poros, a zeólita permite que apenas moléculas reagentes de certo tamanho e forma entrem em seus poros, enquanto outras moléculas são excluídas. Esta seletividade é baseada na

compatibilidade do tamanho dos reagentes com os poros da zeólita. A seletividade de produto é a limitação da difusão de produtos para o exterior da rede cristalina, são propriedades das zeólitas que permiti apenas certos produtos, com base em seu tamanho e forma, saiam dos poros após a reação, os produtos volumosos ficam retidos dentro dos poros. Já a seletividade de estado de transição, depende do espaço disponível nos poros da zeólita, é a restrição de determinados estados. Isso significa que a geometria do poro da zeólita estabiliza o estado de transição de certas reações mais do que outras, direcionando a reação para um caminho específico (KIANFAR, 2020).

A capacidade de troca iônica surge devido a mobilidade dos cátions de compensação, que são gerados por conta da carga negativa do alumínio. Esses íons podem ser substituídos por outros íons, de acordo com condições adequadas, para produzir estruturas mais estáveis. Diferentes tipos de cátions podem ser utilizados para neutralizar a carga negativa. Geralmente é utilizado sódio como o íon de equilíbrio, contudo, outros íons podem facilmente substituir o sódio (Na^+), por exemplo o Mg^{2+} (MGBEMERE *et al*, 2017). Essa propriedade depende de alguns fatores como: o pH, razão Si/Al, tempo de contenção, força iônica, competitividade iônica e a configuração da estrutura zeolítica (SZEREMENT *et al.*, 2021).

A acidez é uma propriedade fundamental para as zeólitas serem utilizadas como catalisadores. Ocorrem pela presença de sítios de Lewis, que é toda espécie química capaz de receber um par de elétrons (Ácido) ou doar um par de elétrons (Base); e sítios de Brønsted, que argumenta sobre as reações ácidas e básicas envolvem a transferência de um próton (H^+). Os sítios ácidos de Brønsted surgem quando as cargas negativas da estrutura cristalina são neutralizadas por íons H^+ . Quando as zeólitas sofrem tratamentos térmico severos, os sítios de Brønsted sofrem processo de desidroxilação, dando origem a sítios ácidos de Lewis (KIANFAR, 2020).

A natureza básica das zeólitas pode ser definida como a alteração da carga negativa ou pela introdução de componentes básicos em sua estrutura. Os sítios básicos estão associados a átomos de oxigênios estruturais localizados próximos aos cátions compensadores de cargas. Os átomos de alumínio estrutural não somente estão relacionados a distribuição de carga, mas também ao número de sítios básicos, uma vez que, essa quantidade é igual ao número de átomos de alumínio na estrutura (VICENTE, 2015).

A propriedade de adsorção das zeólitas acontece quando compostos químicos de um fluido se aderem na superfície sólida do material zeolítico. Nesse caso, a zeólita é o adsorvente e as moléculas aderentes de gás ou líquido são os adsorbatos. Esse mecanismo depende de fatores como o tamanho dos poros e propriedades físico-químicas das zeólitas. A

proporção de Si/Al apresenta influência significativa na capacidade de adsorção. Zeólitas de baixa sílica ($\text{Si/Al} \leq 2$) possuem elevada troca iônica e podem ser utilizadas como adsorventes de amônia e metais pesados. Zeólitas de alta sílica ($\text{Si/Al} > 5$) são utilizadas constantemente como adsorventes de micropoluentes orgânicos (MGBMERE *et al.*, 2017; SZEREMENT *et al.*, 2021).

As zeólitas apresentam uma alta estabilidade térmica que lhes permitem serem utilizadas em aplicações que requerem altas temperaturas. Essa estabilidade acontece através do aquecimento além do ponto de desidratação e não afeta de maneira significativa o grau de ordem estrutural do material. Dependendo da composição química das zeólitas, existe uma grande faixa de temperatura na qual elas são estáveis termicamente. Zeólitas de baixo teor de silício apresentam estabilidade até em torno de 700°C , enquanto as de alta sílica, as temperaturas podem chegar até 1300°C (CASTRO *et al.*, 2019).

2.4 Síntese de zeólitas

A síntese de zeólitas pode ser classificada em dois grupos, de acordo com o estado das reações: reações que ocorrem no estado sólido e reações que ocorrem no estado líquido. As do estado sólido acontecem, geralmente, em temperaturas acima dos 300°C , pois nessas temperaturas é possível superar as dificuldades de transporte de reagentes. No líquido, as reações acontecem na presença de solvente, o que facilita o transporte de moléculas se comparado ao estado sólido. As sínteses de zeólitas na fase líquida pode acontecer em temperaturas muito inferiores a 300°C (MGBMERE *et al.*, 2017).

Existem vários métodos de sínteses de zeólitas descritos nas pesquisas científicas, cada um com suas especificidades e aplicações. Nesta secção será apresentado os principais métodos de síntese no estado líquido, contudo, o foco principal será no método de síntese hidrotérmico de zeólitas por ser a rota selecionada para o desenvolvimento do presente trabalho. A Tabela 3, apresenta métodos de sínteses para a obtenção de diferentes estruturas. As condições experimentais descritas refletem a opção na qual se obteve os melhores resultados. O direcionador estrutural, na sua maioria, compostos orgânicos, quando utilizados, auxiliam na formação da estrutura cristalina da zeólita.

Tabela 3: Condições de sínteses de diferentes zeólitas. Algumas podem ser obtidas sem o auxílio de direcionadores orgânicos.

Método de Síntese	Zeólita	Condições Experimental^b	Direcionador Estrutural	Referência
Hidrotérmica	FER	Temperatura: 150°C Tempo: 72h	Piperidina C ₅ H ₁₁ N	WANG <i>et al.</i> , 2019.
Hidrotérmica	ANA	Temperatura: 200°C Tempo: 24h	Trietanolamina C ₆ H ₁₅ NO ₃	MINTOVA, 2016.
Hidrotérmica	LTA e SOD	Temperatura: 110°C Tempo: 24h	Sem direcionador Orgânico	ANDRADES <i>et al.</i> , 2020.
Solvotérmica	SOD	Temperatura: 200°C Tempo: 24h	Sem direcionador Orgânico	ZHAI et al, 2019.
Solvotérmica	FAU	Temperatura: 150°C Tempo: 12h	Pirrolidina C ₄ H ₉ N	WEI <i>et al.</i> , 2023.
Ionotérmica	SAPO e LTA	Temperatura: 180°C Tempo: 10h	1-Etil-3Metil- Brometo de Metilimidazólio	LIN <i>et al.</i> , 2019.
Ionotérmica	AIPO- 34	Temperatura: 160°C Tempo: 12h	Composto Iônico	ZHOU <i>et al.</i> , 2021.

^b Melhor condição, das várias utilizadas, na qual se obteve a zeólita em questão

Fonte: Autoria própria.

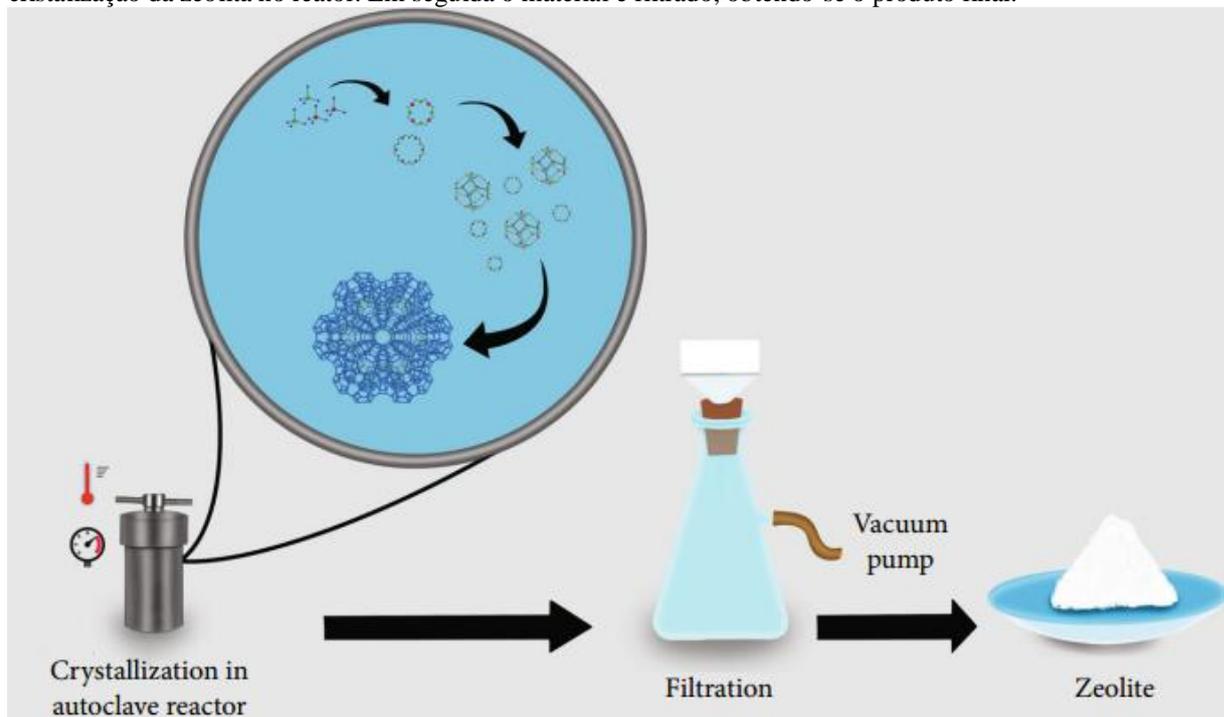
O método de síntese hidrotérmica de zeólitas é um dos métodos mais utilizados para obter as diferentes estruturas zeolíticas. Ele consiste em uma combinação de temperatura, pressão e tempo de reação de uma mistura aquosa de componentes dentro de um sistema fechado. A mistura reacional é composta por uma fonte de alumínio e silício (geralmente em forma de pó ou pérolas) em uma solução alcalina, usualmente de NaOH ou KOH (SZEREMENT *et al.*, 2021; RAHMAN *et al.*, 2022).

A Figura 6, descreve etapas de um processo de síntese hidrotérmica. A reação acontece durante um determinado tempo em um reator autoclave a temperaturas que variam de 80 a 300°C e pressões autógenas (muitas vezes, até 15 bar). Outros agentes envolvidos no processo são cátions metálicos e direcionadores estruturais. A temperatura, o tempo e os demais agentes envolvidos são cruciais para a síntese, pois controlam os diferentes tipos de

zeólitas que podem ser obtidas (MAGALHÃES *et al.*, 2022). Observando a Tabela 3, pode-se verificar a influência do tempo e da temperatura na obtenção das zeólitas.

O processo altera significativamente as propriedades físico-químicas dos reagentes e é composto pelas seguintes etapas: Dissolução dos reagentes utilizados como fontes de alumínio e silício na solução alcalina, condensação das unidades de aluminosilicatos, nucleação das zeólitas e crescimento dos cristais zeolíticos (SZEREMENT *et al.*, 2021).

Figura 6: Método de síntese hidrotérmico. Durante um determinado tempo e temperatura, acontece a cristalização da zeólita no reator. Em seguida o material é filtrado, obtendo-se o produto final.



Fonte: Magalhães *et al.* (2022)

Após o término do tratamento hidrotérmico, faz-se necessário lavar e filtrar o produto obtido, devido à alta alcalinidade, na qual a mistura reacional se encontra. Em seguida é realizado a secagem, para se obter a zeólita sólida (MAIA *et al.*, 2019).

O método solvotérmico consiste em utilizar um solvente orgânico ou uma mistura de solvente orgânico e água para a síntese da zeólita. Baseado nesta descrição, o método de síntese hidrotérmica, também pode ser considerado como parte de uma síntese solvotérmica, já que utiliza água como solvente. Contudo, existem outros solventes mais comumente utilizados neste processo, tais como álcoois, hidrocarbonetos, piridina, etc. Esses solventes podem variar de apolares hidrofóbicos até polares hidrofílicos. Geralmente, é uma rota de síntese mais lenta, se comparada à síntese hidrotérmica (MGBMERE *et al.*, 2017; ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

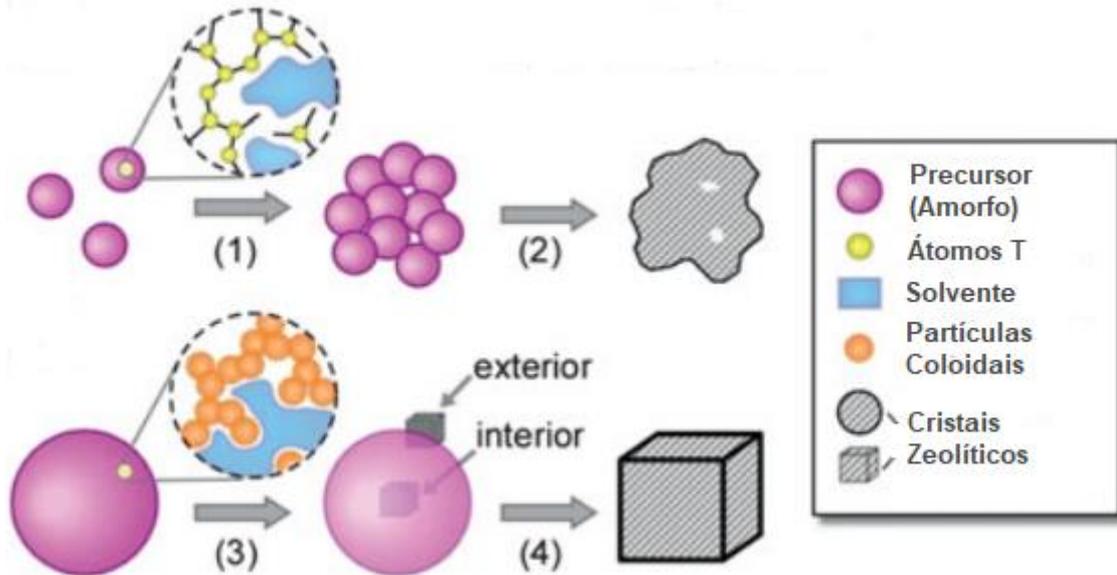
Já a síntese ionotérmica ou termo iônica é uma categoria especial do método solvotérmico que utiliza componentes iônicos e misturas eutéicas como solventes. Os solventes utilizados nesta síntese são chamados de líquidos iônicos e a sua natureza iônica altera as propriedades dos componentes (ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

2.5 Mecanismos de formação de zeólitas

A nucleação e cristalização de zeólitas é um processo complexo, pois existem diferentes abordagens sobre a forma como acontece o mecanismo de formação. De acordo com a teoria clássica, a nucleação ocorre com a montagem dos átomos formando *clusters* estáveis que atuarão como núcleos para o crescimento dos cristais. A teoria não clássica, aborda a nucleação acontecendo com a união de *nano-clusters* de pré-nucleação como o precursor das unidades básicas de construção (ŞAHIN; KARABAKAN, 2020).

A Figura 7, apresenta as etapas que envolvem a nucleação das zeólitas, inicialmente, envolve a agregação de partículas primárias, compostas por alumínio-silício e solvente, ocasionando um reordenamento estrutural no material. Durante o processo, os núcleos se formam e mantêm o tamanho e formas dos agregados. Na segunda etapa os agregados amorfo são formados (sol-gel), essas partículas servem de locais de nucleação heterogênea. O gel contém solvente e aluminossilicatos, que por sua vez, servem como nutrientes para o crescimento da zeólita. Durante a cristalização, o gel amorfo é consumido, muitas vezes levando o cristal a ter o tamanho da partícula do gel inicial (DE YOREL, 2020).

Figura 7: Agregação das primeiras partículas (1). Reordenamento estrutural do material (2). Formação do bulk (sol-gel) de agregados amorfos (3). O gel amorfo é consumido levando para o crescimento do cristal (4).



Fonte: Adaptado de Rimmer; Tsapatsis (2016).

As composições iniciais da mistura reacional, ou seja, a fonte dos componentes, proporções molares, solventes, compostos orgânicos, aditivos e uso de sementes são de grande importância na etapa de formação. As variações nesses parâmetros podem ocasionar alterações nas fases de nucleação, como por exemplo, mudanças na fase preliminar amorfa (VICENTE, 2015).

Além disso, é possível que esta mistura reacional contenha: aluminossilicatos amorfos precipitados (sílica e alumina precipitada a partir das matérias primas que foram desestabilizadas pela alteração do pH) ou reagentes inalterados. Devido ao equilíbrio das reações, essa mistura reacional sofre alterações, podendo formar uma fase amorfa secundária, que com o aumento da temperatura, devido ao tratamento térmico, essa fase amorfa forma um outro produto cristalino (VICENTE, 2015).

2.6 Fatores que influenciam a síntese de zeólitas

As pesquisas científicas apresentam vários fatores que influenciam as sínteses de zeólitas, desde a fonte de origem da matéria prima, até os diferentes métodos de síntese existentes. Este trabalho irá abordar de forma clara e resumida, os principais fatores que influenciam a síntese do material de acordo com a metodologia utilizada, ou seja, referente ao método de síntese hidrotérmico.

2.6.1 Composição da mistura reacional

As fontes de silício e alumínio utilizadas como precursor para a síntese das zeólitas têm grande influência na formação da zeólita. Dependendo da quantidade de Si e Al que se é utilizado na mistura reacional, ocorre a preferência para a nucleação de uma estrutura específica de zeólita ao invés de outra. Assim, caso haja uma carência de algum desses átomos, é necessário acrescentar fontes adicionais dos mesmos. Por exemplo, quando se utiliza o caulim, constituído principalmente por caulinita (relação Si/Al=1), como fonte de Si e Al na síntese da zeólita A (relação Si/Al=1) não é necessária outra fonte de Si. Outro fator importante é relacionado a presença de cátions inorgânicos no material, dependendo de qual átomo estiver presente na mistura reacional, pode causar alterações no produto final. Por exemplo, as estruturas FAU, ANA e MOR são geralmente obtidas com o íon Na^+ , enquanto a LTL e FER são produzidas com o íon K^+ (QUINTELA, 2011; GONÇALVES; MAIA, 2018).

A fonte de silício tem impacto no tamanho do cristal e distribuição granulométrica, ou seja, altera a morfologia da zeólita sintetizada. A fonte de alumínio tem impacto direto na formação cristalográfica da zeólita. A razão de Si/Al possui influência não somente na composição química e propriedades das zeólitas, mas também altera a estrutura do material (ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

A alcalinidade é determinada pela razão OH^-/Si ou $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Valores elevados de alcalinidade aumentam a solubilidade das fontes de silício e alumínio, diminuindo o grau de polimerização dos ânions de silicato e acelerando a polimerização dos polisilicatos e aluminatos. Assim, nessas condições, a nucleação e cristalização acontece de forma mais rápida. Contudo, uma alta alcalinidade diminui o tamanho das partículas da zeólita (ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

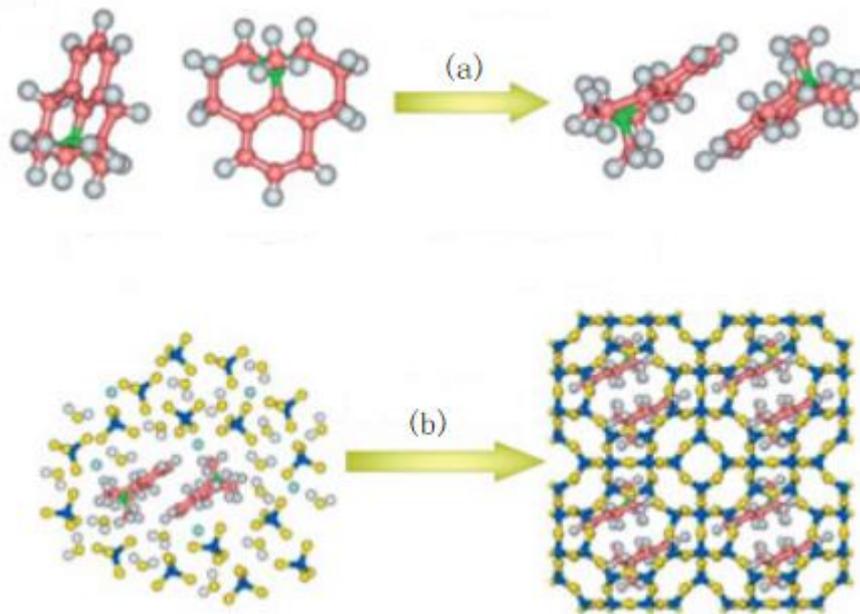
O teor de água é outro fator que apresenta influência na composição da mistura reacional, pois ela modifica a concentração dos reagentes, logo alterando as etapas de nucleação e cristalização. Pelo seu papel de ser solvente, a água favorece a diluição da mistura reacional, ocasionando uma etapa de crescimento dos cristais maior que a etapa de nucleação (QUINTELA, 2011).

2.6.2 Direcionadores Estruturais

Os direcionadores estruturais são utilizados como forma de favorecer a formação de uma determinada estrutura cristalina. Trata-se de moléculas orgânicas como anions e cátions

quaternários de amônio que aumentam o teor de Si/Al, reduzem a temperatura e o tempo de cristalização. A utilização de diferentes direcionadores orgânicos afeta a zeólita que se deseja obter como produto final, por consequência, muda as propriedades da zeólita, influenciando principalmente no seu desempenho catalítico (XU *et al.*, 2020). A Figura 8, apresenta uma representação esquemática da influência do uso de direcionadores estruturais na síntese dos materiais.

Figura 8: Exemplo do agente direcionador de estrutura orgânico *tetrahydroharman* utilizado para direcionar a formação da zeólita do tipo LTA. Em (a) ocorre a organização espontânea da estrutura. Em (b) representa a nucleação após a utilização do agente estrutural orgânico.



Fonte: Adaptado de Rimmer; Tsapatsis (2016).

A Tabela 3, mostra a utilização de diferentes direcionadores estruturais utilizados para sintetizar zeólitas. Nota-se que um mesmo direcionador orgânico pode ser utilizado para favorecer a síntese de diferentes estruturas zeolíticas. Assim sendo, a diferença para se obter diferentes zeólitas para esses casos está na composição da mistura reacional e no processo de síntese.

Tais compostos orgânicos foram teoricamente ou experimentalmente utilizados para a síntese reacional de zeólitas, permitindo assim a nucleação de diferentes estruturas, possibilitando que a morfologia seja controlável e ainda controlando a distribuição de alumínio no material (WU *et al.*, 2022). Xu *et al.* (2020), sintetizou a zeólita ferrierita de morfologia manométrica (8 nm) utilizando N-dietil cis-2,6-dimetilpiridina (DMP). Muraoka *et al.* (2018), desenvolveram zeólitas com a distribuição de alumínio controlada em diferentes posições estruturais dos materiais, a partir do uso de diferentes direcionadores estruturais.

Existem pesquisas que apresentam síntese de zeólitas sem o uso de direcionadores estruturais orgânicos. Contudo, esses materiais têm a sua cristalinidade afetada, pelo fato que os direcionadores contribuem para a cristalização de uma determinada estrutura (RODRIGUES, 2021). Por exemplo, a síntese da zeólita FER de elevada ordem estrutural foi obtida utilizando pirrolidina (QUING *et al.*, 1995) e etilenodiamina (KUPERMAN, 1993).

2.6.3 Temperatura e tempo de cristalização

A temperatura e tempo de cristalização tem grande impacto na formação da estrutura da zeólita, são fatores que estão correlacionados de maneira que com a elevação da temperatura, reduz-se o tempo necessário para a obtenção do produto final. Maiores taxas de nucleação e de crescimento de cristais são possíveis com temperaturas elevadas. Geralmente, a cristalinidade da zeólita aumenta com o tempo (ZARRINTAJ *et al.*, 2020).

O tamanho dos cristais das zeólitas apresenta influência nas suas propriedades catalíticas. Os tradicionais métodos de controle das dimensões dos cristais envolvem ajustes nas etapas da síntese do material, como na mistura reacional e no tempo e temperatura (WANG *et al.*, 2019).

Rodrigues (2021), acrescenta que a maioria das zeólitas são sintetizadas a partir de soluções aquosas saturadas de uma composição própria, em uma faixa de temperatura que varia entre 25 a 300°C, e em variados intervalos de tempos que, normalmente, são em função do tipo de zeólita que se deseja obter e/ou são por verificações experimentais do processo de síntese. Zeólitas que possuem uma estrutura com cavidades e canais maiores se formam preferencialmente a baixas temperaturas. Em relação ao tempo de cristalização, pode-se dizer que quanto maior o tempo mais densas as estruturas formadas.

A zeólita FER foi sintetizada pela primeira vez por Barrer e Marshall (1964) por meio do tratamento hidrotérmico. Na produção, os autores usaram estrôncio como cátion inorgânico e uma temperatura de 340°C por um tempo de reação de 240 horas (10 dias). Entretanto, pesquisas mais atuais, como por exemplo Wang *et al.* (2019) e Rodrigues (2021) conseguiram sintetizar o material reduzindo temperatura e tempo.

Liu *et al.* (2019), verificaram a síntese de algumas importantes zeólitas que foram obtidas com uma redução significativa no tempo de síntese, o que foi definida como “síntese ultra-rápida de zeólitas”. Nesse método, um reator tubular é inserido na mistura reacional, que por sua vez, não é submetida a um reator autoclave. Além do procedimento descrito, foram apontados os seguintes fatores que contribuem para que a síntese de zeólitas aconteça de

maneira veloz; o envelhecimento da mistura reacional, o uso de sementes de cristalização, altas temperatura e velocidade de aquecimento.

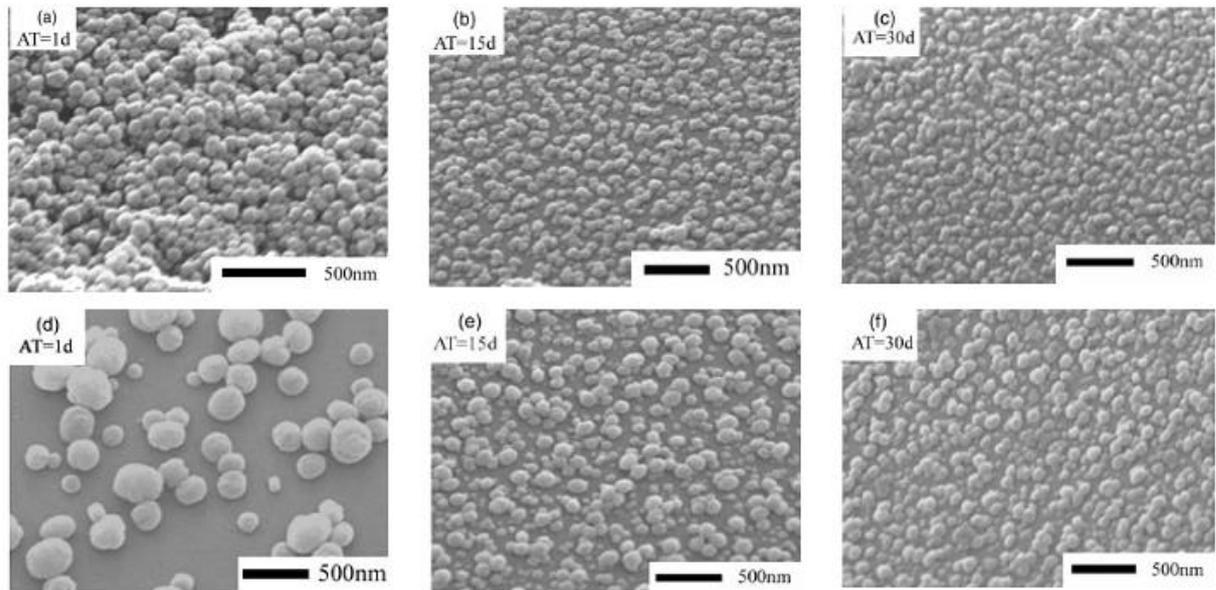
2.6.4 Envelhecimento

O envelhecimento consiste em um processo dinâmico em que uma solução é submetida a agitação durante um determinado tempo, normalmente, em temperatura ambiente. Um de seus objetivos é a dissolução das espécies envolvidas, contribuindo para as posteriores etapas de cristalização.

No caso da síntese de zeólitas, o envelhecimento da solução antecede a etapa da cristalização da mistura reacional. Pode ser realizado em baixas ou elevadas temperaturas, garantindo o controle do tamanho dos cristais e a pureza da fase desejada (MAIA *et al*, 2019). Esse processo influencia na nucleação e cristalização do material, de maneira a aumentar a taxa de nucleação e reduzir o tempo de síntese, reduzindo o tamanho e aumentando a quantidade de cristais (JIHONG, 2007).

Li *et al* (2001), avaliaram o efeito do tempo de envelhecimento na cinética de nucleação e cristalização da silicalita-1 utilizando duas fontes de sílica (TEOS e LUDOX-Sílica coloidal). O aumento no tempo de envelhecimento mostrou influência na cinética de cristalização e tamanho dos cristais do material obtido. A redução no tamanho dos cristais foi mais pronunciada para as sínteses usando LUDOX como fonte de sílica, como pode ser observada na Figura 9. No entanto foi verificado também que a substituição da fonte de sílica por TEOS ocasiona uma diminuição no período de nucleação da estrutura.

Figura 9: Efeito do tempo de envelhecimento no tamanho dos cristais tratados a 100°C com diferentes fontes de sílica (a-c) TEOS e (d-f) Ludox TM.

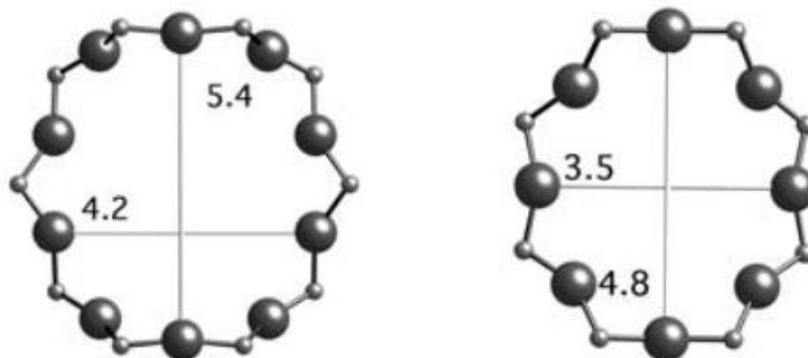


Fonte: Li *et al.* (2001).

2.7 Zeólita ferrierita (FER)

As zeólitas do tipo ferrierita (FER) são estruturas de alta sílica que contém dois canais unidimensionais que se interseccionam perpendicularmente. Um canal é formado por anéis de 10 membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) na direção cristalográfica [001] e outro canal possui anéis de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção [010] (XU *et al.*, 2020), como apresentado na Figura 10. Uma zeólita bastante utilizada na catálise química, especialmente em processos de craqueamento de hidrocarbonetos e isomerização de compostos orgânicos. Também pode ser utilizada na purificação de gases, como na remoção de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (WANG *et al.*, 2019).

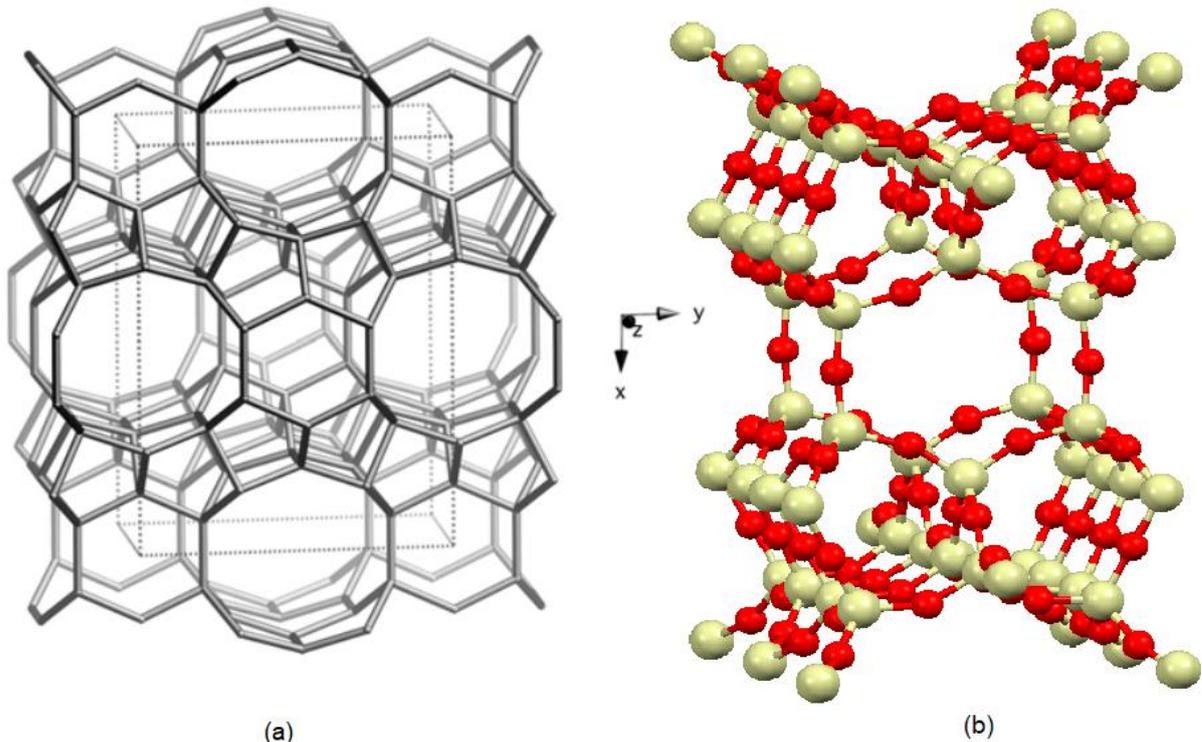
Figura 10: Anéis que compõem a zeólita ferrierita.



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2023).

Segundo a *International Zeolite Association* (2023), através de informações disponíveis em seu *framework* sobre zeólitas, a estrutura FER apresenta uma célula unitária de simetria ortorrômbica composta por unidades de construção secundárias com cinco tetraedros, pertencente ao grupo espacial *Immm*, com dimensões $a = 19.1560 \text{ \AA}$, $b = 14.1270 \text{ \AA}$, $c = 7.4890 \text{ \AA}$ e volume de $2051,3 \text{ \AA}^3$. A formulação química do material varia muito em função do local de ocorrência do mineral (no caso das zeólitas naturais), geralmente, apresenta alto teor de silício. A sua composição pode apresentar íons de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} , além das moléculas de Al_2O_3 , SiO_2 e H_2O . Sendo representada pela seguinte composição $[\text{Mg}_2\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{18}][\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$ -FER. A Figura 11, mostra o esquema estrutural da ferrierita.

Figura 11: Estrutura da zeólita ferrierita vista ao longo da direção [001] (a). Estrutura (.cif) da célula unitária do material (b).



Fonte: Adaptado de International Zeolite Association (2023).

É muito utilizada na isomerização do *n*-buteno em isobuteno, sendo uma das suas principais aplicações catalíticas da FER, devido a sua propriedade de seletividade de forma. Seus poros suprimem a reação paralela de dimerização do *n*-buteno, aumentando assim o rendimento do isobuteno. O isobuteno é um insumo importante na indústria petroquímica, normalmente é obtido através do craqueamento catalítico do petróleo (QUINTELA, 2011).

Trata-se de uma zeólita particularmente rara e valiosa devido às suas propriedades de catálise, que a tornam útil em uma variedade de aplicações industriais. Ela é caracterizada por ter canais estreitos em sua estrutura, o que lhe confere uma alta seletividade em processos de separação e purificação. Por essas razões, a zeólita ferrierita é amplamente estudada e utilizada em campos como petroquímica, química fina e energia renovável (MAGALHÃES *et al.*, 2022).

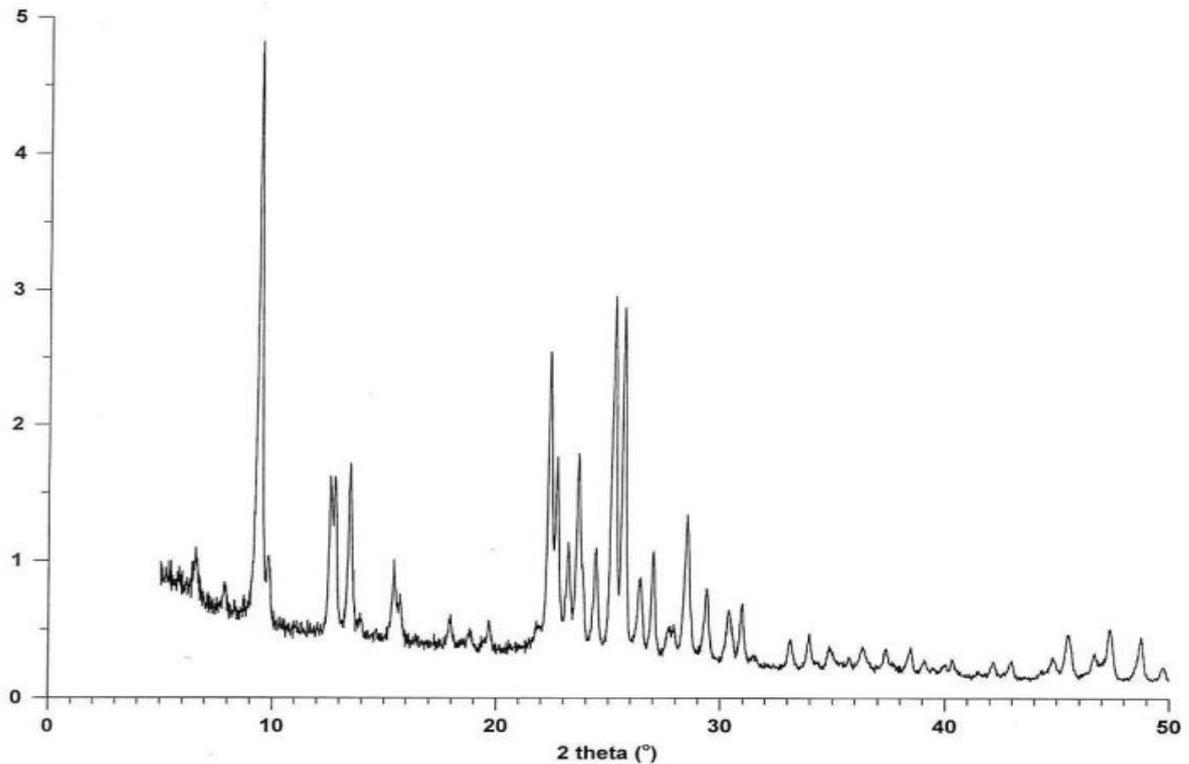
2.7.1 Síntese da zeólita ferrierita

A zeólita ferrierita pode ser sintetizada através de diferentes métodos de sínteses. Além dos métodos mais habituais, como o tratamento hidrotérmico e solvotérmico, existem experimentos utilizando rotas de síntese por meio de transporte em fase de vapor (VPT), síntese em estado sólido, síntese através de micro-ondas e síntese de transformação. Contudo, a síntese hidrotérmica é a mais utilizada, pois pode ser aplicada em temperaturas mais elevadas (acima dos 300°C) na presença de vários cátions, assim como em temperaturas mais baixas (na faixa dos 150°C) com o uso de direcionadores orgânicos (XU *et al.*, 2020).

Existem diversos compostos orgânicos que podem ser utilizados para a síntese de zeólitas. Entretanto, alguns autores conseguiram com mais êxito sintetizar a ferrierita com os compostos de aminas, com destaque para a piridina, pirrolidina, etilenodiamina e cicloexilamina (XU *et al.*, 2020).

A metodologia de síntese da zeólita ferrierita segundo dados da IZA utiliza como materiais água destilada, hidróxido de sódio, aluminato de sódio, sílica gel e etilenodiamina (EN). A composição da mistura é 1,85 Na₂O: Al₂O₃: 15,2 SiO₂: 592 H₂O: 19,7 EN. Para se obter 10 g do produto final seco foi dissolvido em 129 g de água, 0,7 g de hidróxido de sódio + 3,3 g de aluminato de sódio e misturado dentro de um reator autoclave com 46,47 g de sílica gel + 18,3 g de etilenodiamina. A mistura reacional foi levada para o tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 177°C e tempo de 10 dias. Ao final do tratamento, a mistura foi lavada e filtrada, logo em seguida seca a 120°C, para se obter o produto final. A Figura 12, apresenta o difratograma de raio X da zeólita ferrierita sintetizada nesse processo (MINTOVA, 2016).

Figura 12: DRX da zeólita ferrierita sintetizada utilizando a rota de síntese da *International Zeolite Association* (IZA).



Fonte: Mintova (2016).

Wang *et al.* (2019) sintetizou a FER através do método hidrotérmico. A mistura reacional foi composta de aluminato de sódio, sílica gel, hidróxido de sódio e água destilada, foi colocada em um reator autoclave e envelhecida a 110°C por 24h. Em seguida, foi adicionado o direcionador orgânico, sendo utilizado a Piperidina (PI) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), e levada para o tratamento hidrotérmico de 150 °C utilizando tempo de 48 e 72h, sendo o último o responsável pelos melhores resultados. A composição da mistura reacional foi de 0,06 Na₂O: 0,0314 Al₂O₃: 1,0 SiO₂: 0,4 PI: 17H₂O: x CTAB (em que x foi variado nas condições experimentais). Ao final do tratamento, o produto foi filtrado, seco a 120 °C e calcinado 540 °C por 4h.

Quintela (2011) realizou a síntese da FER sem o uso de direcionadores orgânicos. O autor utilizou sementes de cristalização comerciais da própria zeólita ferrierita, na forma amoniacal. Como fonte de silício e alumínio foi usado sílica comercial e Pseudoboehmita Catapal B, respectivamente. Além de hidróxido de sódio e potássio. A composição foi de 3,15 Na₂O: 1,35 K₂O: Al₂O₃: 20 SiO₂: x H₂O, com x variando entre 300 e 500 nas quais foram colocadas as sementes de FER. A temperatura do tratamento hidrotérmico foi 170°C e o tempo variado entre 12, 24, 48 e 72h, após o procedimento as amostras foram filtradas e secas. A amostra sintetizada com 300 H₂O e 15% de sementes FER no tempo de 12h foi a que

apresentou maior grau de cristalinidade. Também, foi verificado nas sínteses a presença de fases concorrentes a ferrierita, como a mordenita e cristobalita.

Para se obter cristais de ferrierita de alta ordem estrutural, é essencial considerar cuidadosamente a presença de reagentes de sódio e potássio durante o processo de cristalização. Winqvist (1976), descreveu a cristalização da ferrierita a partir de uma mistura aquosa de sílica-alumina amorfa, na qual foram acrescentados sais de sódio e potássio. O autor destaca que a presença simultânea de sódio e potássio na mistura inicial é indispensável para a cristalização da ferrierita, utilizando somente íons de Na^+ leva a formação da zeólita mordenita, enquanto os íons de K^+ produziram uma fase amorfa.

Suzuki *et al.* (2009), destaca que sistemas contendo apenas íons Na^+ a região de cristalização da ferrierita é bastante limitada, e pequenas variações na composição da mistura reacional ocasionam a formação de outra zeólita como produto principal. Quando íons K^+ são adicionados ao sistema, esta região se expande significativamente, e a taxa de cristalização da ferrierita aumenta.

2.8 Caulim

O caulim é um mineral argiloso, relativamente comum de ser encontrado na crosta terrestre, utilizado em várias aplicações como em materiais cerâmicos, adsorventes, corantes e é uma fonte de alumínio e silício para síntese de zeólitas (FILHO *et al.*, 2017). Um dos principais constituintes desse mineral é a caulinita (Si/Al aproximadamente igual a 1) composta basicamente de Al_2O_3 , SiO_2 e H_2O , formada por um sistema triclinico. Por sua vez, a caulinita tem boa plasticidade e alta aderência, resistência a acidez e alcalinidade, é bom isolante e tem elevada adsorção iônica (CAO *et al.*, 2021).

A caulinita é um mineral argiloso de composição química $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, composta por 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O (CAO *et al.*, 2021). Embora a caulinita seja o principal constituinte do caulim, podemos encontrar a presença de outros minerais. A composição química do caulim é usualmente expressa em termos de óxidos dos vários elementos.

As principais reservas de caulim existentes no Brasil, encontram-se nos estados do Amazonas e Pará, juntas representam 98,4% do total de reservas brasileiras. A produção nacional de caulim, no ano de 2023, foi de 4,1 milhões de toneladas. Somente o estado do Pará é responsável por 2,7 milhões de toneladas do minério, representando cerca de 66,3% da produção total (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2023).

No Brasil, grande parte do beneficiamento de caulim está presente em indústrias localizadas na região Amazônica. A produção, em sua grande parte, destina-se para o revestimento de papel, contudo, existe um percentual de material que devido a sua granulometria inadequada, pode ser considerado um resíduo industrial ou subproduto e é depositado em bacias de sedimentação a céu aberto (MAIA *et al.*, 2019).

Segundo Maia (2019), são gerados dois tipos de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim: o primeiro é constituído de quartzo (cerca de 10%), já o segundo, cerca de 26% da produção bruta, é o próprio caulim de granulometria inadequada para o uso, sendo depositados em grandes lagoas de sedimentação. A autora apresenta um vasto número de publicações sintetizando zeólitas a partir do rejeito de caulim.

O estado do Pará é o maior produtor de caulim, e a parte do mineral que é descartado por conta da granulometria, pode ser utilizada como fonte de baixo custo de silício e alumínio para a síntese de zeólitas, agregando valor a um material que é descartado na etapa de mineração. Entretanto, para este tipo de aplicação, o rejeito de caulim tem que passar por processos térmicos para a ativação do caulim e para a síntese da mistura reacional (ANDRADES *et al.*, 2020).

2.8.1 Metacaulim

A calcinação é um processo térmico que envolve aquecer um material a altas temperaturas, geralmente acima de 500°C, para prover mudanças na estrutura química e física do material, incluindo a remoção de água, a oxidação de metais e a eliminação de gases e impurezas. Na síntese de zeólitas, esse processo é utilizado para melhorar a reatividade. Contudo alguns estudos indicam que o pré-tratamento de calcinação pode induzir a reduções na cristalinidade das zeólitas, aumentando a fase amorfa do material (BURRIS; JUENGER, 2020).

Um dos produtos da calcinação de argilas cauliníticas é chamado de metacaulinita, que é um material de alta atividade pozolânica (estrutura interna amorfa ou vítrea). Ele é formado a partir da desidroxilação da caulinita, através da mudança do material de um estado hidratado para desidratado (GONÇALVES; MAIA, 2018).

A metacaulinita apresenta uma estrutura pseudo-hexagonal de tetraedros que surge através da desidratação da caulinita. Esse processo não ocorre bruscamente, sendo uma reação de ativação térmica, depende do tempo e temperatura. A desidratação acontece de maneira gradual entre temperaturas de 470 a 800°C. A Equação 2, apresenta a reação de desidratação,

a estrutura octaedra Al-O(OH) da caulinita é alterada para a estrutura tetraédrica com a perda de água. Entretanto, com acréscimos de energia, em 950°C, a metacaulinita se transforma em uma estrutura cúbica do tipo *spinel* (BRINDLEY; NAKAHIRA, 1959).



Andrades *et al.* (2020), analisou a influência da alcalinidade na síntese da zeólita A e da soldalita a partir do rejeito de caulim da região do estado do Pará. O caulim foi tratado termicamente a 700°C por 3 horas. Em seguida, a mistura reacional foi submetida a condições hidrotermais estáticas para a reação do metacaulim em soluções de diferentes concentrações de NaOH. Maia *et al.* (2019), realizou o tratamento de calcinação de resíduos de caulim utilizando uma temperatura de 700°C por 2h de tempo. De acordo com estudos da autora, essas são as condições ideais para se obter o metacaulim altamente reativo a partir de resíduos.

2.9 Considerações gerais

Considerando o estudo bibliográfico apresentado, a síntese de zeólitas, utilizando resíduos de caulim como fonte de Si e Al, é de grande relevância, não apenas do ponto de vista ambiental, mas também tecnológico e econômico. A utilização do método hidrotermal se destaca por permitir a cristalização em condições controladas de temperatura e tempo, viabilizando a obtenção de zeólitas com estruturas bem definidas. As estruturas do tipo ferrierita, sendo considerada um tipo de zeólita de topologia complexa e de cristalização limitada, apresenta um desafio significativo, pois pequenas variações na composição reacional podem resultar em diferentes estruturas zeolíticas. Dessa forma, o controle preciso dos reagentes é crucial para a obtenção dessa zeólita. O processo de envelhecimento das misturas reacionais e o uso de direcionadores orgânicos são estratégias para reduzir o tempo de síntese e direcionar a estrutura para o produto desejado, levando em conta o uso de um resíduo, promovendo a nucleação e a cristalização de maneira mais adequada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta secção serão abordados os materiais e a metodologia utilizada na síntese da zeólita ferrierita. O resíduo de caulim é utilizado como fonte de alumínio e parcialmente de silício para a formação das estruturas zeolíticas. Será acrescentado uma etapa de envelhecimento da solução de sílica gel. O procedimento experimental abordará três rotas de síntese diferentes. Ao final, os produtos obtidos serão caracterizados para a verificação das propriedades do material.

3.1 Materiais utilizados

A síntese de zeólitas envolve a utilização de materiais cuidadosamente selecionados para garantir a formação bem-sucedida desses aluminossilicatos microporosos. Os principais materiais empregados incluem fontes de sílica e alumina. Além disso, agentes direcionadores de estrutura ou surfactantes orgânicos são usados para guiar a formação do arranjo cristalino específico da zeólita desejada. Os principais reagentes e equipamentos utilizados nas sínteses, respectivamente, que são descritos a seguir:

- Resíduo de Caulim: O resíduo é originário do processo de beneficiamento do caulim para produção de papel de indústrias da região Amazônica. Trata-se do mesmo resíduo utilizado por Maia *et al* (2019), segundo a autora é a partir desse rejeito, através da calcinação a 700°C/2h que é possível obter a metacaulinita reativa, utilizada como fonte de alumínio e silício.
- Sílica gel (SiO₂): De coloração azul e com granulometria de 4-8 mm, fabricante NEON. Utilizada como fonte de silício, pois a quantidade fornecida pela caulinita não seria suficiente para que os objetivos propostos neste estudo fossem alcançados.
- Hidróxido de Sódio (NaOH): Reagente sólido de pureza 98%, fabricante *Sigma Aldrich*, usado em solução a 5M, como fonte de sódio para a formação das zeólitas.
- Hidróxido de Potássio (KOH): Reagente sólido, teor 85%, fabricante NEON, utilizado como fonte de potássio para a formação das zeólitas.
- Etilenodiamina (C₂H₄(NH₂)₂): Reagente líquido, de teor 99%, fabricante NEON. Utilizado como direcionador estrutural orgânico para a estrutura da zeólita ferrierita. É uma amina fortemente básica e possui um odor similar ao de amônia.

- Equipamentos e utilitários: Estufa, formo mufla, agitador orbital, gral de ágata, balança digital de precisão, bandejas de alumínio, copo de teflon, reator de ação inoxidável, papel de filtro, indicador de pH e EPIs.

3.2 Método experimental

Pelo fato do resíduo de caulim estar úmido, faz-se necessário realizar o procedimento de secagem em estufa, para a remoção do excesso de água antes do início dos procedimentos experimentais. O rejeito foi colocado em duas bandejas de alumínio, que em seguida, foram inseridas na estufa. A temperatura estabelecida foi de 100°C e o tempo em que os resíduos de caulim ficaram nela foi de 4h para retirar o excesso de umidade.

Após o procedimento de secagem do resíduo, com a utilização de um gral de ágata, o material foi pulverizado para a redução de sua granulometria, obtendo-se assim um material com características de pó. Após esse tratamento inicial, as amostras foram levadas à calcinação em formo mufla. A calcinação do material foi realizada a 700°C por um período de 2h com taxa de aquecimento de 20°C/mim. Segundo Maia *et al.* (2019), essas são as condições ideais para se obter a metacaulinita reativa a partir desse resíduo.

A metodologia utilizada na síntese da zeólita ferrierita foi a da *International Zeolite Association* (presente na secção 2.7.1), seguindo o procedimento descrito por Mintova (2016), porém com algumas alterações, descritas a seguir: 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°C para 180°C, além de outros fatores que serão objetos de estudo deste trabalho, como a adição da etapa de envelhecimento, diminuição do tempo de síntese e adição de mais um cátion de compensação, além do Na. O direcionador estrutural orgânico continuou sendo a etilenodiamina.

Serão abordadas três rotas de sínteses diferentes para verificar os efeitos dos seguintes parâmetros na cristalização da zeólita FER: (1) a variação do tempo de envelhecimento da solução de sílica, (2) a variação do tempo de cristalização e (3) a adição de potássio, além do sódio, na mistura reacional. Esses parâmetros serão abordados nas secções abaixo, como rota de síntese A, rota de síntese B e rota de síntese C, respectivamente. foram. A composição das misturas nas diferentes rotas de sínteses foi previamente definida por meio de cálculos estequiométricos.

Pelo fato da ferrierita ser uma zeólita considerada de alta sílica (XU *et al.*, 2020), a metacaulinita, que também é utilizada com fonte de Al, não apresenta a quantidade de Si

suficiente para a cristalização dessa fase zeolítica. Em virtude disso, foi necessário utilizar outra fonte de Si, a sílica gel.

Para a rota de síntese A, foi utilizado um agitador orbital para obtenção da solução envelhecida de sílica, que foi preparada com 5,8 g de sílica gel e 15 mL de H₂O e submetida a 80 rpm, por um período de tempo de 6, 12 e 24 horas, a temperatura ambiente. Posteriormente, às soluções envelhecidas foram adicionados os restantes dos reagentes, metacaulim, etilenodiamina e a solução de hidróxido de sódio em quantidades suficientes para obter a seguinte composição molar da mistura reacional: 0,16 Na₂O: 0,11 Al₂O₃: 1,19 SiO₂: 8,33 H₂O: 1,512 EN. Para se entender qual é a importância da etapa de envelhecimento da sílica, na síntese da FER, foi preparada uma amostra que não passou pela etapa de envelhecimento. Cada mistura reacional foi produzida com um próprio gel reacional e colocada em um copo de teflon de 50 mL, que por sua vez foi acoplado no corpo do reator de aço inox e levado a estufa a 180°C por 24h para a realização do processo hidrotermal.

Como os resultados da rota A indicaram a importância da etapa de envelhecimento, nas rotas B e C, também foi realizada a etapa de envelhecimento da sílica. No entanto, como os objetivos dessas rotas são diferentes e para verificar a possível redução dos custos do processo, o envelhecimento com um tempo constante de 6 horas foi utilizado tanto na rota B como na C.

Para a rota B, a composição da mistura reacional e a temperatura de cristalização da FER foram as mesmas utilizadas na rota A, sendo variado somente o tempo de cristalização da FER. Assim, nessa rota, foi avaliada a influência do tempo de síntese hidrotérmica na formação da zeólita ferrierita, com a variação em 24, 48, 72, 96 e 144 horas.

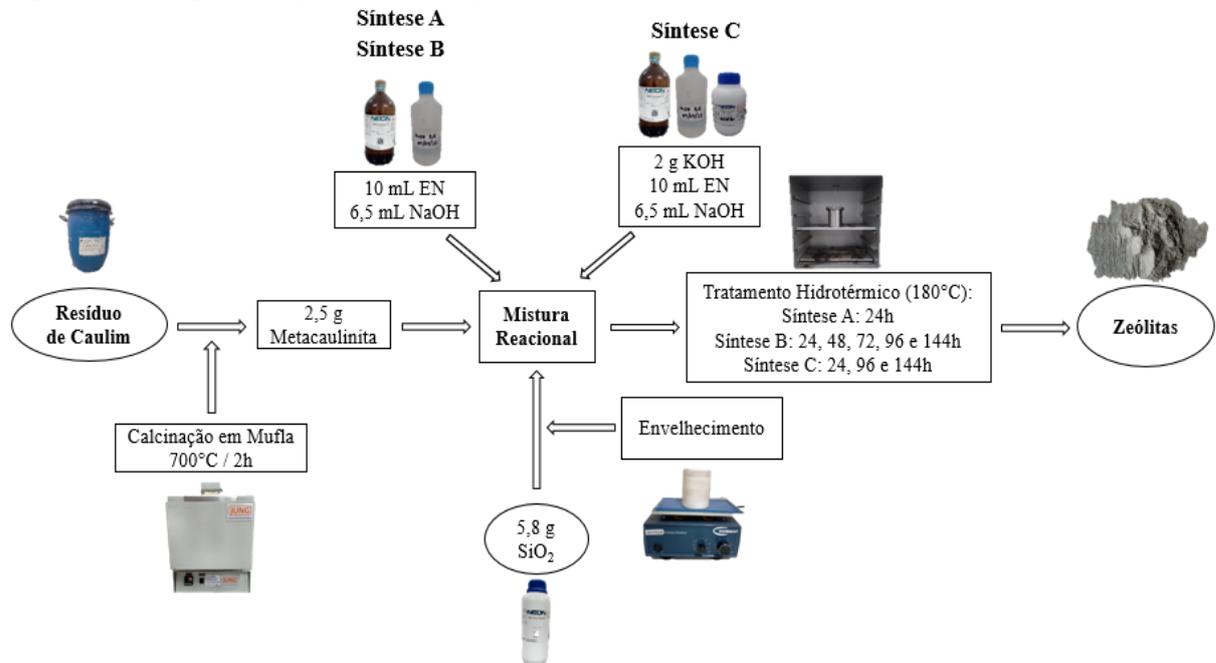
Diferentemente da mistura reacional da rota de síntese A e B, na rota de síntese C é realizado o acréscimo de hidróxido de potássio na mistura, como forma de avaliar o efeito da adição de mais um cátion de compensação, além do sódio, na formação de estruturas ferrieríticas. Assim, a composição da mistura reacional da rota de síntese C é a seguinte: 0,16 Na₂O: 0,29 K₂O: 0,11 Al₂O₃: 1,19 SiO₂: 8,33 H₂O: 1,512 EN. Na rota C, a temperatura de síntese se manteve constante e o tempo variou de 24, 96 e 144 horas.

Após a conclusão do tratamento hidrotérmico, os reatores foram retirados da estufa para realizar a lavagem e filtragem das amostras. Em seguida, realizou-se a secagem das amostras na estufa a 100°C por 1 hora, obtendo dessa forma o produto final.

A Figura 13, mostra o fluxograma do método experimental. A Tabela 4 apresenta os dados utilizados em cada uma das rotas de síntese, além da metodologia da IZA para a síntese da ferrierita. Por definição, os nomes dos produtos obtidos nas rotas de síntese seguirão um

padrão composto por primeiramente por FER ou FERK, em que FER são as amostras sem a adição de potássio e FERK são aquelas com a adição do reagente KOH. Seguidos pela temperatura (180°C) e tempo de síntese hidrotérmica, em horas, que a amostra ficou submetida. Por fim, será colocado a letra E, para representar o envelhecimento que a amostra passou, seguida pelo tempo em horas do tratamento. A amostra que não passou pelo processo de envelhecimento receberá a sigla SE. Como exemplo, utiliza-se uma amostra da rota C, em que se acrescentou o reagente de potássio junto ao sódio na mistura reacional na temperatura de 180°C e pelo tempo de síntese de 144 horas e com o envelhecimento de 6 horas, logo, seguindo o padrão de nomenclatura estabelecido, o nome desse produto é FERK-180-144-E6.

Figura 13: Fluxograma do procedimento experimental realizado.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4: Informações sobre os parâmetros utilizados nas rotas de sínteses A, B e C. Assim como, a metodologia IZA da síntese da FER utilizada como referência.

Processo de síntese	Tempo de Envelhecimento	Mistura Reacional	Tempo de Síntese	Produto de Síntese
Método IZA	Sem Envelhecimento	1,85 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 15,2 SiO ₂ : 592 H ₂ O: 19,7 EN	240 horas	Ferrierita IZA
Rota de síntese A	Sem Envelhecimento 6 horas 12 horas 24 horas	0,16 Na ₂ O: 0,11 Al ₂ O ₃ : 1,19 SiO ₂ : 8,33 H ₂ O: 1,512 EN	24 horas	FER-180-24-SE FER-180-24-E6 FER-180-24-E12 FER-180-24-E24
Rota de síntese B	6 horas	0,16 Na ₂ O: 0,11 Al ₂ O ₃ : 1,19 SiO ₂ : 8,33 H ₂ O: 1,512 EN	24 horas 48 horas 72 horas 96 horas 144 horas	FER-180-24-E6 FER-180-48-E6 FER-180-72-E6 FER-180-96-E6 FER-180-144-E6
Rota de síntese C	6 horas	0,16 Na ₂ O: 0,29 K ₂ O: 0,11 Al ₂ O ₃ : 1,19 SiO ₂ : 8,33 H ₂ O: 1,512 EN	24 horas 96 horas 144 horas	FERK-180-24-E6 FERK-180-96-E6 FERK-180-144-E6

Fonte: Autoria própria.

Os materiais de partida e os produtos de síntese foram caracterizados por Difractometria de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análises Química e Térmica.

As análises de DRX foram realizadas no Instituto Senai de Inovação em Tecnologias Mineraias e no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), do Instituto de Geociências da UFPA. No Instituto Senai de Inovação em Tecnologias Mineraias, utilizou-se um difratômetro com tubo cerâmico de cobalto ($K\alpha$ 1,79Å), modelo Empryean, da PANalytical. As condições de análise foram: 40kV e 20mA, goniômetro θ - θ , varredura de 5 a 80°2 θ , foco linha, filtro K β de Fe, fendas soller de 0,04 rad, divergente de 1/4° e antiespalhamento de 1/2°, máscara de 10mm, passo de 0,02° 2 θ , rotação de 1 revolução e detector PIXcel3D 1x1. No LCM utilizou-

se um difratômetro modelo Empyrean da PANalytical, foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXcel3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Varredura 4° a $100^\circ 2\theta$, tamanho do passo $0,026^\circ$ em 2θ e tempo/passo de 30s. Fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm. O software X'Pert Data Collector versão 2.1a foi utilizado para coletar e analisar os dados dos difratogramas e identificação dos picos

A morfologia dos produtos foi verificada no laboratório LABNANO-AMAZON/UFPA, analisada pelo modelo TESCAN, as amostras foram recobertas por uma película de ouro de espessura média 15 nm para a realização das microscopias eletrônicas de varredura. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada no Laboratório de Espectroscopia vibracional e altas pressões (PPGF/ UFPA) com o equipamento BRUKER - VERTEX 70v, medidas em ambiente ATR com CO_2 entre $2390 - 2290\text{ cm}^{-1}$, varredura de 45 scans/s, resolução de 4 cm^{-1} e range espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

A análise química do material de partida foi realizada pela empresa ACME Analíticas Laboratórios, através de espectrometria de emissão por ICP (plasma por acoplamento indutivo) e ICP-MS (espectrometria de massa com fonte de plasma). As análises térmicas foram realizadas no laboratório de Caracterização de Materiais na Mineração, Metalúrgica, Siderúrgica e Meio Ambiente do programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), no equipamento TMA7000-Hitachi com um range de temperatura de 30 a 1200°C , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 100 mL/min.

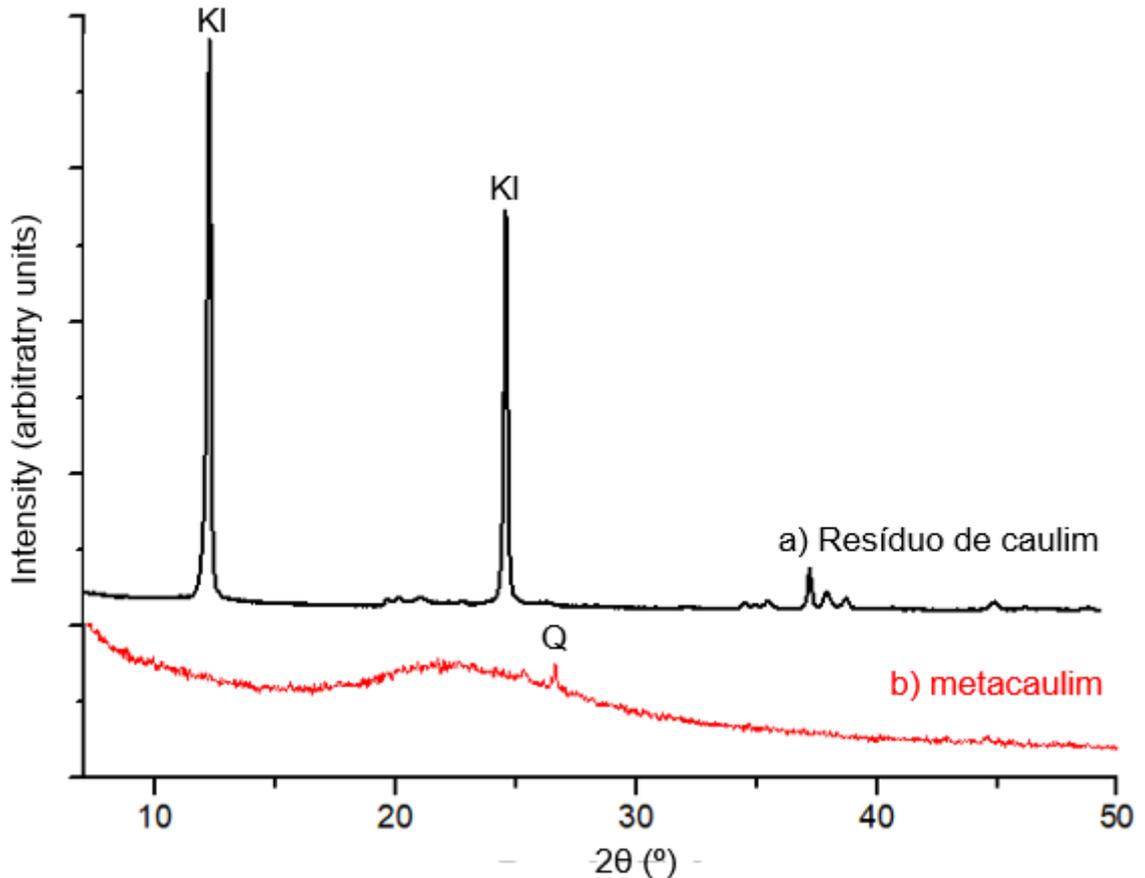
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção serão apresentados os resultados da caracterização do material de partida utilizado, resíduo de caulim, antes e após o processo de calcinação. Assim como dos produtos obtidos nas rotas de sínteses A, B e C.

4.1 Caracterização do material de partida

Através da análise de raios X é possível verificar a composição mineralógica e a estrutura cristalina do resíduo de caulim, antes e após a calcinação, a fim de entender as mudanças induzidas pelo processo térmico, possibilitando assim, revelar alterações na estrutura e possíveis transformações de fases. Desta maneira, a Figura 14 mostra os resultados da difração de raios X do resíduo de caulim (a) e do mesmo após a calcinação, o metacaulim (b).

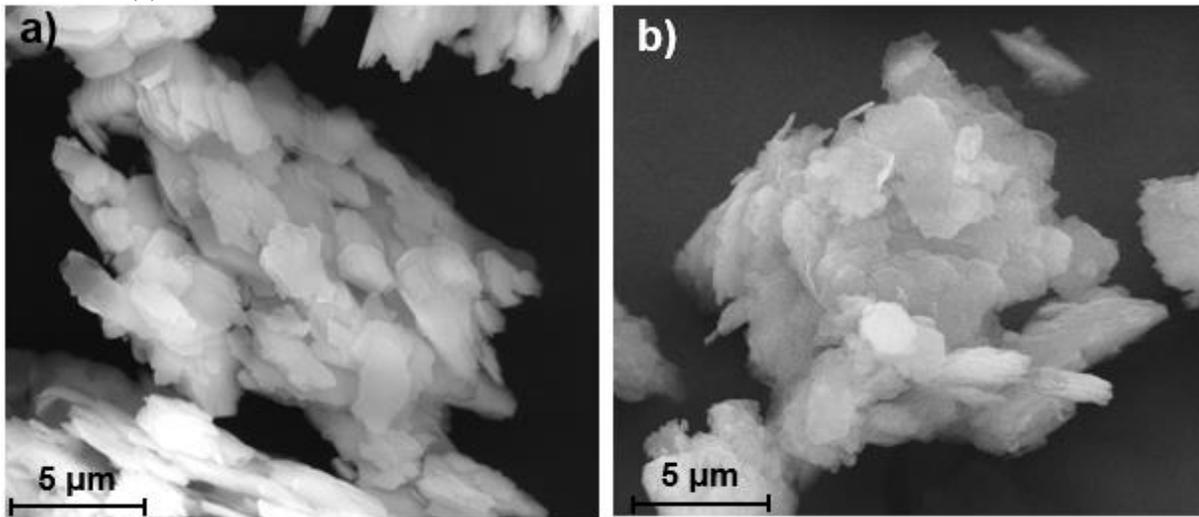
Figura 14: Difratoograma do material de partida utilizado no procedimento experimental, mostrando o resíduo de caulim (a) e metacaulim (b).



Segundo o DRX, o resíduo de caulim é constituído essencialmente por caulinita (K1), apresenta dois picos característicos do argilomineral, em elevada intensidade. Minerais como quartzo (Q) também é encontrado nas amostras de resíduo de caulim, mas em baixíssima concentração (GONÇALVES; MAIA, 2018). 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.

No difratograma do metacaulim não estão presentes os picos da caulinita o que mostra a total transformação de fases, de caulinita para metacaulinita. Dessa forma, ocorreu o rompimento completo da estrutura cristalina, justificado pela elevação do background (PANTOJA; MAIA, 2019). Ainda no difratograma do metacaulim é verificada a presença de impurezas mineralógicas, como quartzo, o que conforme Maia *et al.* (2015; 2017) estão sempre presentes nas ocorrências de caulim da região do estado do Pará.

Figura 15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do resíduo do caulim (a) e do metacaulim (b).



A Figura 15(a), apresenta as imagens do MEV do resíduo de caulim que é constituído por muitas partículas aglomeradas com a morfologia de placas pseudo-hexagonais, com destaque para formas do tipo “booklets”, características do empilhamento dos cristais de caulinita (MAIA *et al.*, 2015). Na Figura 15(b), é observado a microscopia da metacaulinita, obtida após o tratamento térmico do resíduo de caulim a 700°C/2h. Assim como o resíduo de caulim, esse material é formado por placas pseudo-hexagonais. Andrades *et al.* (2020), da mesma forma, realizou a calcinação do resíduo de caulim a 700°C/2h, e obteve características similares, a formação da metacaulinita de morfologia pseudo-hexagonal. Segundo os autores, essa formação é devida a ligações secundárias de Van de Waals.

Os dados da análise química apresentados na Tabela 5 confirmam que o resíduo utilizado neste trabalho é constituído essencialmente por caulinita, pois, os teores de alumina, sílica e perda ao fogo (PF) se aproximam dos valores teóricos de composição da caulinita, que são respectivamente: 46,54% de SiO₂, 39,50% de Al₂O₃ e 13,96% de PF (MURRAY, 2007).

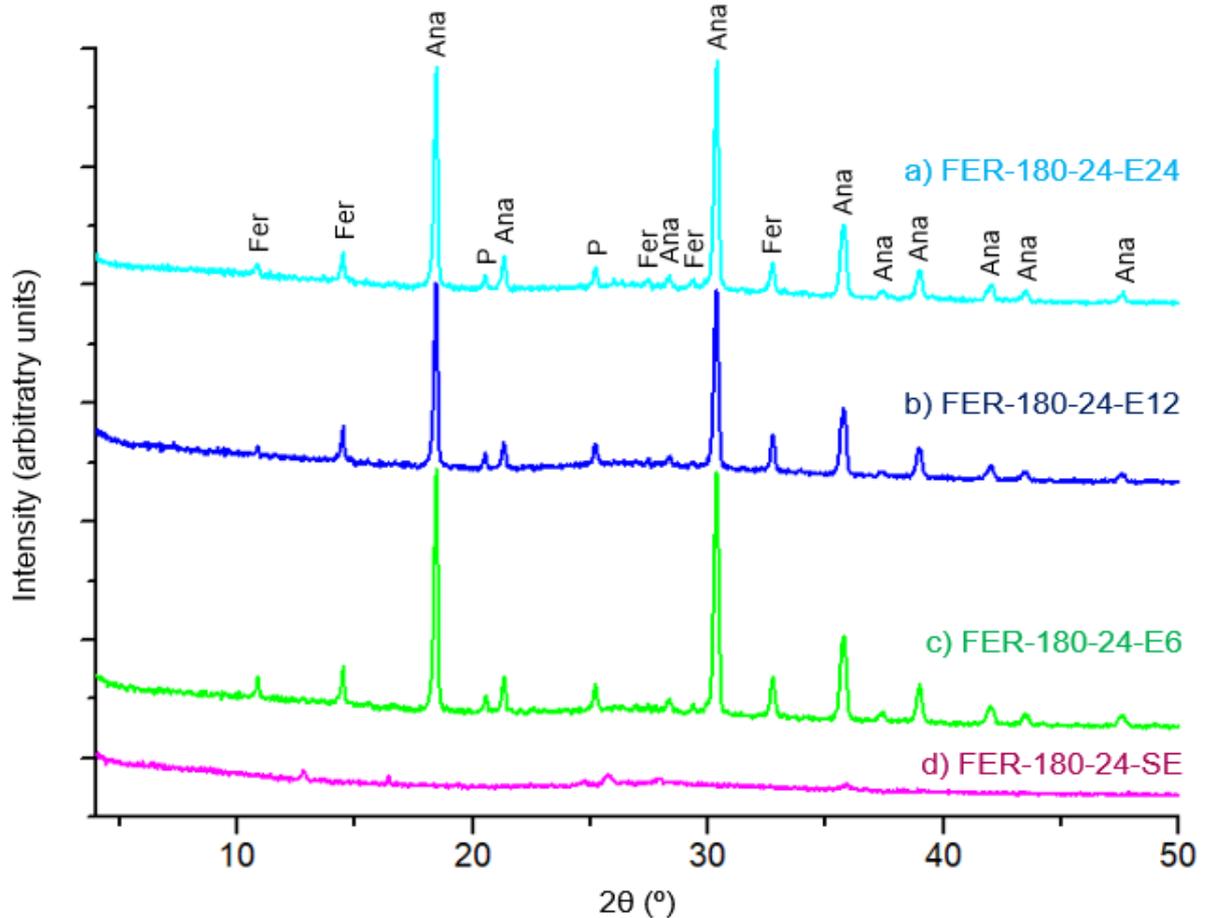
Tabela 5: Composição química (% em massa) do resíduo de caulim.

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

4.2 Caracterização dos produtos de síntese

A Figura 16, apresenta o DRX dos produtos obtidos na rota de síntese A, denominados de FER-180-24-E6, FER-180-24-E12 e FER-180-24-E24, nos quais é variado o tempo de envelhecimento da solução de sílica, nos tempos de 6, 12 e 24 horas, respectivamente. Também é verificado uma etapa sem o envelhecimento, denominada de FER-180-24-SE.

Figura 16: Difratogramas dos produtos da rota de síntese A, sintetizados a 180°C por 24 horas. Envelhecidos nos tempos de 24 horas (a), 12 horas (b) e 6 horas (c). Assim como da amostra sem envelhecimento (d).



Na Figura 16, é observado que foram sintetizadas na rota de síntese A algumas estruturas zeolíticas, em específico a zeólita analcima, ferrierita e zeólita P, sendo a analcima a fase principal em todas as amostras, expressa pela intensidade do pico característico do material 2θ aproximadamente $30,33^\circ$ (PDF 01-086-2455). Como se pode observar, essas condições não favoreceram a nucleação da zeólita ferrierita, como fase majoritária, ou seja, para a síntese hidrotérmica a 180°C por 24 horas, para os tempos de envelhecimento de 6, 12 e 24h, a ferrierita não está presente como a fase principal nos produtos.

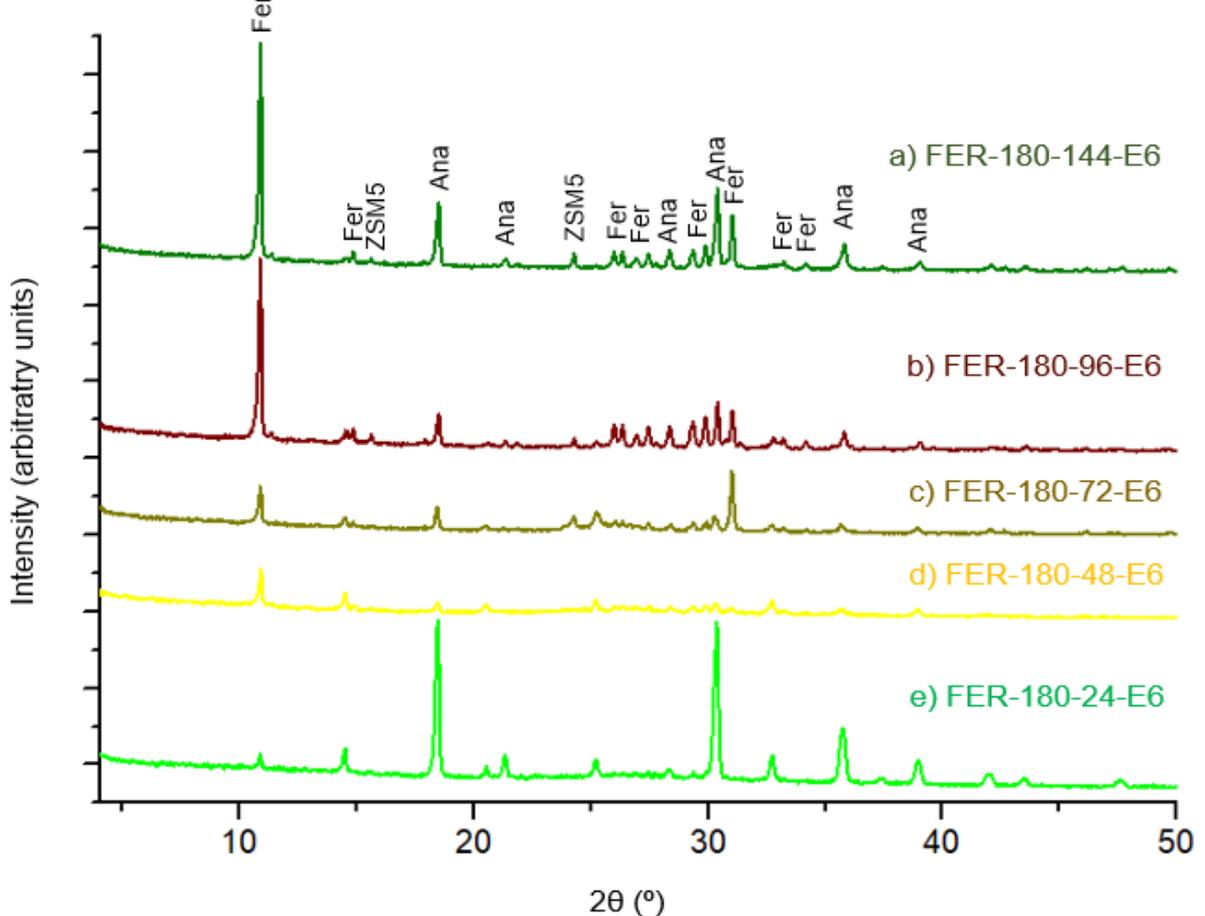
Os resultados indicam que, a adição da etapa de envelhecimento da solução de sílica gel, mostra-se importante para a formação de núcleos da zeólita ferrierita. Uma vez que, essa zeólita é considerada de alta sílica, a dissolução por agitação das esferas de sílica, contribui para a adição de silício na mistura reacional. Já para o processo em que não se utilizou a etapa de envelhecimento, se obteve como produto, um material quase que totalmente amorfo, como mostra a Figura 16(d).

Diante desses resultados foi necessário a alteração de outros parâmetros, como o tempo de síntese para a obtenção de estruturas ferrieríticas.

Moraes *et al.* (2013) e Novembre (2021) sintetizaram a zeólita analcima a partir de resíduos caulíníficos, entretanto, não obtiveram a zeólita ferrierita. Um fator importante a ser ressaltado no estudo é o efeito do direcionador estrutural na síntese de algumas estruturas zeolíticas. No caso da zeólita analcima, por exemplo, sintetizada pelo método da IZA, utilizou-se o direcionador orgânico trietanolamina ($N(C_2H_4OH)_3$) e como fonte de Si e Al, metasilicato de sódio e sulfato de alumínio, respectivamente (MINTOVA, 2016).

A Figura 17 apresenta os dados obtidos das análises de raio X dos produtos sintetizados na rota de síntese B. Como os resultados da Rota A indicaram a importância da etapa de envelhecimento na síntese da FER, então, para a Rota B, utilizou-se o envelhecimento de 6 horas e variou-se o tempo de síntese hidrotérmica em 24, 48, 72, 96 e 144 horas nas amostras, denominadas respectivamente como FER-180-24-E6, FER-180-48-E6, FER-180-72-E6, FER-180-96-E6 e FER-180-144-E6.

Figura 17: Comparação entre os produtos envelhecidos por 6 horas, sintetizados nos tempos de 144, 96, 72, 48 e 24 horas, representados por FER-180-144-E6 (a), FER-180-96-E6 (b) e FER-180-72-E6 (c), FER-180-48-E6 (d) e FER-180-24-E6 (e), respectivamente.



Com base nas análises dos difratogramas das amostras sintetizadas nos diferentes tempos de cristalização (24, 48, 72, 96 e 144 horas), foi possível identificar a presença de picos característicos da fase ferrierita (PDF 00-044-0104) em todos os produtos de síntese. Entretanto, na amostra sujeita ao tratamento hidrotérmico de 24 horas, o pico característico da fase FER ($2\theta = 10,7^\circ$) exibiu uma intensidade inferior em relação às amostras sintetizadas por tempos maiores que 24 horas. Para o tempo de 24h de síntese, a analcima é a fase principal da amostra. A partir de 48 h de síntese, a ferrierita torna-se a fase principal das misturas zeolíticas encontradas nas amostras. Destaca-se que as amostras sintetizadas nos tempos de 96 e 144 h, apresentaram o pico principal característico da fase ferrierita com uma intensidade notavelmente superior em relação às demais fases das amostras, evidenciando o elevado grau de ordem estrutural obtido com o prolongamento do tempo de síntese. Tais resultados podem sinalizar a existência de uma relação sensível entre o tempo de síntese e o grau de ordem estrutural das zeólitas formadas.

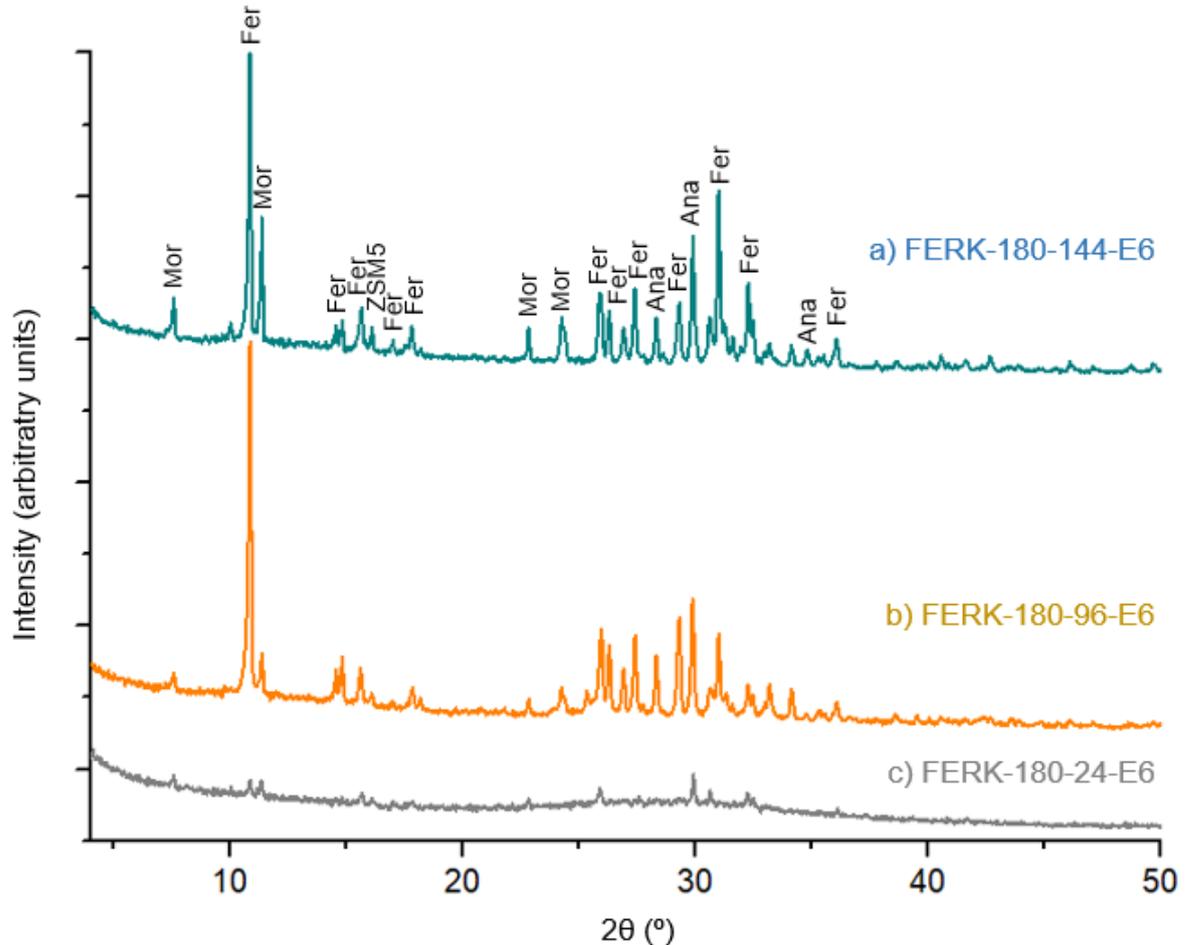
Além da ferrierita e analcima, os dados obtidos no DRX dos produtos, revelaram a presença de picos associados a outros materiais zeolíticos, especificamente, a zeólita ZSM5 e zeólita P. Pergher *et al.* (2014) sintetizou a zeólita ferrierita pelo método IZA e também pela patente do material (PLANK *et al.*, 1977), realizando etapas em sistema estático e de agitação da mistura reacional, conseguindo sintetizar a FER a partir de 3 dias. Rodrigues (2021), da mesma maneira, utilizou como base a metodologia IZA e efetuou a síntese de estruturas ferrieríticas utilizando fontes alternativas de Si e Al, dentre elas, um resíduo de caulim. Na pesquisa também se obteve como produto de síntese a zeólita ZSM5.

Diante desses resultados, nota-se que as condições de síntese empregadas favorecem a produção da ferrierita de boa cristalinidade nos tempos de 96 e 144 horas (4 e 6 dias respectivamente). A formação da mistura de fases compostas por várias zeólitas é justificada pelo fato de que estas podem ser sintetizadas individualmente a partir de um mesmo direcionador de estrutura, neste caso o etilenodiamina (SILVA *et al.*, 2015). Além do mais, essa relação entre o tempo de síntese e as fases formadas, sugere que provavelmente a mistura de sílica gel não reagiu adequadamente no tempo de 24 horas, formando uma zeólita de baixa sílica. Passa-se a fazer essa consideração, já que após completar tal tempo de cristalização, ainda era possível visualizar as esferas de sílica gel no produto formado.

Na rota de síntese C, houve o acréscimo de íons de potássio na mistura reacional, mantendo-se constante a temperatura utilizada nas outras rotas. Segundo estudos de Suzuki *et al.* (2009) a adição desse elemento químico aumenta a taxa de cristalização da ferrierita.

Dessa maneira, a Figura 18 apresenta o resultado das análises de DRX das amostras sintetizadas por 24, 96 e 144 horas com a adição de K^+ .

Figura 18: Comparação entre os produtos envelhecidos por 6 horas com adição de K^+ na mistura reacional. O tempo de tratamento hidrotérmico foi variado entre 144, 96 e 24 horas, representados por FERK-180-144-E6 (a), FERK-180-96-E6 (b) e FERK-180-24-E6 (c), respectivamente.



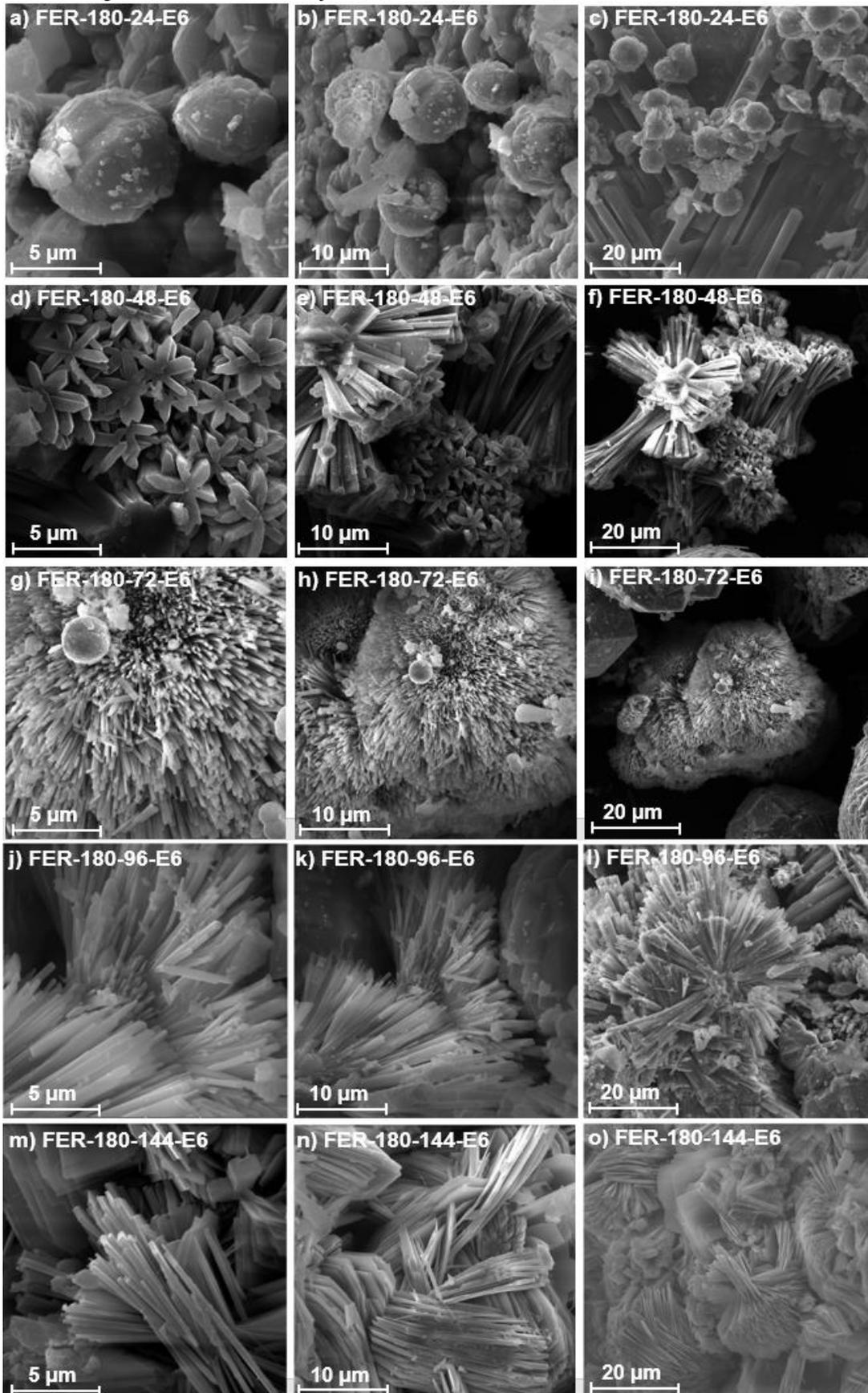
Os resultados mostram que a adição de potássio a mistura reacional, também leva a formação da zeólita ferrierita. Nas amostras sintetizadas nos tempos de 144 e 96 horas, é verificado pico característico do material de 2θ igual $10,7^\circ$. Também houve a nucleação da zeólita mordenita (MOR) nesta rota de síntese, além da presença das fases analcima e ZSM5, que também foram verificadas nas outras rotas de síntese. O tempo de tratamento de 24 horas, não apresentou a formação significativa de zeólitas, tendo a amostra várias regiões com características amorfas. Rakozyy *et al.* (2002), produziram a zeólita ferrierita com a adição de hidróxido de potássio à mistura reacional, que foi submetida à agitação por 12 horas e neste processo obteve-se a FER a partir de 6 dias.

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. Ao que tange a síntese de materiais zeolíticos é comum a formação de mais de uma fase cristalina, isso ocorre devido à estabilidade relativa destes materiais no meio reacional empregado (SILVA *et al.*, 2019).

Na Figura 19 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras sintetizadas na rota de síntese B, verifica-se que na amostra FER-180-24-E6 (também presente na rota de síntese A) há a presença predominante de cristais da zeólita analcima de morfologia esférica e trapezoédrica entalhada (Figura 19 a, b e c), além de cristais com formas de placas prismáticas alongadas característicos da zeólita ferrierita. Estes aglomerados apresentam forma e tamanhos irregulares. Segundo Moraes *et al.* (2013) os cristais da zeólita analcima apresentam a morfologia característica de esferas, formações trapezoédricas entalhadas e também cúbicas. Outras pesquisas já desenvolvidas em sínteses utilizando resíduo de caulim, como Bortolini *et al.* (2020) e Novembre (2021) também obtiveram analcima com características morfológicas semelhantes.

Figura 19: Microscopias eletrônica de varredura da amostra FER-180-24-E6 (a, b, c); FER-180-48-E6 (d, e, f), FER-180-72-E6 (g, h, i), FER-180-96-E6 (j, k, l) e FER-180-144-E6 (m, n, o).

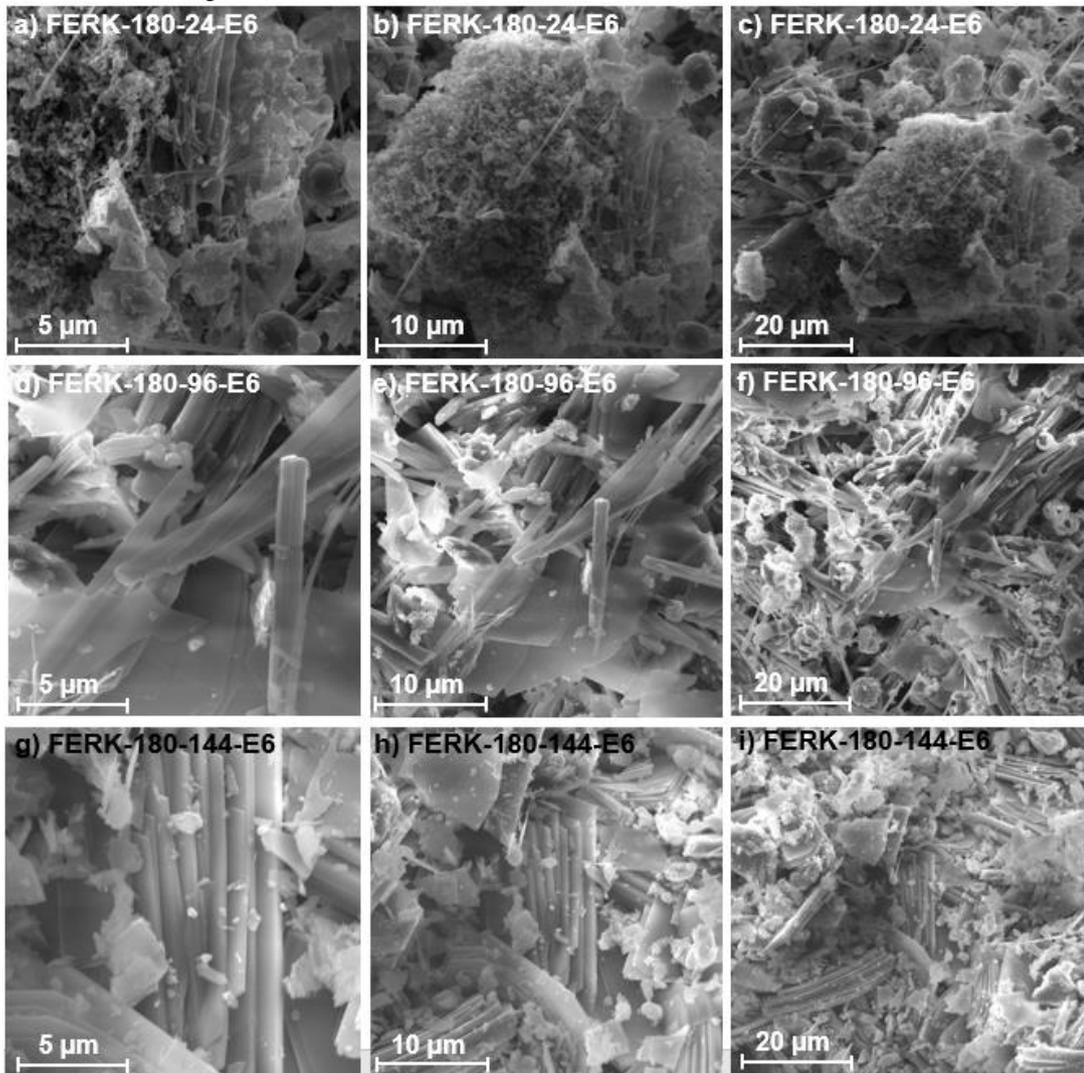


Com o prolongamento do tempo de síntese foi observado nas amostras, a predominância de cristais com formas de placas prismáticas alongadas, que são atribuídos a ferrierita, corroborando com os resultados de DRX da rota de síntese B, em que se observa uma maior ordenação das estruturas da zeólita ferrierita a partir de 48 horas de cristalização, como verificado na Figura 19 (d, e, f).

Nas imagens da Figura 19, verifica-se a formação de aglomerados cristalinos, que apresentam forma e tamanhos regulares, assim como irregulares. Nas ampliações das micrografias, verifica-se que com a evolução do tempo de síntese há a formação de cristais na forma de placas prismáticas alongadas, porém, a morfologia irregular dos cristais ainda é verificada, isso 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 (ŞAHIN; KARABAKAN, 2020).

A Figura 20 apresenta a microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas na rota de síntese C. Com a adição de íons de potássio, as amostras sintetizadas por 24 horas não apresentaram um ordenamento estrutural significativo. Entretanto, pode-se observar a presença pontual de pequenos filamentos longitudinais e algumas esferas. Já nos produtos de 96 e 144 horas, houve a formação de placas prismáticas alongadas características da zeólita ferrierita.

Figura 20: Microscopias eletrônica de varredura da amostra FERK-180-24-E6 (a, b, c); FERK-180-96-E6 (d, e, f) e FERK-180-144-E6 (g, h, i).

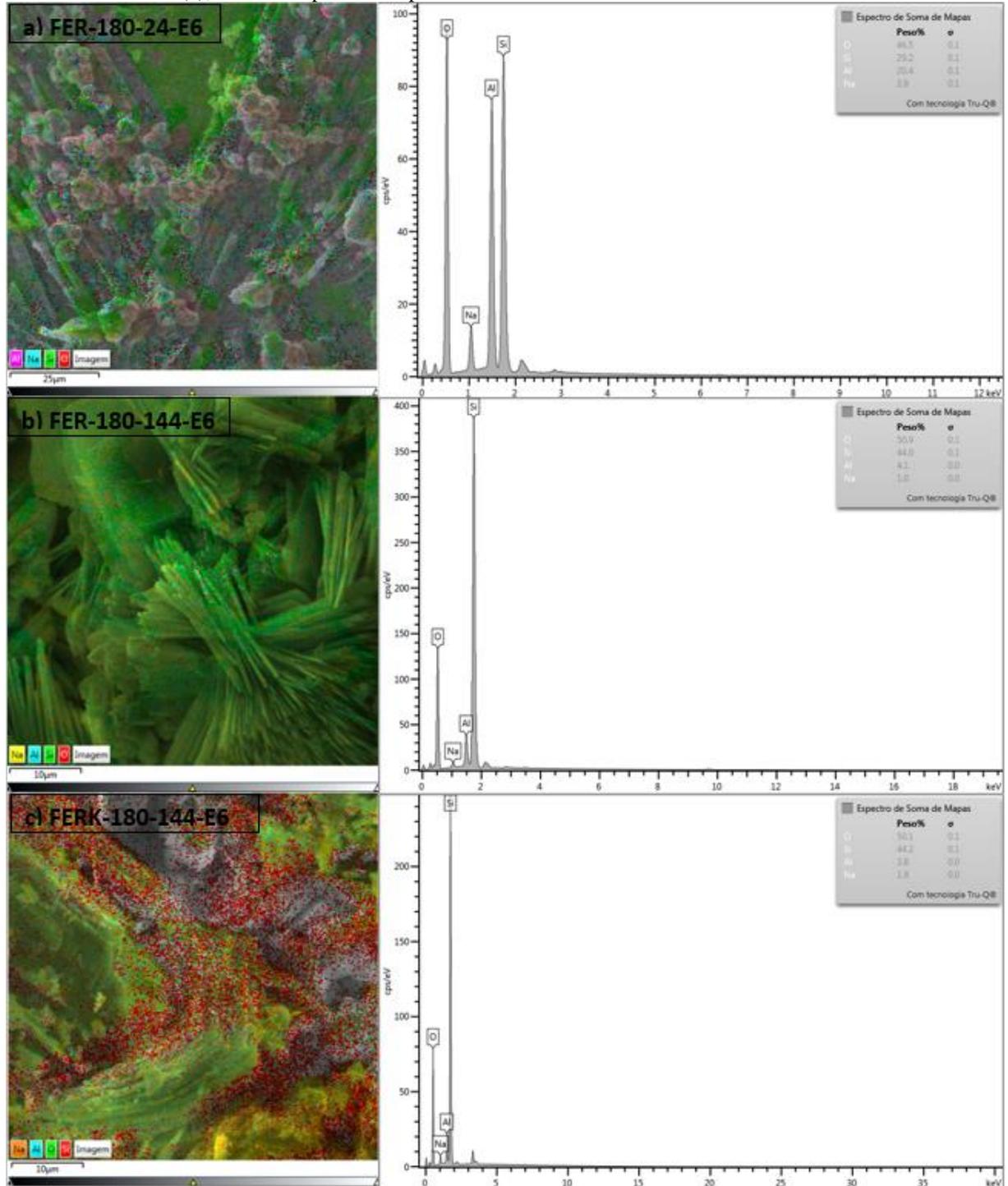


Conforme abordado por Pergher *et al.* (2014) e Wang *et al.* (2019) a morfologia da FER se apresenta na forma de placas alongadas que podem ser regulares ou irregulares. A variação na morfologia dos materiais sintetizados está diretamente associada ao efeito do grau de hidratação, em que uma diminuição do teor de alumínio na rede da zeólita, provoca a redução de cargas parciais negativas resultantes 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 (SANTOS *et al.*, 2020). No caso do presente trabalho em que se observou placas alongadas regulares, nas amostras sintetizadas, com destaque para a rota de síntese B, pode se considerar que a sílica utilizada no processo, provavelmente reagiu de forma eficiente, para tempos de síntese a partir de 48 h.

As análises de EDS presentes na Figura 21 identificam os principais elementos químicos presentes em amostras sintetizadas nas diferentes rotas de síntese, comparando

principalmente os produtos FER-180-24-E6, da rota de síntese A, na qual há a predominância da fase analcima, e os da FER-180-144-E6 e FERK-180-144-E6, da rota de síntese B e C, em que a ferrierita é predominante. A partir desses dados é possível obter informações sobre a composição química dos produtos, assim como as concentrações relativas dos elementos.

Figura 21: Comparação de imagens em camadas EDS das amostras FER-180-24-E6 (a), FER-180-144-E6 (b) e FERK-180-144-E6 (c); com os respectivos espectros.

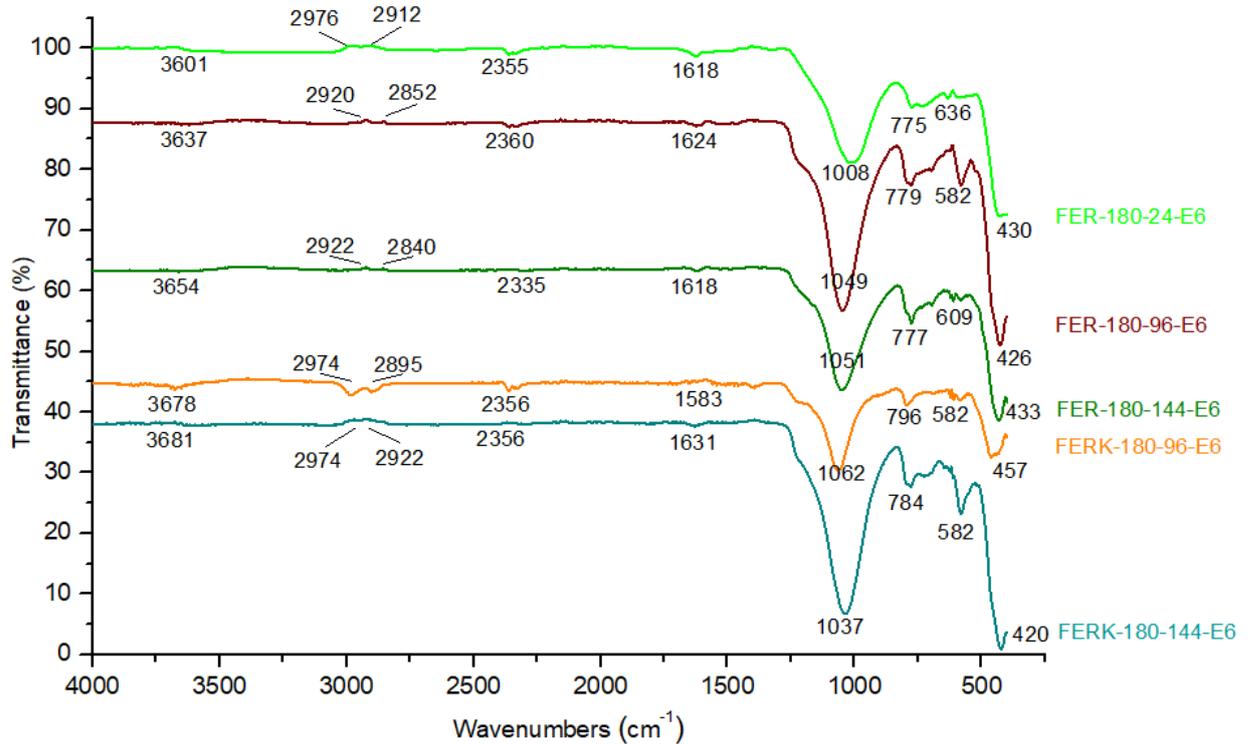


De posse das informações acima, é possível aferir a relação de Si/Al presente nas amostras analisadas. Entretanto, é importante ressaltar que a análise de EDS geralmente fornece uma medida semiquantitativa da composição dos elementos na amostra e pode não ser totalmente precisa para calcular essa razão. Para uma precisão mais alta, é preferível usar técnicas quantitativas como a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) ou a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) (GOLDSTEIN *et al.*, 2018).

A amostra FER-180-24-E6 apresenta uma relação Si/Al de aproximadamente 1,43, enquanto o produto de síntese da FER-180-144-E6 apresenta uma razão de aproximadamente 10,73. Para a amostra em que se utilizou somente o Na como fonte de cátion (FER-180-144-E6), a relação Si/Al foi próxima a usada na mistura reacional (10,81), o que mostra que provavelmente, quase todo o Si disponível foi utilizado na cristalização da zeólita. Levando em conta as informações disponíveis na Tabela 2 sobre a classificação de zeólitas baseada na proporção de Silício e Alumínio, nota-se que o primeiro produto (FER-180-24-E6) é classificado como uma zeólita de baixa sílica e os demais estão alinhados a zeólitas de alta sílica. Esses resultados confirmam que a sílica utilizada pelas duas fontes, metacaulim e sílica gel, reagiu quase que totalmente com os outros reagentes para a cristalização da fase principal, ferrierita, para tempos de síntese mais prolongados.

A análise do espectro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) possibilita a identificação dos grupos funcionais dos produtos formados. A Figura 22, mostra o espectro infravermelho dos produtos sintetizados nas principais amostras de cada rota de síntese. As bandas próximas de 3600 e 1600 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento O-H do grupo de hidroxila e a água zeolítica (PECHAR; RYKL, 1983). Entretanto, a pouca intensidade desses picos pode indicar uma concentração muito baixa de grupos OH nas amostras (CASTRO *et al.*, 2022).

Figura 22: Espectro infravermelho dos produtos sintetizados FER-180-24-E6, FER-180-96-E6, FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.

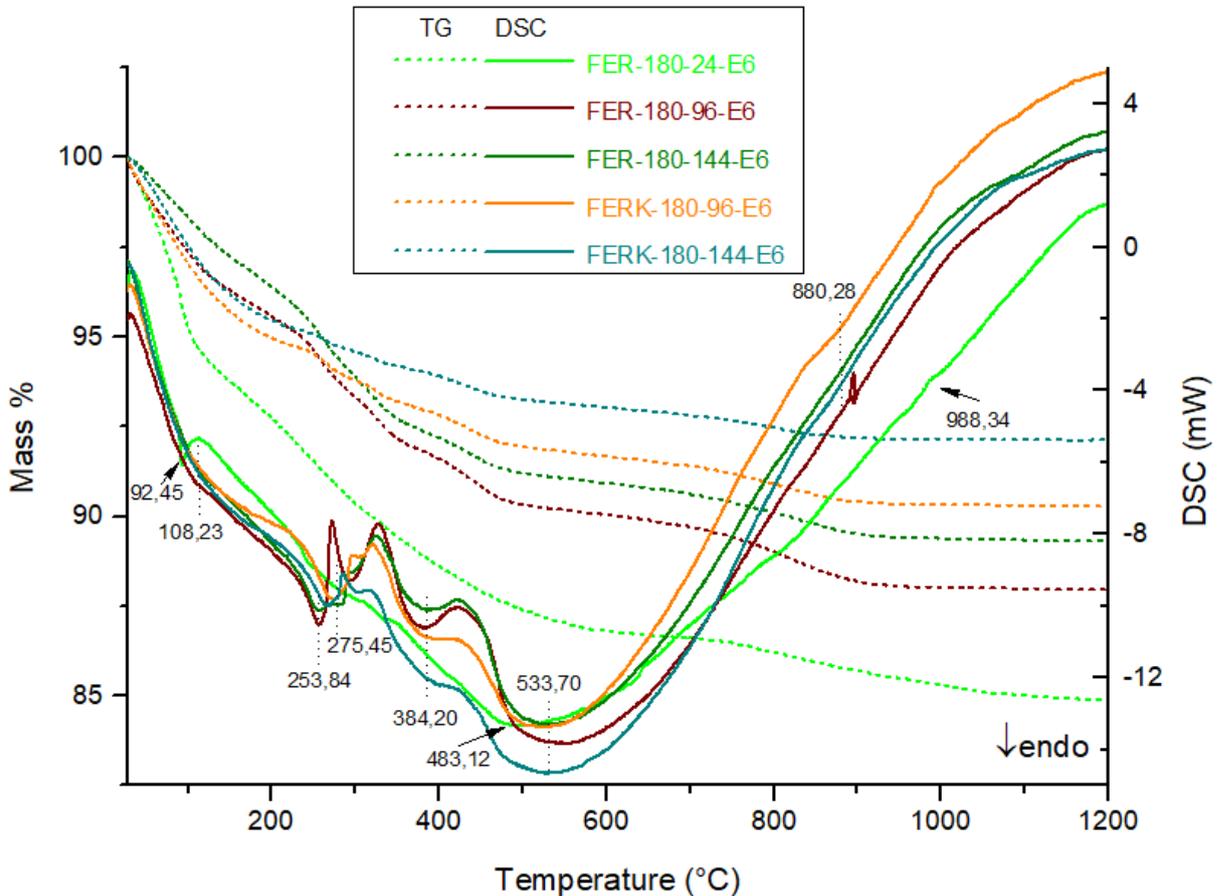


A combinação das bandas nas faixas de 2922 e 2840 cm^{-1} , observadas nos produtos obtidos neste trabalho, estão associadas as vibrações e flexões de moléculas de H_2O , enquanto as bandas da faixa próximas 2350 cm^{-1} são comuns de grupos funcionais de nitrilas ($\text{C}\equiv\text{N}$), que geralmente, estão associadas ao uso de aditivos orgânicos na síntese da zeólita (MONTANARI *et al.*, 2006). No caso do presente trabalho em que se utilizou como direcionador estrutural, um reagente orgânico, a etilenodiamina $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, as bandas em torno de 2350 cm^{-1} estão presentes em todas as amostras indicadas na Figura 22. A faixa 1036 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico de átomos T-O (onde T são átomo de Si ou Al) e as bandas na faixa de 775 cm^{-1} é devida as vibrações de estiramento T-O simétrico. As respectivas bandas estão presentes nos espectros de Infravermelho de todos os produtos de síntese, apresentados na Figura 22. Bandas nos intervalos próximos de 630-430 cm^{-1} correspondem a vibrações de flexão T-O-T (PECHAR; RYKL, 1983; JING *et al.*, 2016), também são observadas nos produtos de síntese do presente trabalho.

Para a análise do comportamento térmico das zeólitas formadas, os produtos de síntese também foram submetidos a um aquecimento de até 1200°C. Nesse sentido, foram analisadas informações relacionadas às reações térmicas, à transição de fases e à perda de massa. Tais fatores são importantes parâmetro para algumas aplicações de zeólitas. Assim sendo, a Figura 23 mostra o comportamento termogravimétrico (TG) e a Calorimetria Exploratória

Diferencial (DSC) das amostras sintetizadas por 24, 96 e 144 horas sem a adição de potássio, assim como, as de 96 e 144 horas com a adição do potássio.

Figura 23: TG e DSC das amostras FER-180-24-E6, FER-180-96-E6, FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.



O comportamento térmico da amostra FER-180-24-E6, produto no qual a fase analcima é predominante, apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 92°C. Nesta faixa de temperatura, entre 28 a 150°C, ocorre perda de massa de cerca de 6,25%, relacionado ao processo de dessorção de água pela superfície da estrutura (LIU *et al.*, 2005). A faixa de temperatura entre 150 a 400°C apresenta uma perda gradual de massa de aproximadamente 5,49%. Segundo Jimenez *et al.* (2021) e Vereshchagina *et al.* (2018) essa perda é relacionada à eliminação de moléculas de água presentes nos poros da zeólita. Moraes *et al.* (2013), expressa que é comum o processo de adsorção de H₂O pelos poros da estrutura zeolítica.

Após este intervalo de temperatura, a amostra passa a ter variações de massa mais estáveis, sendo que o intervalo entre 700 a 900°C a perda mais significativa é em torno de 1,05%. Estudos realizados por Sakizci (2016) mostram que acima de 700°C a zeólita analcima, além da perda de água, passa por um rearranjo estrutural, podendo levar a formação

de novas fases, como por exemplo, a nefelina, albita e leucita, e por volta de 950 a 1000°C ocorre a decomposição da estrutura, formando uma mistura de óxidos metálicos.

A Figura 23 também apresenta os termogramas das amostras nas quais a zeólita ferrierita emerge como fase principal com a evolução do tempo de síntese. O comportamento das estruturas ferrieríticas obtidas com o tempo de 96 e 144 horas sem potássio e com potássio, mostram um suave pico endotérmico na faixa 28 a 150°C, da mesma maneira que a amostra de 24 horas (FER-180-24-E6), esse processo está relacionada a perda de água pela estrutura. Para os produtos FER-180-96-E6 e FER-180-144-E6 a perda de massa foi de 3,86% e 2,79%, respectivamente. Já para o FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6 (com potássio) foi maior, aproximadamente 4,49% e 3,95%, respectivamente. Assim, os resultados indicam que os produtos sintetizados com Na e K, como os dois cátions de compensação, adsorveram mais moléculas de água na sua estrutura. Sun *et al.* (2022) cita que o potássio pode interagir com as moléculas de água por meio de forças de Van der Waals, o que pode aumentar a capacidade de adsorção de água da zeólita. Comparando todas as amostras em relação ao tempo de cristalização (96 e 144 h), os produtos com o maior tempo, apresentaram um valor menor de perda de água, isso indica, possivelmente, que com o prolongamento da síntese ocorre a diminuição da água zeolítica.

No intervalo de temperatura entre 150°C até por volta de 550°C, as amostras de 96 e 144 horas passam por seguidos eventos de perdas de massa com a elevação da temperatura, expressos por uma região de seguidos picos endotérmicos. A perda de massa nessa faixa de temperatura para as amostras sem potássio, é respectivamente, 6,54% e 6,35%. Com a adição do íon passa a ser 4,10% e 3,12%. Segundo Khomane *et al.* (2001) e Wang *et al.* (2019), que sintetizaram a ferrierita usando diferentes direcionadores estruturais, entre eles, a etilenodiamina, destacam que essa perda é relacionada ao direcionador estrutural que está saindo dos poros da estrutura. Para os produtos em que foi utilizado somente o Na como cátion de compensação, a perda de massa é maior, indicando, provavelmente, que uma quantidade maior de direcionador estrutural foi adsorvida pelos poros das zeólitas formadas. Em relação ao tempo de cristalização, as amostras sintetizadas a 144 h, apresentam menor perda de massa relacionada ao direcionador orgânico, indicando que provavelmente, menor quantidade desse reagente foi adsorvida pelos poros das zeólitas com o aumento do tempo.

Acima de 600°C, ocorre a perda de massa do produto FER-180-96-E6 de 2,25%, FER-180-144-E6 de 1,69%, FERK-180-96-E6 de 1,45% e FERK-180-144-E6 de 0,93%. Nessa temperatura, a estrutura da zeólita ferrierita passa por processo de transformação estrutural, sendo comum a formação da zeólita faujasita (FAU) e alguns óxidos no processo (PÁL-

BORBÉLY *et al.*, 1998). Na faixa de 700°C ocorre processos de desidroxilação do material (CATIZZONE *et al.*, 2020).

A Tabela 6 apresenta a faixa de temperatura na qual ocorreu os eventos de perda de massa das amostras sintetizadas. O produto FER-180-24-E6, teve um total de perda de massa de 12,79%, evidenciando uma susceptibilidade significativa à decomposição com o aumento da temperatura. Da mesma maneira, a amostra FER-180-96-E6 exibe uma perda total ligeiramente idêntica a amostra anterior, de 12,65%. O produto FER-180-144-E6 exibe perda total de massa de 10,83%. Por outro lado, o acréscimo de potássio na composição das amostras faz com que as mesmas apresentem uma menor perda de massa, sendo observado no total de perda da FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6 de aproximadamente 10 e 8%, respectivamente.

Tabela 6: Comparativo entre a perda de massa total das amostras FER-180-24-E6, FER-180-96-E6 e FER-180-144-E6, FERK-180-96-E6 e FERK-180-144-E6.

Amostra	FER-180-24-E6			Total de Perda (%)
Faixa de Temperatura (°C)	28 - 150	150 - 400	700 - 900	12,79
Perda de Massa (%)	6,25	5,49	1,05	
Amostra	FER-180-96-E6			Total de Perda (%)
Faixa de Temperatura (°C)	28-150	150 - 550	600 - 1000	12,65
Perda de Massa (%)	3,86	6,54	2,25	
Amostra	FER-180-144-E6			Total de Perda (%)
Faixa de Temperatura (°C)	28-150	150 - 550	600 - 1000	10,83
Perda de Massa (%)	2,79	6,35	1,69	
Amostra	FERK-180-96-E6			Total de Perda (%)
Faixa de Temperatura (°C)	28-150	150 - 550	600 - 1000	10,04
Perda de Massa (%)	4,49	4,10	1,45	
Amostra	FERK-180-144-E6			Total de Perda (%)
Faixa de Temperatura (°C)	28-150	150 - 550	600 - 1000	8,00
Perda de Massa (%)	3,95	3,12	0,93	

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese e caracterização da zeólita ferrierita a partir de resíduos cauliníticos da região amazônica apresenta uma abordagem renovável e de redução de custos de produção desse material. A utilização de resíduos de caulim como fonte de alumínio e silício contribui para a valorização desses resíduos e para a redução do impacto ambiental associado à sua elevada disposição ao meio ambiente.

A partir dos procedimentos experimentais foi possível obter estruturas ferrieríticas de considerável cristalinidade, levando em conta a utilização de um resíduo. As rotas de sínteses apresentaram resultados significativos, principalmente a rota B e C, que dentro de suas particularidades, demonstraram ser um método alternativo para a síntese da zeólita ferrierita pelo método síntese hidrotérmica de zeólitas.

Entretanto, para ser possível utilizar o resíduo de caulim com efetividade no procedimento experimental, faz-se necessário um prévio tratamento térmico para a obtenção da metacaulinita reativa. Além do mais, o material não apresentava uma relação Si/Al adequada para o objetivo, sendo necessário o acréscimo de outra fonte de sílica. No entanto, os resultados mostraram que essa fonte de Si, se mostrou bastante reativa na síntese da zeólita ferrierita somente quando a mesma passou pelo processo de envelhecimento.

Um fator fundamental para a nucleação da zeólita ferrierita foi o tempo de síntese, de maneira que, com o prolongamento do tempo (96 e 144 horas) obteve-se a formação da ferrierita de maior cristalinidade. Contudo, com o tempo de 2 dias (48 horas) já foi possível a obtenção da ferrierita, mas com baixa cristalinidade. O período de 1 dia (24 horas) formou pouca fase FER, sendo a zeólita analcima como a fase principal nas amostras.

A adição de potássio junto ao sódio como cátions compensadores na mistura reacional, também formou a zeólita FER para os intervalos acima de 1 dia, abaixo desse tempo, houve a formação de um material não cristalino.

Em termos morfológicos, cristais de ferrierita são observados mais bem formados com o decorrer do tempo de síntese. Nesse sentido, é possível verificar uma maior formação de cristais prismáticos alongados nas amostras, característicos da zeólita FER.

As análises por FTIR indicaram que a presença dos grupos funcionais nos principais produtos, mostram uma configuração típica dos materiais zeolíticos. Entretanto, é perceptível uma pouca concentração de grupos OH, podendo estar relacionado a baixa quantidade de água na composição reacional.

O comportamento térmico das amostras mostra que a adição de potássio na mistura reacional para a formação da zeólita ferrierita, resulta em um material menos susceptível a perda de massa, em comparação aos produtos formados sem a adição desse cátion de compensação.

Portanto, o estudo proposto para a síntese da ferrierita pelo método hidrotérmico utilizando o resíduo de caulim, demonstra a viabilidade dessa abordagem. Um aspecto importante a ser considerado na síntese da zeólita ferrierita é o acréscimo do envelhecimento da sílica e o prolongamento do tempo de síntese. A modificação da composição da mistura reacional também mostra seu valor. Além disso, é essencial investigar as possíveis fases secundárias que podem coexistir com a zeólita ferrierita na síntese. Como sugestão para pesquisas futuras, verificar se a presença de fases secundárias pode afetar as propriedades da zeólita, assim como sua aplicabilidade. Além de realizar a calcinação dos produtos formados e caracterizar as zeólitas por técnicas de adsorção de “Brunauer-Emmett-Teller” (BET).

REFERÊNCIAS

- ANDRADES, R. C; NEVES, R. F; DIAZ, R. F. V; JUNIOR, A. H. M. Influence of Alkalinity on the Synthesis of Zeolite A and Hydroxysodalite from Metakaolin. **Journal of Nano Research**. Suíça. Volume 61, páginas 51-60, 2020.
- ALKHLEL, A; DE LASA, H. Catalytic Cracking of Hydrocarbons in a CREC Riser Simulator Using a Y-Zeolite Based Catalyst. Assessing the Catalyst/Oil (C/O) Ratio Effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Canadá, 2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral Brasileiro 2018**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral>. Acesso em: 23 set. 2022.
- BAERLOCHER, C; McCUSKER, L. B; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6ª Edição. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- BARRER, R. M; MARSHALL, D. J. **J. Chem. Soc.** Vol. 2296, 1964.
- BIESEKI, L; RIBEIRO, D. B; SOBRINHO, E. V; MELO, D. M. A. MELO; PERGHER, S. B. C. Síntese de zeólitas utilizando resíduo sílico-aluminoso proveniente do processo de extração de lítio. **Cerâmica**, volume 59, página 466, 2013.
- BRINDLEY, G. W; NAKAHIRA, M. (1959). The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin. **Journal of the American Ceramic Society**. EUA, volume 42, páginas 314–318, 1959.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use**. 99ª Edição. Estados Unidos: Wiley, 1974.
- BORTOLINI, H. R; LIMA, D. S; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrothermal synthesis of analcime without template. **Journal of Crystal Growth**. Brasil, volume 532, 2020.
- BURRIS, L. E; JUENGER, M. C. G. Effect of calcination on the reactivity of natural clinoptilolite zeolites used as supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**. EUA, volume 258, páginas 119988, 2020.
- CAO, Z; WANG, Q; CHENG, H. Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts. **Chinese Chemical Letters**. China, 2021.
- CASTRO, P. R. S; MAIA, A. Á. B; ANGELICA, R. S. Study of the Thermal Stability of Faujasite Zeolite Synthesized from Kaolin Waste from the Amazon. **Materials Research**. Brasil, volume 22, 2019.
- CASTRO, K. S; ARAUJO, A. M. M; BATISTA, A. C. M; JUNIOR, V. J. F; PERGHER, S. B. C; GONDIM, A. D. K₂O Suportado Em Zeólita Natural: Síntese, Caracterização E Aplicação Produção De Biodiesel A Partir Do Óleo De Girassol. **Quim. Nova**, Volume 45, páginas 807-815, 2022.
- CATIZZONE, E; MIGLIORI, M; MINEVA, T; VAN DAELE, S; VALTCHEV, V; GIORDANO, G. New synthesis routes and catalytic applications of ferrierite crystals. Part 2:

The effect of OSDA type on zeolite properties and catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**. Italia, 2020.

CHAI, Y; DAI, W; WU, G; GUA, N; LI, L. Confinement in a Zeolite and Zeolite Catalysis. **Accounts of Chemical Research**. Volume 54, páginas 2894-2904, 2021.

DE YOREL, J. A Perspective on Multistep Pathways of Nucleation. **American Chemical Society**. Washington DC, volume 1, 2020.

CRONSTEDT, A. F. Ron och beskriing om en obekant berg art, som kallas zeolites. **Akad. Handl. Stockh**. Volume 18, páginas 120-130, 1756

DU, H; QIU, S; PANG, W. Syntheses of Ferrierite and Mordenite Zeolites from Dried Gel in Alcoholic System. **Chem. Res**. China, volume 11, páginas 364-366, 2015.

FILHO, S. H. S; BIESEKI, L; MAIA, A. A. B; TREICHEL, H; ANGELICA, R. S; PERGHER, S. B. C. Study on the NaOH/metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a Synthesis from Kaolin Using Statistical **Design. Materials Research**. Brasil, volume 20, páginas 761-767, 2017.

KUPERMAN, A., NADIMI, S., OLIVER, S., OZIN, G. A., GAECÉS, J. M., OLKEN, M. M. Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves. **Nature**. Volume 365, páginas 239-242, 1993.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY, D; ECHLIN, P; JOY, D; LYMAN, C; LIFSHIN, E; SAWYER, L. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4ª Edição. Springer International Publishing, 2018.

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**. Brasil, volume 5, páginas 8-10, 2018.

GRIGOREV, M. F; GRIGOREVA, A. I; CHERNOGRADSKAYA, N. M; STEPANOVA, S. I. The influence of zeolite-mineral feed additives on the growth and development of young cattle in Yakutia. **Earth and Environmental Science**. Russia, volume 839, 2021.

HAY, R. L; SHEPPARD, R. A. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, EUA, volume 45, páginas 217-234, 2001.

HUANG, L; QIN, F; HUANG, Z; ZHUANG, Y; MA, J; XU, H; SHEN, W. Hierarchical ZSM-5 zeolite synthesized by an ultrasound-assisted method long-lifecatalyst for dehydration of glycerol. **Ind. Eng. Chem. Res**. China, volume 27, páginas 7318–7327, 2016.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 12 set. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações sobre a economia mineral Brasileira 2020**. 1ª Edição. Brasília, 2020.

JIHONG, Y. Synthesis of zeolites. **Studies in surface science and catalysis**. Amsterdam, volume 168, páginas 39–103, 2007.

JIMENEZ, A; MISOL, A; MORATO, A; RIVES, V; VICENTE, M. A; GIL, A. Synthesis of pollucite and analcime zeolites by recovering aluminum from a saline slag. **Journal of Cleaner Production**. Espanha, volume 297, 2021.

JIN, Y; LIU, Z; HAN, L; ZHANG, Y; LI, L; ZHU, S; LI, Z. P. J; WANG, D. Synthesis of coal-analcime composite from coal gangue and its adsorption performance on heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**. China, volume 423, 2022.

JING, Z; HAO, W; HE, X; FAN, J; ZHANG, Y; MIAO, J; JIN, F. A novel hydrothermal method to convert incineration ash into pollucite for the immobilization of asimulant radioactive cesium. **J. Hazard Mater**. China, volume 306, páginas 220-229, 2016.

JOHNSON, E. B. G; ARSHAD, E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, Malásia, volume 98, páginas 215-221, 2014.

KIANFAR, E. **Zeolites: Advances in Research and Applications**. 1ª Edição. Nova York: Annett Mahler, 2020.

KIM, D. S; CHANG, J. S; HWANG, J. S; PARK, S. E, KIM, J. M. Synthesis of zeolite beta in fluoridemia under microwave irradiation. **Microporous Mesoporous Mater**. China, volume 68, páginas 77–82, 2004.

KHOMANE, R. B; KULKARNI, B. D; AHEDI, R. K. Synthesis and Characterization of Ferrierite-Type Zeolite in the Presence of Nonionic Surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**. India. Volume 236, páginas 208–213, 2001.

LIMA, C. G. S; MOREIRA, N. M; PAIXÃO, M.W; CORRÊA, A. G. Heterogenous green catalysis: application of zeolites on multicomponent reactions. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. Brasil, 2018.

LI, Q; MIHAILOVA, B; CREASER, D; STERTE, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**. Volume 43, páginas 51-59, 2001.

LI, Y; LIN, L; YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**. China, vol. 3, páginas 928-949, 2017.

LIN, Y; WEI, Y; ZHANG, L; GUO, K; WANG, M; HUANG, P; MENG, X; ZHANG, R. Facile ionothermal synthesis of SAPO-LTA zeotypes with high structural stability and their catalytic performance in MTO reaction. **Microporous Mesoporous Mater**. China, página 288, 2019.

LIU, B. S; TANG, D. C; AU, C. T. Fabrication of analcime zeolite fibers by hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. China, volume 86, páginas 106–111, 2005.

LIU, Z; ZHU, J; WAKIHARA; T. Ultrafast synthesis of zeolites: breakthrough, progress and perspective. **Inorg. Chem. Front.** China, volume 6, páginas 14, 2019.

MAGALHÃES, L. F; SILVA, G. R; PERES, A. E. C. Zeolite Application in Wastewater Treatment. **Adsorption Science & Technology**, Minas Gerais, volume 2022, 2022.

MGBEMERE, H. E; EKPE, I. C; LAWAL, G. I. Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review. **International Research Journal of Environmental Sciences**, Nigéria, volume 6, páginas 45-59, 2017.

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

MAIA, A. A. B; M. ALVES, S; ANGÉLICA, R. S; NEVES, R. F. Efeito do envelhecimento da mistura reacional constituída por resíduo de caulim da Amazônia na síntese da zeólita faujasita. **Cerâmica**. Brasil, volume 63, página 485, 2017.

MAIA, A. A. B; DIAS, R. N; ANGÉLICA, R. S; NEVES, R. F. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste. **J. mater res. technol.** Brasil, volume 8, páginas 2924-2929, 2019.

MENCIA, R. V. V; GOITI, E; OCEJO, M; GIMENEZ, R. G. Synthesis of zeolite type analcime from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**. Espanha, páginas 1387-1811, 2019.

MINTOVA, S. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 3ª Edição. Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.

MONTANARI, T; BEVILACQUA, M; BUSCA, G. Use of nitriles as probe molecules for the accessibility of the active sites and the detection of complex interactions in zeolites through IR spectroscopy. **Applied Catalysis A**. Italia, volume 307, páginas 21–29, 2006.

MORAES, C. G; RODRIGUES, E. C; ANGÉLICA, R. S; MACÊDO, E. N; NEVES, R. F. Produção de zeólita analcima a partir de caulim amazônico. **Cerâmica**. Volume 59, páginas 563-569, 2013.

MORRIS, R. E. Modular materials from zeolite-like building blocks. **Journal of Materials Chemistry**. Volume 15, páginas 931-938, 2005.

MURAOKA, K; CHAIKITTISILP, W; YANABA, Y. Directing aluminum atoms into energetically favorable tetrahedral sites in a zeolite framework by using organic structure-directing agents. **Angew Chem Int**. Japão, volume 57, páginas 3742–3746, 2018.

MURRAY, H. H. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. **Applied Clay Mineralogy**. Ed 1, Amsterdam, Elsevier, 2007.

NOVEMBRE, D; GIMENO, D. Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. **Scientific Reports**. Espanha, volume 11, 2021.

OLIVEIRA, T. V; GONÇALVES, A. L; MAIA, A. A. B. Synthesis And Characterization Of Ferrierite Zeolite Using Amazon Region Kaolin Residue As A Precursor. Brasil. **Ceramica**, 2024. (no prelo)

OGASAWARA, T; FONSECA, M. D; PINTO, V. B. B; SANTOS, S. F; FRANÇA, S. C. A; COSTA, F. P. Leucita a partir de analcima por meio de troca iônica em solução aquosa potássica em autoclave: análise termodinâmica. **Tecnol. Em Metal. e Mater.** Brasil, volume 6, páginas 220–224, 2010.

PAN, R; JIA, M; LI, Y; LI, X; DOU, T. In Situ Delamination of Ferrierite Zeolite and Its Performance in the Catalytic Cracking of C₄ Hydrocarbons. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. China, volume 22, páginas 1237-1242, 2014.

PANTOJA, D. S. MAIA, A. A. B. O Uso Do Resíduo De Beneficiamento De Caulim Da Amazônia Na Otimização Do Processo De Síntese Da Zeólita A Com Adição De Sementes. **Bomgeam**. Brasil, volume 6, páginas 4-6, 2019.

PÁL-BORBÉLY, G; BEYERA, H. K; KIYOZUMIB, Y; MIZUKAMI, F. Synthesis and characterization of a ferrierite made by recrystallization of an aluminium-containing hydrated magadiite. **Microporous and Mesoporous Materials**. Hungria. Volume 22, páginas 57–68, 1998.

PECHAR, F; RYKL, D. A complex study of vibrational spectra of natural analcime. **Chem. Pap.** Volume 37, páginas 757-765, 1983.

PERGHER S. B. C.; MIOTTO N.; BRESOLIN D.; VACLAVIK F. D.; OLIVEIRA C. R.; BAIBICH I. M. Síntese da zeólita ZSM – 35 e avaliação catalítica na decomposição do NO. **Perspectiva**. Erechim, volume 38, páginas 71-79, 2014.

PLANK, C. J.; ROSINSKI, E. I.; RUBIN, M. K.; U.S. Patent 4, p. 016, 245, 1977.

POURSAEIDESFAHANI, A; ANDRES-GARCIA, E; DE LANGE, M; TORRES-KNOOP, A; RIGUTTO, M; NAIR, N; KAPTEIJN, F; GASCON, J; DUBBELDAM, D; VLUGT, T. J. H. Prediction of adsorption isotherms from breakthrough curves. **Microporous and Mesoporous Materials**. Holanda, 2018.

QUINTELA, P. H. L. **Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

QUING, X; YIN, Y. G; STEVEN, L. S; EDWARDS, J. C; LIN, C. O. W. **J. Phys. Chem.** Volume 23, páginas 9443-9451, 1995.

RAKOCZY, R. A; BREUNINGER, M; HUNGER, M; TRAA, Y; WEITKAMP, J. Template-Free Synthesis of Zeolite Ferrierite and Characterization of its Acid Sites. **Chemical Engineering & Technology**. Alemanha, volume 25, páginas 273–275, 2002.

RAHMAN, R. O. A; EL-KAMASH, A. M; HUNG, Y. T. Applications of Nano-Zeolite in Wastewater Treatment: An Overview. **Water**, Suíça, volume 14, pagina 137, 2022.

RIMMER, D. J; TSAPATIS, M. Nucleation of open framework materials: Navigating the voids. **Materials Research Society**. USA, Volume 41, 2016.

RODRIGUES, P. A. S. **Estudo da síntese de zeólitas com estruturas ferrieritas (FER) e sua aplicação em pirólise de biomassa**. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

ŞAHIN, V; KARABAKAN, A. Molecular level nucleation mechanisms of hierarchical MFI and MOR zeolite structures via non-stochastic pathway. **Nanoscale**. Turquia, volume 10, páginas 15-49, 2020.

SANTOS, T. P; GARCIA, H. V. S; LOPES, T. A; SANTOS, C. A; FURTINI, A. C. C. MENDES, L. M; GUIMARÃES, J. B. Valorization of wood shavings waste for the production of wood particulate composites. **Revista Matéria**. Brasil, volume 26, pagina 4, 2020.

SAKIZCI, M. Investigation of thermal and structural properties of natural and ion-exchanged analcime. **J. of Sci. and Technology – A – Appl. Sci. and Eng**. Turquia. Volume 17, páginas 724-734, 2016

SILVA, B. J. B; SILVA, A. O. S; NETO, P. P. M; COSTA, T. P. M; JUNIOR, L. V. S; RIBEIRO, L. M. O; ALENCAR, S. L; SILVA, A. E; SANTOS, R. B. Análise Quantitativa Das Zeólitas Ferrierita, ZSM-5 E Mordenita Presentes Em Amostras Sintetizadas. **Cerâmica**. Brasi, volume 61, páginas 14-22, 2015.

SILVA, B. J. B; SOUSA, L. V; SARMENTO, L. R. A; CARVALHO, R. P; QUINTELA, P. H. L; PACHECO, J. G. A; FRET Y R; SILVA, A. O. S. Effect of desilication on the textural properties, acidity and catalytic activity of zeolite ZSM-23 synthesized with different structure-directing agentes. **Microporous and Mesoporous Materials**. Brasil, volume 290, pagina 109647, 2019.

SUN, Y; TANG, J; LI, G; HUA, Y; SUN, Y; HU, S; WEN, X. Adsorption, separation and regeneration of cation-exchanged X zeolites for LNG purification: Li^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} . **Microporous and Mesoporous Materials**. China, volume 340, página 112032, 2022.

SUZUKI, Y; WAKIHARA, T; ITABASHI, K; OGURA, M; OKUBO, T. Cooperative effect of sodium and potassium cations on synthesis of ferrierite. **Topics in Catalysis**. Japão, volume 52, páginas 67-74. 2009.

SZEREMENT, J; SZATANIK-KLOC, A; JAROSZ, R; BAJDA, T; MIERZWA-HERSZTEK, M. Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection. **Journal of Cleaner Production**. Polônia, Volume 311, 2021.

TSITSISHVILI, V; DOLABERIDZE, N; NIJARADZE, M; MIRDZVELI, N; AMIRIDZE, Z. Natural analcime as a raw material for ion exchangers. **Modern technologies and methods of inorganic materials Science**. EUA, volume 4, páginas 188-191, 2021.

TSUJIGUCHI, M; KOBASHI, T; OKI, M; UTSUMI, Y; KAKIMORI, N; NAKAHIRA, A. Synthesis and characterization of zeolite a from crushed particles of aluminoborosilicate glass used in LCD panels. **AsianCeramic Society**. Japão, volume 2, páginas 27–32, 2014.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2023**. EUA: U.S. Department of the Interior, 2023

VERESHCHAGINA, T.A; KUTIKHINA, E.A; SOLOVYOV, L.A; VERESHCHAGIN, S.N; MAZUROVA, E.V; CHERNYKH, Y.Y; ANSHITS, A.G. Synthesis and structure of analcime and analcimezirconia composite derived from coal fly ash cenospheres. **Microporous and Mesoporous Materials**. Volume 258, páginas 228-235, 2018.

VICENTE, J. G. P. **Síntese e propriedades da zeólita faujasita nanométrica aplicada à catálise básica**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2015.

XU, H; ZHU, J; ZHU, L; ZHOU, E; SHEN, C. Advances in the Synthesis of Ferrierite Zeolite. **Molecules**. China, volume 25, 2020.

ZARRINTAJ, P; MAHMODI, G; MANOUCHEHRI, S; MASHHADZADEH, A. H; KHODADADI, M; SERVATAN, M; GANJALI, M. R; AZAMBRE, B; KIM, J. RAMSEY, J. D; HABIBZADEH, S; SAEB, M. R; MOZAFARI, M. Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges. **Medcomm**. Australia, volume 1, páginas 5-34, 2020.

ZHAI, H; BIAN, C; ZHU, J; CAO, X. Sustainable Route for Synthesis of All-Silica SOD Zeolite. **Crystals**. China, volume 9, página 338, 2019.

ZHOU, L; HAN, R; YANG, J. Ionothermal synthesis of AlPO-34 membranes on macroporous α -Al₂O₃ supports without using organic template. **Green Chemical Engineering**. China, volume 2, páginas 77-85, 2021.

WANG, Y; GAO, Y; CHU, W; ZHAO, D; CHEN, F; ZHU, Z; LI, X; LIU, S; XIE, S; XU, L. Synthesis and catalytic application of FER zeolite with controllable size. **Journal of Materials Chemistry A**. 2019.

WAJIMA, T. Synthesis of zeolite from blast furnace slag using alkali fusion with addition of EDTA. **Adv. Mater. Res.** Páginas 124–127, 2014.

WEN, J; DONG, H; ZENG, G. Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities. *Journal of Cleaner Production*. China, 2018.

WEI, X; SONG, B; LUO, Y; NA, J; ZHANG, J; PAN, M; LI, X. Hydro-Solvothermal Synthesis of NaX Zeolite Membranes for the Separation of MeOH/Methyl tert-Butyl Ether Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.** China, 2023.

WINQUIST, B. H. C. **Process for the preparation of ferrierite**. US n. 3.933.974. 1976.

WU, Q; LUAN, H; XIAO, F. Targeted synthesis of zeolites from calculated interaction between zeolite structure and organic template. *National Science Review*. China, volume 9, 2022.

YOLDI, M; FUENTES-ORDOÑEZ, E.G; KORILI, S. A; GIL, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. ***Microporous and Mesoporous Materials***, Espanha, volume 287, páginas 183-191, 2019.