



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

YASMIM SILVA DA CONCEIÇÃO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO MORDENITA A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM
AMAZÔNICO**

BELÉM-PA
2025

YASMIM SILVA DA CONCEIÇÃO

**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO MORDENITA A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM
AMAZÔNICO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará, como requisito para obtenção do título de Bacharel em engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo

Orientador: Eng. Quím. Dr. Ossalin de Almeida

BELÉM-PA
2025

**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)**

S586s Silva Da Conceição, Yasmim.
Síntese de Zeólita Tipo Mordenita a Partir de Caulim
Amazônico / Yasmim Silva Da Conceição, . — 2025.
45 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
Coorientador(a): Prof. Dr. Ossalin de Almeida
Trabalho de Conclusão (Graduação) - Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Faculdade de Engenharia Química,
Belém, 2025.

1. Ativação Térmica. 2. Materiais Mesoporosos. 3.
Zeólitas. 4. Síntese. I. Título.

CDD 660.2

YASMIM SILVA DA CONCEIÇÃO

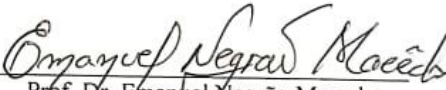
**SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO MORDENITA A PARTIR DE REJEITO DE CAULIM
AMAZÔNICO**

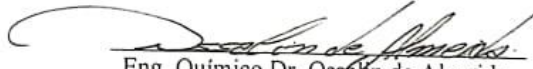
Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção de grau de bacharel em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará.

Data de aprovação: 10/04/2025


Conceito: Excelente

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(Orientador ITEC/UFPA)


Eng. Químico Dr. Osvaldo de Almeida.
(Orientador ICEN/UFPA)


Prof. Dr. Nélcio Teixeira Machado
(Membro ITEC/UFPA)


Prof. Dr. Heriberto Rodrigues Bintencourt
(Membro ICEN/UFPA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ter me guiado e concedido capacidade para conseguir meus objetivos.

Aos meus pais, Adriano Madson Sozar da Conceição e Odielia dos Santos Silva, pela vida e construção desse percurso, concedendo-me apoio incondicional.

À minha família, e em especial, a minha avó Norma de Nazaré dos Santos Silva, por ter sido exemplo de coragem e perseverança em toda a minha vida.

Ao meu orientador e amigo, Ossalín de Almeida, por todo encorajamento, suporte e dedicação nesse processo.

Aos meus companheiros de trajetória acadêmica, Renato Sena Rodrigues, Mateus Silva, Willken Almeida e Jhonata dos Reis, por todas as risadas e momentos de descontração, sem dúvidas, contribuíram para uma jornada mais leve.

Aos meus amigos fiéis, o suporte necessário de anos de amizade e confiança. Beatriz Ferreira, Ariel Monteiro, Bettina Ponce, Maísa Farias, Yuji Kobayashi, Carolina Carvalho, Vinicius Dória, Reinaldo Ribeiro, Marcio Ribeiro, Renan Sena, vocês contribuíram com essa jornada e sou grata a cada um de vocês.

As minhas irmãs de fé, Denise Melo, Ester Miranda, Jackeline Negrão, Jamyne Melo, Manuela Rodrigues, Tajine Rodrigues, Vanessa Melo, por todo apoio e motivação, principalmente nos momentos mais difíceis.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo a síntese da zeólita tipo mordenita de sódio a partir do caulim. O processo começou com o tratamento térmico do caulim a 700 °C por 2 horas, visando obter a metacaulinita, que posteriormente foi tratada com ácido clorídrico (8 mol.L⁻¹) a 90 °C por 6 horas. A síntese das zeólitas foi realizada pelo método estático, utilizando a metacaulinita desaluminizada em quatro diferentes condições de Si/Al: 10:1 (Z1), 20:1 (Z2), 30:1 (Z3) e 50:1 (Z4), a 150 °C por 72 horas. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDX), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS), Análise Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA). Os resultados do EDX mostraram variações nas composições das amostras Z1, Z2 e Z3. A amostra Z1 apresentou o maior teor de silício (49,75%) e alumínio (10,85%), conferindo-lhe maior estabilidade e estrutura densa. A amostra Z2 se destacou pela alta concentração de sódio (22,15%). Z1 e Z3 apresentaram as melhores razões Si/Al (22,20% e 22,75%). A amostra Z4, com razão Si/Al de 11,90, mostrou um equilíbrio entre silício e alumínio. Além disso, com uma alta concentração de sódio (22,45%), superior às amostras Z3 (11,80%) e Z2 (7,65%), Z4 é uma zeólita rica em sódio. O DRX apresentou sete picos principais, típicos da estrutura microporosa da mordenita, evidenciando que Z4 é a amostra mais adequada para a síntese de mordenita de sódio.

Palavras-chave: Ativação Térmica. Materiais Mesoporosos. Zeólitas. Síntese.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize sodium mordenite-type zeolite from kaolin. The process began with the heat treatment of kaolin at 700 °C for 2 hours, aiming to obtain metakaolinite, which was subsequently treated with hydrochloric acid (8 mol.L⁻¹) at 90 °C for 6 hours. The synthesis of zeolites was carried out by the static method, using dealuminated metakaolinite in four different Si/Al conditions: 10:1 (Z1), 20:1 (Z2), 30:1 (Z3) and 50:1 (Z4), at 150 °C for 72 hours. The samples were characterized by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), Thermogravimetric Analysis (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA). The EDX results showed variations in the compositions of samples Z1, Z2 and Z3. Sample Z1 presented the highest silicon (49.75%) and aluminum (10.85%) content, giving it greater stability and dense structure. Sample Z2 stood out for its high sodium concentration (22.15%). Z1 and Z3 presented the best Si/Al ratios (22.20% and 22.75%). Sample Z4, with a Si/Al ratio of 11.90, showed a balance between silicon and aluminum. Furthermore, with a high sodium concentration (22.45%), higher than samples Z3 (11.80%) and Z2 (7.65%), Z4 is a sodium-rich zeolite. XRD revealed seven main peaks, typical of the microporous structure of mordenite, evidencing that Z4 is the most suitable sample for the synthesis of sodium mordenite.

Keywords: Thermal Activation. Mesoporous Materials. Zeolites. Synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas da Caulinita.	11
Figura 2. Localização da reserva de caulim na região do Rio Capim.	14
Figura 3. Diagrama da montagem dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 .	16
Figura 4. Canal e a relação entre unidades tetraédricas de PBU e SBU.	17
Figura 5. Construção de estruturas zeolíticas a partir da unidade primária.	17
Figura 6. Estrutura cristalográfica da mordenita.	19
Figura 7. Esquema de construção para a zeólita mordenita	20
Figura 8. Ilustração esquemática da autoclave: (A) Representação externa e (B) Representação interna.	24
Figura 9. Análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim.	28
Figura 10. Difratoograma de Raios-X das amostras K e MK. (K: caulinita e Q: quartzo)	29
Figura 11. Difratoograma de Raios-X das amostras metacaulinita tratada com HCl (MKH) e da zeólita mordenita de sódio (Z4) na razão Si/Al de 50:1.	30
Figura 12. Micrografia das amostras MK (A) e MKH. Ampliação de A e B (5kx, 20kV).	31
Figura 13. Micrografia da amostra Z1. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.	32
Figura 14. Micrografia da amostra Z2. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.	33
Figura 15. Micrografia da amostra Z3. Ampliação de 500x (A) e 1kx (B), 20kV.	33
Figura 16. Micrografia da amostra Z4. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do Caulim nas principais jazidas do mundo.	12
Tabela 2. Reservas nacionais de caulim (10^6 t)	13
Tabela 3. Aplicações das zeólitas sintéticas.	16
Tabela 4. Classificação das zeólitas conforme sua razão Si/Al.	18
Tabela 5. Relação Si/Al e capacidade de troca catiônica (C.T.C) em miliequivalentes.	18
Tabela 6. Características da zeólita mordenita.	19
Tabela 7. Composição do caulim (K), metacaulim (MK) e metacaulim tratado com HCl 8 mol.L^{-1} (MKH).	26
Tabela 8. Composição química dos materiais de partida e dos produtos obtidos (% , p/p).	35

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	OBJETIVOS	10
2.1.	Objetivo geral	10
2.2.	Objetivos específicos	10
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	11
3.1.	Caulim	11
3.2.	Importância mundial do caulim	12
3.2.1.	Levantamento comercial do caulim	12
3.2.2.	Levantamento nacional de produção	13
3.2.2.1.	Caulim amazônico	13
3.2.3.	Beneficiamento	14
3.3.	Zeólitas	15
3.3.1.	Estrutura e classificação das zeólitas	16
3.3.2.	Mordenita	19
3.4.	Síntese de zeólitas	21
3.4.1.	Sínteses hidrotérmica	22
3.4.2.	Sínteses seca	22
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1.	Materiais	24
4.2.	Métodos	24
4.2.1.	obtenção da metacaulinita	24
4.2.2.	Densidades real (ρ_r), aparente (ρ_a) e porosidade (ϵ)	24
4.2.3.	Lixiviação ácida do mk	24
4.2.4.	Síntese da mordenita de sódio a partir do mkh	25
4.2.5.	Caracterização dos materiais	26
4.2.5.1.	Composição química	26
4.2.5.2.	Análise termogravimétrica (tg) e térmica diferencial (dta)	26
4.2.5.3.	Difração de raios-x (drx)	26
4.2.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (mev/eds)	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1.	Caracterização dos materiais	28

5.1.1. Perda de massa e composição química do caulim	28
5.1.2. TG/DTA	29
5.1.3. DRX	30
5.1.4. MEV/EDS	33
6. CONCLUSÃO	38
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	39
REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas cinco décadas, a instalação de empresas voltadas à extração e transformação de minerais como caulim, minério de ferro e bauxita na Amazônia brasileira tornou o Estado do Pará uma das maiores províncias minerais do mundo. No entanto, o processamento desses minerais gera grandes quantidades de rejeitos, que atualmente representam um passivo ambiental para a indústria de mineração e uma grave problemática na região, onde vastas áreas são desmatadas para sua disposição. Diante disso, a comunidade científica tem intensificado pesquisas para encontrar formas de aplicar esses materiais de maneira sustentável. O Brasil, especialmente o Pará, destaca-se na produção de caulim e é reconhecido mundialmente pela sua rica diversidade de recursos minerais, tornando a região uma das mais importantes do país, sendo constantemente estudada e explorada (Monteiro, 2005; Maia et al., 2019; Menezes et al., 2017).

Um desses rejeitos, o que se origina do processo de beneficiamento do caulim das regiões do Rio Jari e Rio Capim (nordeste do Pará), é objeto de estudo em várias pesquisas que buscam seu aproveitamento. Esse insumo é constituído essencialmente de caulinita, sendo que sua composição muda de acordo com a região de origem, surge assim, os estudos dedicados a produção de zeólitas como formas alternativas para o reaproveitamento do caulim (Barbosa, 2019; Hildebrando et al., 2012; Barata, Angélica, 2012; Santos et al., 2013; Maia et al., 2014; Melo, 2019).

Segundo a definição clássica de Breck (1974), zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, que possuem estrutura aberta, constituídas por tetraedros de sílica $[\text{SiO}_4]$ e alumina $[\text{AlO}_4]$, interligados por átomos de oxigênio. No entanto, atualmente, este conceito pode ser expandido a fim de incluir muitos materiais que possuem estruturas semelhantes e que apresentem em sua composição outros cátions além do Si e Al, tais como: Na, B, Ge, Fe, P, Co, Zn, etc (Hildebrando et al., 2012a).

Nesse aspecto, esses materiais têm atraído uma atenção considerável dos pesquisadores devido às suas propriedades catalíticas, permeabilidade, propriedades de adsorção e assim por diante. Essas propriedades permitem que eles sejam aplicados em diferentes campos, incluindo refino de petróleo, tratamento de águas residuais, purificação de gás, dessalinização de água do mar, dessecante, corretivo do solo, aditivos para alimentos para animais, entre outros. Recentemente, o desenvolvimento mundial e a investigação sobre a adsorção de sistemas sustentáveis são objetos frequentes de pesquisa (Johnson; Arshad 2014;

Tijjani Abdullahi et al., 2017; Abdul Khaleque et al., 2020; Yichuan Li et al., 2021; Changling Feng et al., 2021).

Dentre esses materiais, a mordenita tornou-se alvo de pesquisas em processos como: separações de adsorção de misturas gasosas e líquidas envolvendo componentes ácidos; além de apresentar grande aplicação na indústria como catalisador em reações importantes como: hidrocrackeamento, hidroisomerização, alquilação. Esse material apresenta como vantagens sua uniformidade, tamanho de poros bem definidos, estabilidade térmica, elevada área superficial interna, estrutura flexível e acidez relativamente alta. Contudo, a desvantagem está relacionada com o tamanho dos canais e cavidades, as quais geram limitações nas aplicações catalíticas (Bajpai, 1986; Aly et al., 2012; Oprea, 2008).

Nesse contexto, o presente trabalho visa a produção de materiais zeolíticos a partir do resíduo da produção de caulim na Amazônia. Aplicando para isso, o método de síntese hidrotérmica e cristalização a partir do caulim ativado termicamente, com o intuito de avaliar as melhores condições de obtenção e otimização do material.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o processo de síntese de mordenita de sódio a partir do caulim desaluminizado pelo método estático.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização química do caulim;
- Realizar a ativação térmica para a obtenção da metacaulinita;
- Realizar a desaluminização da metacaulinita;
- Sintetizar a zeólita mordenita de sódio a partir do caulim desaluminizado pelo método estático em três condições de reação, razão Si/Al de 10:1, 30:1 e 50:1;
- Caracterizar as amostras dos materiais quanto a estrutura, composição química e morfologia.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

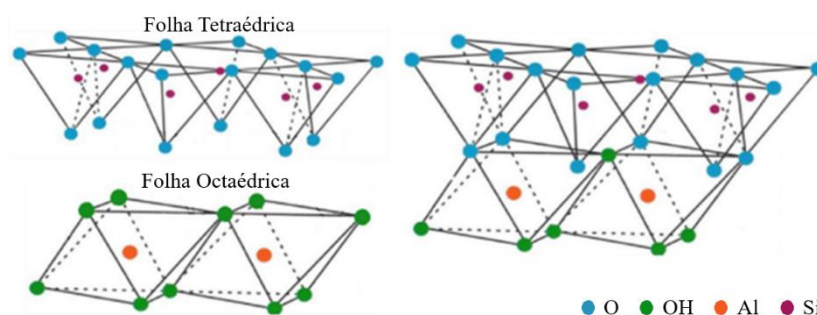
3.1. Caulim

O Caulim é uma rocha geralmente de cor branca, formada por grupos de silicatos hidratados de alumínio, originados pela decomposição de feldspatos de potássio, granito e silicatos de alumínio. A origem da palavra – Kauling – remonta ao norte da China, a qual significa colina alta, referenciando o local de onde o material é extraído a muito tempo (Buyondo, 2022).

Esse material pode ser agrupado em categorias gerais, os primários – formados pela ação do intemperismo ou alterações hidrotermais em rochas com alto teor de Alumínio e feldspatos, como granitos, riólitos e micas, em particular a muscovita – e secundários – ou sedimentar 21, resulta do transporte, deposição ou purificação de caulins primário, sendo constituído por partículas de caulinita dendrítico – com base em sua gênese e ocorrência geológica (Hildebrando, 2012). Sendo um dos minerais mais comuns na terra, pode ser facilmente identificado pela morfologia plaquetária e pela granulometria extremamente pequena de sua partícula. Os tipos minerais de seu grupo incluem caulinita, haloisita, dickita e nacrita, (Barbosa, 2019; Brigatti et al. 2011).

A caulinita é um mineral de argila, o qual possui a fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, com uma estrutura do tipo 1:1, na qual é formada por folhas tetraédricas de sílica (SiO_2 , 46,54%), e folhas octaédricas compostas por alumina (Al_2O_3 , 39,50%) (Mitchell, 2005; Melo, 2019). Enquanto o silício é ligado a átomos de oxigênio, a folha de alumínio por um lado é recoberta por grupos OH e por outro por átomos de oxigênio (Figura 1). Contudo, além dos metais citados, a estrutura da caulinita apresenta-se por vezes com outros elementos, os quais podem ser expressos em termos de óxido de vários elementos e apresentando-se de forma variada. (Barbosa, 2019; Santos et al. 2013).

Figura 1. Representação esquemática das folhas tetraédricas e octaédricas da Caulinita.



Fonte: adaptado de Schackow (2015).

3.2. Importância mundial do caulim

3.2.1. Levantamento Comercial do Caulim

As reservas mundiais de caulim estão amplamente distribuídas geograficamente. Cerca de 4 países detêm 95% de território para exploração estimado de aproximadamente 15 bilhões de toneladas, Estados Unidos com um representativo de 53%, Brasil 28%, Ucrânia 7% e Índia com 7% (Mártires, 2009). A produção mundial de caulim, no ano de 2011, foi de 37 milhões de toneladas, enquanto que a produção brasileira chegou a 2,14 milhões de toneladas, correspondendo a aproximadamente 5,8% da produção mundial. Outros países como Uzbequistão (19,0%), Estados Unidos (16,0%), Alemanha (12,1%) e República Checa (9,0%) representam os maiores produtores de caulim no mundo (Spacov et al., 2021).

Outrossim, a localização geográfica da fonte do caulim pode determinar características físico-químicas intrínsecas ao material, apesar do beneficiamento ser bastante similar industrialmente, o que contribui para a isenção da variação mineral na composição do material e aplicação do produto final. Como forma de representação estatística, a Tabela 1 mostra a composição química de caulins encontrados em diversas regiões do mundo (Coelho et al., 2007).

Tabela 1. Composição do Caulim nas principais jazidas do mundo.

Óxidos (%)	Nigéria (Ahoto)	Israel	Índia (Kerala)	Inglaterra (Cornwall)	Brasil (Amazônia)	EUA (Geórgia)
SiO ₂	72,455	57,8	45,9	47,3	45,0	44,6
Al ₂ O ₃	18,963	28,5	38,9	37,3	38,2	38,0
Fe ₂ O ₃	1,047	1,7	0,51	0,8	0,70	0,2
TiO ₂	1,485	2,3	0,49	0,1	1,19	1,48
CaO	-	0,1	0,05	<0,1	0,83	0,01
Na ₂ O	0,021	<0,1	0,08	<0,1	0,02	0,01
K ₂ O	0,431	0,2	0,03	1,3	0,07	0,04

Fonte: Adaptado de Hildebrando (2012).

Sendo assim, independente da região de obtenção, – algumas localidades com altos teores de sílica e outras não – os caulins oferecem um conjunto de características que os tornam acessíveis em diversos ramos industriais, tais como resistência aos meios ácidos e alcalinos; variedade de granulometrias, que permite que seja utilizado no ramo industrial de papéis, cerâmicas, catálise, tintas, além de possuir uma interessante interação com polímeros (Golubeva et al., 2020; Coelho et al., 2007; Santos et al., 2013).

3.2.2. Levantamento Nacional de Produção

Dentre o território brasileiro, as Unidades da Federação com maiores índices de produção são Pará (56%), Amazonas (41%) e Amapá (2%), respectivamente. As reservas brasileiras medidas e indicadas alcançam 7,2 milhões de toneladas, contribuindo principalmente para a cobertura de papéis especial, com alta alvura. A Tabela 2 mostra a relação por Estado em nível de produção (Spacov et al., 2021).

Além disso, ocorre a predominância de caulim primário nos demais Estados, oriundo da alteração de pegmatitos em consonância com o intemperismo de granitos, destacando-se os Estados de São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná.

Tabela 2. Reservas nacionais de caulim (10⁶ t)

UF	Medida Minério	Indicada Minério	Inferida Minério	Total de Minério
PA	5.106	6.138	2.359	13.698
AM	3.785	3.461	2.798	10.044
AP	268	130	-	398
SC	92	12	15	129
GO	18	16	80	114
SP	26	20	20	66
RS	24	20	8	42
MG	18	13	2	34,17
PR	16	11	15	32
PI	1	1	1	13
BA	6	3	3	12
ES	-	7	-	7
PE	6	-	-	6

Fonte: Autora (2025)

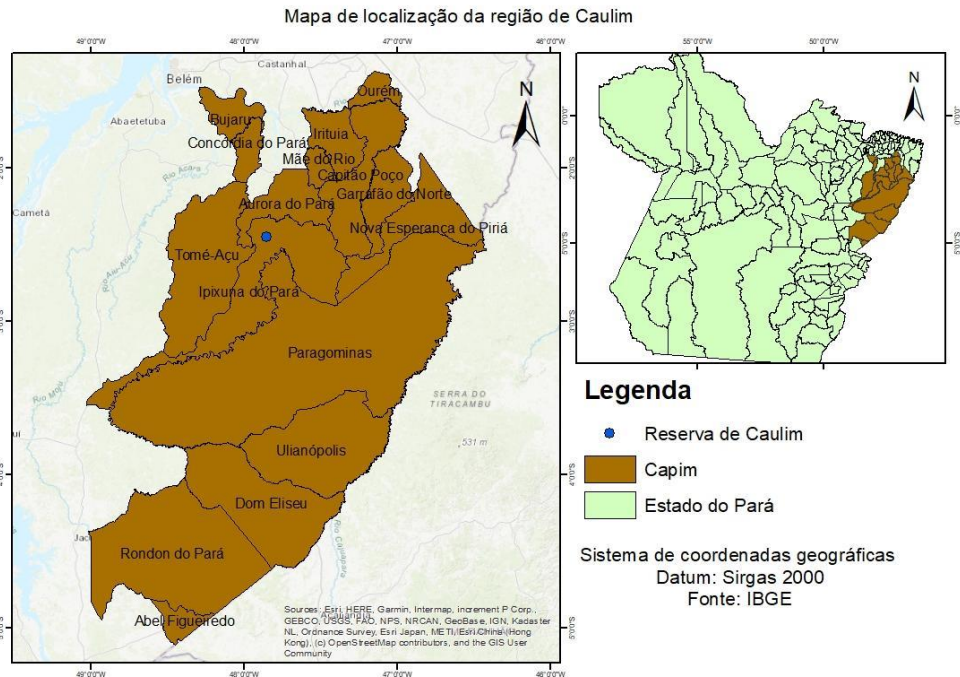
3.2.2.1. Caulim Amazônico

As três principais minas de beneficiamento de caulim na Amazônia, estão localizadas nas proximidades do Rio Jari, Amapá, sendo atualmente explorada pela empresa Caulim da Amazônia S.A., (CADAM) e na região do Rio Capim, nordeste do estado do Pará, com o processo de beneficiamento realizado pelas empresas Imerys Rio Capim Caulim S.A., (IRCC) e Pará Pigmentos S.A., (PPSA) (Lima et al., 2013). Assim, a distribuição da exploração da região destaca aproximadamente a IRCC (40%), a PPSA (24%) e a CADAM (32%) que possui sua planta de beneficiamento no Pará e sua mina no estado do Amapá (Mártires, 2009).

A região do Rio Capim, localizada entre a rodovia Belém-Brasília no trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio entre o médio curso do Rio Capim, é o maior distrito caulínico

da região amazônica, detentor das maiores reservas brasileiras. Esse beneficiamento gera mais de 500 mil de toneladas anuais de um resíduo decorrente da etapa de centrifugação (Barata; Angélica, 2012). A Figura 2, mostra a localização da extração do caulim no Estado do Pará.

Figura 2. Localização da reserva de caulim na região do Rio Capim.



Fonte: Autora (2025)

Os depósitos de caulim da Amazônia são, em grande maioria, do tipo sedimentar, caracterizando-se pela sua granulometria fina e baixas concentrações de minerais residuais em sua composição, isso, sendo definidos como caulins secundários (Santos et al. 2013). Os depósitos explorados nas minas PPSA e IRCC se dividem em quatro litologias, são elas: caulim duro, caulim intermediário, caulim macio, e caulim laterítico, cuja principal diferenciação entre eles está na granulometria e no percentual de quartzo presente no argilomineral. Além disso, a medida em que a profundidade de ocorrência do perfil litológico aumenta, algumas modificações características são observadas, tais como, aumento de alvura e da granulometria, elevação do percentual de quartzo e diminuição de algumas impurezas próprias do mineral da região (Teixeira, 2014; Carneiro et al, 2003).

3.2.3. Beneficiamento

No beneficiamento de caulim, dois tipos de rejeitos são gerados: o primeiro, oriundo da etapa de desareamento, é constituído de quartzo – aproximadamente 10% –, o segundo a

quantidade representa cerca de 26% da produção bruta. Esse rejeito é obtido por meio das etapas de centrifugação, separação magnética, branqueamento e filtração, e posteriormente armazenado em lagoas de sedimentação (Santos et al., 2013). Além disso, é constituído essencialmente pelo argilomineral caulinita, como sua granulometria e alvura foi classificada como inadequada para utilização em cobertura de papel, esse rejeito configura um grande potencial como matéria prima em vários processos e para diferentes tipos de aplicações (Barrer, 1978; Pérez-Botella, 2022). Suas principais aplicações industriais consistem em material de enchimento (filler) no preparo de papel e na composição das pastas cerâmicas.

Outrossim, o caulim também é usado na fabricação de materiais refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, produtos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios etc (de Souza Santos, 1989; Sousa et al., 2020).

3.3. Zeólitas

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos – sódio, potássio, magnésio e cálcio –, nos quais os tetraedros de silício e alumínio são unidos pelos vértices através do átomo de oxigênio (Breck, 1978; Santos, 2021). Diferentemente dos materiais adsorventes comuns como as aluminas, carvão ativo e a sílica gel – amorfos e com poros de diâmetros variáveis –, uma das principais características das zeólitas é que se constituem em materiais cristalinos cuja distribuição de poros e canais são bem definidos e uniformes, contribuindo para sua utilização como um adsorvente ou catalisador que apresentam alta seletividade (Luz, 1994; Flores, 2017).

Como forma de atenuar os impactos ambientais ocasionados pelo uso de reagentes puros nas sínteses de zeólitas, as pesquisas direcionaram seu foco para a procura de resíduos ou materiais de baixo valor como matéria-prima em vez de reagente químico puro. Dessa forma, fontes alternativas de sílica e alumina, como cinzas, vidros vulcânicos, diatomitas e argilas, apresentaram-se como alternativas promissoras na produção de zeólitas (Hildebrando et al., 2014; Young Liu et al., 2019).

Com os avanços na pesquisa para os possíveis usos dos materiais zeolíticos, a produção de zeólitas sintéticas se intensificou, apresentando-se com cátions de compensação com capacidade de troca iônica, baixo teor de impurezas e alto valor agregado (Hildebrando, 2012). Dessa maneira, contribui em processos ambientais, industriais, comerciais, craqueamento e alquilação, entre outros (Abdul Khaleque et al. 2020; Scott, 2021). A Tabela 3 exemplifica as aplicações de alguns tipos de zeólitas sintéticas.

Tabela 3. Aplicações das zeólitas sintéticas.

Zeólita	Forma Catiônica	Aplicação
A	Na	Aditivo em asfalto quente, formulação de detergentes e tratamento de efluentes suínos. Remoção de contaminantes radioativos, adsorção de gás, catalisador.
	Ca	
	K	
P	Na	Tratamento de águas contaminadas, agricultura, adsorção, catálise.
X	Na	Biotecnologia, armazenamento de energia, adsorção de gás.
	Ca	
Y	Na	Petroquímica, Biotecnologia.
	K	
Mordenita	Ag	Adsorção de gás, catálise.
	H	
ZMS-5	Na	Indústria petroquímica.

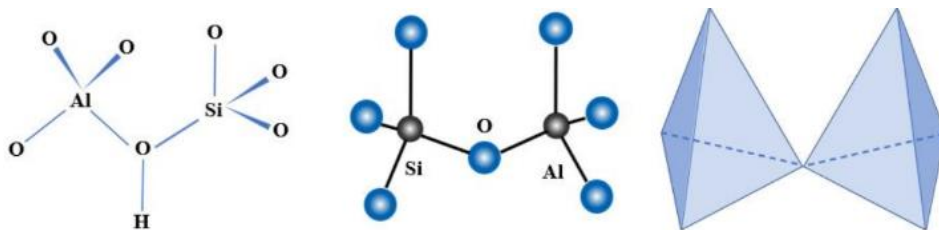
Fonte: Adaptado de Abdul Khaleque et al., (2020).

3.3.1. Estrutura e Classificação das Zeólitas

A classificação das zeólitas pode ser realizada de acordo com diversos critérios, como por exemplo: por subunidade estrutural, por abertura dos poros, por sistema de canais, pela densidade da estrutura, por sequências de coordenação, entre outros. Segundo a relação sílica-alumina, existem mais de duzentos tipos de zeólitas e cerca de 251 classificações de zeólitas de acordo com a estrutura (Abdul Khaleque et al., 2020; Yichuan Li et al., 2021). Além disso, o número de átomos de silício e alumínio na estrutura zeolítica afetará consideravelmente suas propriedades, haja vista que esses materiais podem possuir dois tipos de sítios ácidos ativos: sítios de ácido de Bronsted (SAB) e sítios de ácido de Lewis (SAL) (Valadares, 2020).

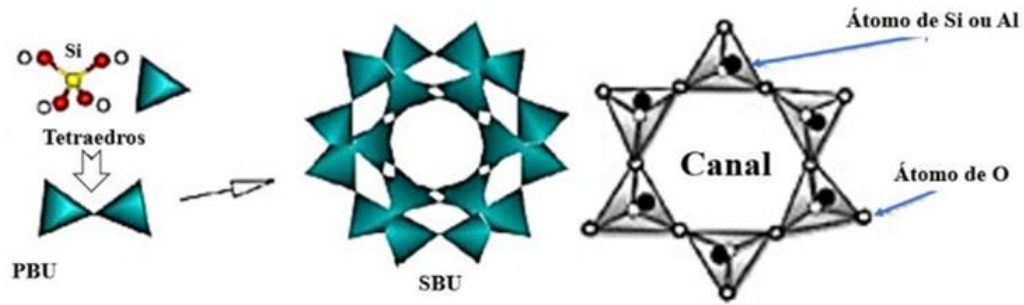
A rede tridimensional das zeólitas têm cavidades abertas nas formas de canais e gaiolas, que são ocupados por água moléculas e cátions não estruturais. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de espécies moleculares (Böer 2013; Scott, 2021). A Figura 3 demonstra a formação dos tetraedros de sílica e alumina.

Figura 3. Diagrama da montagem dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4 .



Fonte: Adaptado de Abdul Khaleque et. al., (2020).

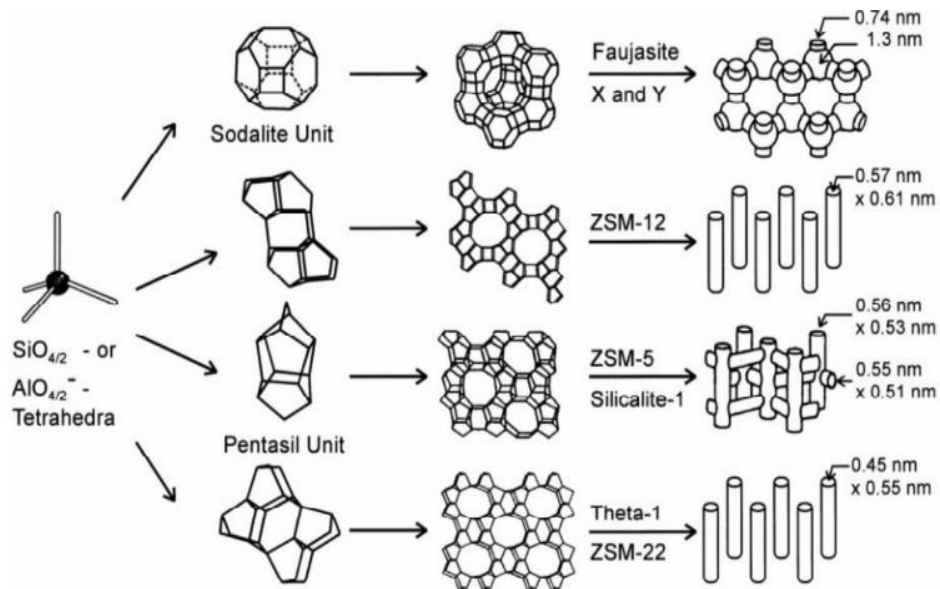
Figura 4 – Canal e a relação entre unidades tetraédricas de PBU e SBU.



Fonte: Adaptado de Abdul Khaleque et. al., (2020).

Assim, como observa-se na Figura 4, a junção dos tetraedros de Si e Al, combinados de várias maneiras, resultam na formação de diferentes estruturas tridimensionais – unidades de rede, a qual é formada pela relação entre a unidade de construção primária tetraédrica (PBU) e a estrutura da unidade de construção secundária (SBU) – com diferentes tamanhos de canais e cavidades (Böer, 2013; Abdul Khaleque et al., 2020). Na Figura 5 tem-se a formação de diferentes estruturas zeolíticas a partir de unidades de construção primárias distintas.

Figura 5 – Construção de estruturas zeolíticas a partir da unidade primária.



Fonte: Chaves (2014).

De acordo com a razão Si/Al, as zeólitas sintéticas podem ser classificadas em três tipos: com baixo teor de Si, com teores intermediários de Si e com altos teores de Si, conforme a Tabela 4. Essa razão é uma propriedade importante, haja vista que contribui na densidade da

carga negativa da rede cristalina, e, conseqüentemente, a densidade e a força dos sítios ácidos (Weitkamp e Puppe, 1999;)

Tabela 4 – Classificação das zeólitas conforme sua razão Si/Al.

Classificação	Razão Si/Al	Zeólita sintética
Baixo teor de Si	< 5	4 A X Y
Teor intermediário de Si	5,0 – 10,0	NaP1 L
Alto teor de Si	> 10,0	ZSM - 5

Fonte: Adaptado de Horn (2015), apud Auerbach et al., (2003).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os materiais são classificados de acordo com o tamanho dos poros, sendo as zeólitas avaliadas como materiais microporosos – essa estrutura faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna maior em relação à externa, apresentando-se altamente eficiente em processos de adsorção (Böer, 2013). Diante disso, a Tabela 5, mostra a relação Si/Al de algumas das principais zeólitas presentes na literatura, como também, a dimensão dos poros e a capacidade de troca catiônica.

Tabela 5 – Relação Si/Al e capacidade de troca catiônica (C.T.C) em miliequivalentes.

Zeólita	Relação Si/Al	Diâmetro do poro (Å)	Troca catiônica (mEq.g ⁻¹)
A	1,00 – 1,25	4,1	5,3
X	1,00 – 1,50	7,4	4,5
Y	1,50 – 3,00	7,4	3,26
Chabazita	1,60 – 3,00	3,8 x 3,8	5,0
P	1,50 – 3,50	3,1 x 4,5; 2,8 x 4,8	5,3
Analcima	1,80 – 2,90	2,6	4,9
Erionita	3,00 – 6,50	3,6 x 5,1	3,8
Mordenita	4,10 – 5,00	6,5 x 7,0; 2,6 x 5,7	2,6
Clinoptilotita	4,25 – 5,25	3,9 x 5,4	2,6
ZSM - 5	> 5	5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6	2,1
Beta	> 5	7,6 x 6,4; 5,6 x 5,6	6,6

Fonte: Adaptado de Abdul Khaleque et al., (2020); Breck (1974) e Morais et al., (2011); Hildebrando, (2012)

Sendo assim, é possível inferir os variados tipos de zeólitas e com base nas relações e características únicas de cada material, definir usos e maneiras mais adequadas na produção e funcionalização de cada sintético.

3.3.2. Mordenita

A descoberta do material conhecido atualmente como mordenita, remonta ao ano de 1864 aproximadamente na costa da Baía de Fundy no Canadá. Seu nome é uma referência à região de Modern. Por volta de 1961, Meier determinou a estrutura de cristal da mordenita e em 1971 Gramlich refinou usando cristais naturais trocados com sódio. A composição ideal para a mordenita é: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{196}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, e apresenta superfície interna em torno de $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; além disso, sua razão de Si/Al é alta, com valores entre 5 e 20. Conferindo à mordenita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos (Luz, 1995; Braga & Morgon, 2007).

A mordenita é classificada como (MOR) de acordo com sua estrutura e microporosa em relação ao tamanho de poros, e apresenta algumas outras características, as quais estão dispostas na tabela 6 (Oprea et al., 2008).

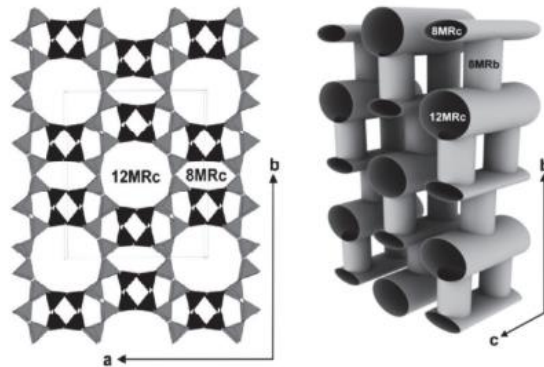
Tabela 6 – Características da zeólita mordenita.

Geometria ortorrômbica	Dimensões da cela unitária	Composição ideal	Razão Si/Al	Subclasse tamanho de poro	Estrutura espacial
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a = 18,13 Å b = 20,5 Å c = 7,52 Å	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$	≥ 5	Grande (7,0 x 6,5 Å).	<i>Cmcm</i> .

Fonte: Adaptado de Oprea et al., (2008).

Como pode-se observar na tabela cima, a mordenita pertence ao grupo espacial *Cmcm*, a qual possui estrutura composta por sistemas de canais de abertura elíptica, com sistema cristalográfico ortorrômbico SBU 5-1 e configura dimensões de cela unitária igual a: a = 18,13 Å, b = 20,5 Å e c = 7,52 Å. Na direção [001] existe um canal com 12 membros (12MR) com poros de 12 átomos de oxigênio (dimensões 7,0 x 6,5 Å) e outro de 8 membros (8MR) com 8 átomos de oxigênio (dimensões 5,7 x 2,6 Å), ambos paralelo ao eixo c (Shiokawa et al., 1989). A demonstração do sistema cristalográfico do material está representada nas figuras 6 (a) e (b), respectivamente.

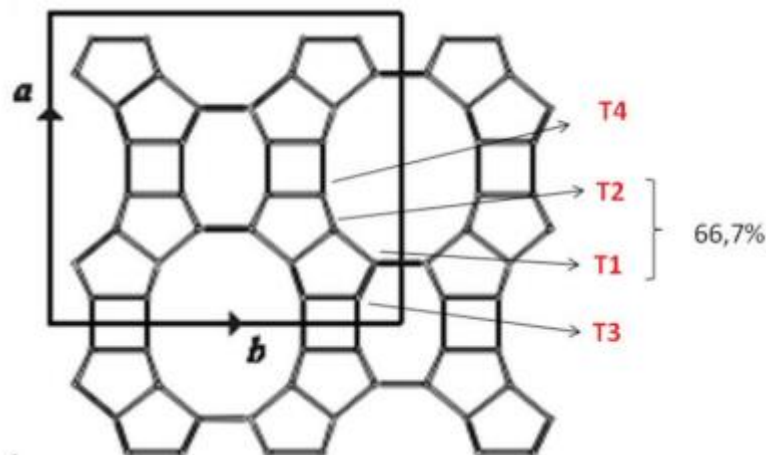
Figura 6. Estrutura cristalográfica da mordenita.



Fonte: Shinzato et al., (2008).

A mordenita é constituída por dois sistemas de canais de abertura elíptica bidimensional os quais se interconectam por meio da combinação de anéis de cinco tetraedros, com 12 membros – átomos de 15 oxigênios – de 0,65 x 0,70 nm, interconectados por anéis de quatro tetraedros, com 8 membros de 0,34x0,48 nm. Os arranjos são combinados até formarem cadeias, as quais se unem para formar lâminas com quatro diferentes tipos de tetraedros cristalograficamente não equivalentes, T1, T2, T3 e T4, o que garantem a característica da zeólita. T1 e T2 são distribuídos igualmente, representando 66,7% do total dos tetraedros da célula unitária e o restante divididos entre T3 e T4, como apresentado na figura 7 (Baerlocher et al., 2007).

Figura 7 – Esquema de construção para a zeólita mordenita



Fonte: Adaptado de IZA, (2015).

A mordenita tem sido empregada na catálise de diversas reações, devido à sua elevada acidez e estabilidade térmica (Lu, et al., 2006). Recentemente, vem se desenvolvendo o uso da mordenita como matrizes para o crescimento de clusters semicondutores. As propriedades

ópticas foram recentemente medidas e demonstraram um comportamento ótico não linear, que pode ser tecnologicamente útil no futuro (Braga & Morgon, 2007).

3.4. Síntese de zeólitas

A compreensão dos processos de síntese de zeólitas torna possível otimizar, aperfeiçoar e gerenciar de maneira mais eficiente o tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável a aplicação industrial de zeólitas, especialmente aquelas com sínteses complexas e de alto custo. Considera-se que uma síntese é bem-sucedida quando se observa a formação de uma única fase de zeólita cristalina pura (Vieira; Rodrigues; Martins, 2014).

A maioria das sínteses de uma zeólita usa aluminato de um metal para prover o alumínio da mistura reacional. Como fonte de silício, os mais usados são os silicatos solúveis e seus hidratos. A maioria das zeólitas são sintetizadas sob condições alcalinas, com o pH, geralmente entre 9 e 13. O íon hidróxido (OH⁻) é definido como agente mineralizante – cuja é despolimerizar e/ou hidrolisar as partículas de aluminossilicatos amorfos até a taxa apropriada. Ele é indispensável para alcançar a supersaturação, que torna possível a nucleação e crescimento dos cristais –, influenciando na razão Si/Al, dependendo do tipo de zeólita (Fernandes, 2006; Ertl et al., 2008).

Por se tratar de uma formação cristalina específica para cada determinação de zeólita, a composição molar torna-se o principal fator a ser considerado na mistura reacional, podendo ser considerado vários tipos de combinações de composição. Devido à sua não-toxicidade, baixo custo, estabilidade e condutividade térmica, a água é usada como solvente na maioria das sínteses de zeólitas, como um direcionador de estrutura opcional, é adicionada em quantidade estequiométrica necessária para dissolver as fontes de alumínio e silício (Ertl et al., 2008; Weitkamp; Puppe, 1999; Ravi et al., 2020).

A temperatura ideal varia de acordo com a zeólita desejada e as condições escolhidas, sendo que o tempo de cristalização pode variar entre alguns minutos até vários meses (Weitkamp; Puppe, 1999). Isso ocorre devido a temperatura influenciar no tempo de cristalização e na natureza da fase cristalizada, fazendo com que aumente tanto a taxa de nucleação quanto a de crescimento linear, corroborando para a aumento da fase densa, visto que a fração de água na fase líquida, garante a estabilização do produto. Contudo, a síntese da zeólita é determinada pela ocorrência de sucessivas transformações de fase fazendo com que possibilite uma temperatura limite para a formação de cada tipo de zeólita (Breck, 1974; Wen, et al., 2016).

A nucleação é o processo de formação de uma estrutura atômica cristalina, podendo ocorrer por mecanismos primários ou secundários. A nucleação primária ocorre dentro da solução, enquanto a secundária é catalisada pela presença de cristais fontes, com menor energia de ativação. Os cristais sementes podem ser adicionados no início da síntese para facilitar esse processo. O crescimento do cristal envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo, e, embora o tamanho dos cristais de zeólita aumente linearmente durante grande parte da cristalização, sua taxa de crescimento diminui à medida que o processo se aproxima do fim, atingindo seu tamanho final quando o alumino silicato amorfo é completamente dissolvido (Vieira; Rodrigues; Martins, 2014).

3.4.1. Sínteses Hidrotérmica

A maioria das zeólitas é sintetizada por cristalização hidrotérmica utilizando vapor autógeno, gerado pelo próprio sistema. Inicialmente, os reagentes formam um hidrogel ou precipitado, e a mistura reacional é aquecida em autoclaves sob pressão de vapor autógeno. Após um período de indução, cristais do produto zeolítico começam a se formar, e o material amorfo é gradualmente substituído por cristais zeolíticos. Esses cristais são então recuperados por filtração, lavagem e secagem. O processo de síntese é ilustrado na Figura 8 (Szostak, 1992; Bensafi, et al., 2023).

3.4.2. Sínteses Seca

Em 1990, Xu e colaboradores introduziram uma técnica inovadora para a produção de ZSM-5, convertendo um gel de aluminossilicato seco em contato com vapor de água e amins voláteis, conhecida atualmente como transporte na fase vapor (VPT) ou conversão assistida por vapor (SAC). Esses métodos fazem parte da conversão do gel seco (DGC), que apresenta vantagens sobre a síntese hidrotérmica, como a possibilidade de produzir zeólitas com alta concentração de metal (Al), maior rendimento do produto devido à separação física do gel e da água, redução no tempo de síntese e no consumo de direcionadores caros, além de permitir a preparação de diversas membranas zeolíticas suportadas (Hu et al., 2008; Chen, et al., 2012).

Outrossim, para o método SAC, a quantidade de água deve ser quantitativamente escolhida, tendo em vista a influência significativamente a cristalização. A ausência de água à autoclave, não possibilita a cristalização, entretanto, a adição de água em excesso, prejudica a cristalização. A adição de água em quantidade superior à necessária para manter a pressão de

vapor saturado, permite que a água condensada possa ocupar os espaços nos poros do gel seco (Matsukata et al., 1999; Zheng, et al., 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O caulim usado como fonte de silício e alumínio para a obtenção da zeólita mordenita de sódio foi gentilmente cedido por Imerys Rio Capim Caulim S/A – IRCC (Barcarena-Pará-Brasil). Os reagentes e produtos químicos, silicato de sódio (Na_2SiO_3 , Nuclear, Brasil), brometo de potássio (KBr, VETEC, Brasil), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, VETEC, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH, VETEC, Brasil), ácido clorídrico (HCl, Scharlau, Spain), EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica, Brasil), negro de eriocromo T (ACS, Brasil), sulfato de zinco ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica, Brasil) e hidróxido de amônia (NH_4OH , Dinâmica, Brasil) eram de grau analítico e foram usados como recebidos.

4.2. Métodos

4.2.1. Obtenção da Metacaulinita

O caulim foi seco em estufa (MARCONI MA033/3) a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. O metacaulim foi obtido por meio da decomposição térmica do caulim em forno tipo mufla (LINN ELEKTRO THERM LM 312.6 SO 1729) a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Após o resfriamento, o material calcinado foi armazenado em dessecador e submetido a vácuo, sendo denominado MK.

4.2.2. Densidades Real (ρ_r), Aparente (ρ_a) e Porosidade (Σ)

A densidade real das partículas (ρ_r) foi determinada por picnometria com gás hélio. A densidade aparente (ρ_a) do leito foi calculada usando a massa de alimentação (F) e o volume do leito (VB). A porosidade (leito + partículas) foi calculada com as densidades aparente e real (Equação 1).

$$= 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (1)$$

4.2.3. Lixiviação Ácida do MK

O processo de desaluminização do MK foi realizada em um balão de fundo redondo (1000 mL) contendo 50 g de MK e 500 mL de solução de HCl 8 mol.L^{-1} . A mistura foi aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, sob refluxo e agitação constante (120 rpm). Após esse tempo, o sólido foi

separado por filtração à vácuo e lavado com água deionizada até pH 7. Em seguida, seco em estufa a 105 ± 5 °C até peso constante, sendo denominado MKH.

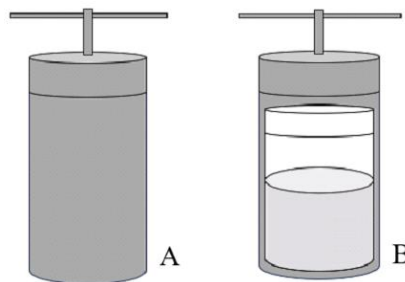
O teor de alumínio nas frações sólida e ácida foi determinado por complexometria utilizando EDTA $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (Rao, et al., 1993). O pH da solução foi ajustado para valores entre 7 e 8 com uma solução de amônia e solução de indicador negro de eriocromo T, a titulação foi realizada com uma solução padrão de sulfato de zinco $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.2.4. Síntese da Mordenita de Sódio a Partir do MKH

A síntese da mordenita de sódio a partir do MKH foi realizada com base no trabalho de Okada et al., 2008, com algumas modificações, sendo executada em duas etapas: a primeira consiste na produção do hidrogel e seu envelhecimento, e a segunda envolve o processo hidrotermal para a formação da mordenita.

O hidrogel foi preparado pela mistura de MKH em quatro diferentes condições de Si/Al: 10:1 (Z1), 20:1 (Z2), 30:1 (Z3) e 50:1 (Z4) com 15 mL de solução de NaOH 5 mol.L^{-1} . O pH da mistura foi medido e ajustado para 12. Em seguida, a mistura foi aquecida a 90 °C por 12 horas, sob refluxo e agitação constante (120 rpm). Após o resfriamento, a suspensão foi transferida para uma autoclave revestida de Teflon (capacidade de 30 mL) e aquecida a 150 °C sob pressão autógena por 72 horas. Após esse período, a autoclave foi resfriada lentamente, o material foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada até alcançar pH 7. Em seguida, o produto foi seco a 80 °C até peso constante.

Figura 8 – Ilustração esquemática da autoclave: (A) Representação externa e (B) Representação interna.



Fonte: Autora (2025).

4.2.5. Caracterização dos Materiais

4.2.5.1. Composição Química

A composição química do caulim foi analisada por fluorescência de raios-X em disco de vidro, com o objetivo de determinar tanto os elementos maiores quanto os traços. Para isso, foi utilizado o espectrômetro sequencial Axios Minerals da PANalytical, equipado com um tubo de raios-X cerâmico e ânodo de ródio (Rh) de 2,4 kW. A coleta dos dados foi realizada com o software SuperQ Manager, enquanto o processamento dos dados foi feito com o software IQ+ da PANalytical, com os resultados normalizados para 100%. Para a preparação do disco de vidro, utilizou-se 1,0 g da amostra para 8,0 g de fundente Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Na preparação da pastilha prensada, foram utilizados 3,0 g de amostra para 0,6 g de parafina.

4.2.5.2. Análise Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA)

As análises oxidantes e não oxidantes foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa e Análise Térmica do Instituto de Geociências, utilizando o modelo DTG-60AH, detector serial nº C30595100098TK. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera oxidante, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, utilizando alumina como padrão interno. A taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ até 1000 °C, e cubetas de alumina foram empregadas, com massas iniciais de 3 mg.

4.2.5.3. Difração de Raios-X (DRX)

As análises foram conduzidas pelo método de difração de pó, utilizando 0,5 g das amostras secas e pulverizadas, em um difratômetro PANalytical XPERT-PRO PW 3050, equipado com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e tubo de raios-X cerâmico com ânodo de cobre (Cu, $K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$). O equipamento operou com parâmetros de 40 kV e 40 mA, com passo de 0,02° em 2 θ , varredura de 4° a 80° em 2 θ , tempo por passo de 30 segundos, fenda divergente de 1/4°, ante espalhamento de 1/2° e máscara de 10 mm. A aquisição dos dados foi realizada com o software X'PERT HighScore, utilizando o banco de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

4.2.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss LEO-1430. As amostras foram preparadas em porta amostra de alumínio (stab) com diâmetro de 12 mm, utilizando fita adesiva de carbono, e posteriormente submetidas à metalização com ouro na presença de gás argônio, no equipamento Emitech K550X, com catodoluminescência Gatan MonoCL3 por 1,5 minutos. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons de 90 μA , com voltagem de aceleração constante de 20 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

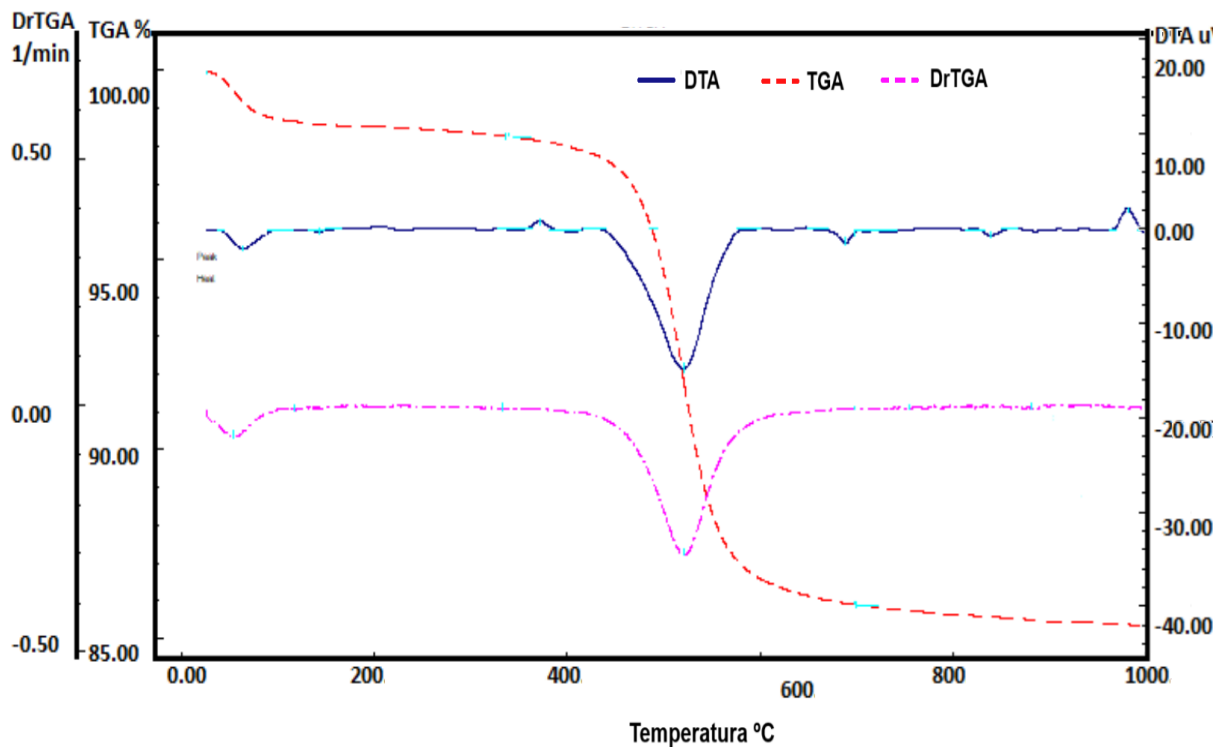
5.1. Caracterização dos materiais

5.1.1. Perda de Massa e Composição Química do Caulim

5.1.2. TG/DTA

A Figura 4 apresenta a análise termogravimétrica do caulim. A perda de peso abaixo de 200 °C está relacionada à remoção de água fisicamente adsorvida. O estágio mais significativo de perda de peso na faixa de temperatura de 350-700 °C, acompanhado de um pico endotérmico correspondente e um pico no sinal de massa a 520 °C, é atribuído à remoção da água estrutural do caulim (Endang, 1993). Além disso, um pico exotérmico acentuado a 981 °C é associado à transformação de fase da metacaulinita para espinélio Al-Si ou à formação de uma mistura de γ -alumina, sílica amorfa e mulita (Joussein, et al., 2005). Os materiais argilosos contêm dois tipos de moléculas de água estrutural: as moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons da camada intercalada desidratam na faixa de 300-500 °C, enquanto os grupos hidroxila estruturais se desidratam na faixa de temperatura de 500-800 °C (Abali, et al., 2006).

Figura 9 – Análise térmica diferencial e termogravimétrica do caulim.



Fonte: Autora (2025).

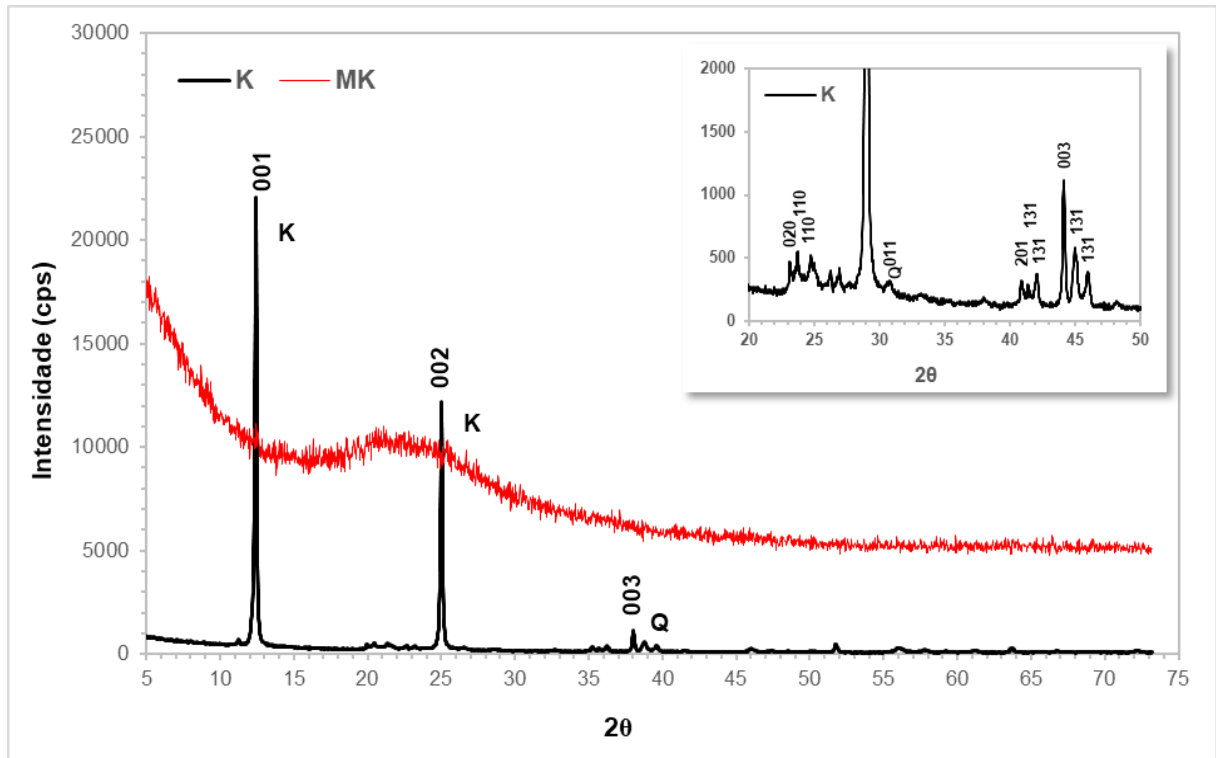
5.1.3. DRX

Os dados da amostra K indicam a presença de duas fases minerais, a caulinita (01-083-097, 01-083-0971), como fase principal, caracterizada por seus principais picos agudos e definidos, localizados a 7,13 Å (001), 3,56 Å (002), 2,38 Å (003) e seus tripletos formado pelas reflexões contidas entre 4,15 e 4,1 Å (23,02 a 25°) e outros dois entre 40 e 45° e quartzo (00-46-1045), como fase acessória em 3,34 Å (011). Rocha Jr. (2015) obteve dados similares para o caulim (Figura 10). A amostra MK (700 °C), apresentou um único shoulder entre 15 a 30°, o que sugere que a caulinita foi convertida em metacaulinita, uma vez que esse material amorfo é decorrente da sua desidroxilação (Grim, 1968).

No processo de calcinação do caulim a 700 °C (Figura 10), observa-se a diminuição da cristalinidade, evidenciada pelo desaparecimento das reflexões intensas e nítidas da caulinita, seguidas pelo aparecimento de uma banda larga na faixa de 15° a 30° [2θ]. Esse comportamento sugere a formação de material amorfo contendo sílica C (Abali, et al., 2006).

O processo de metacaulinização (700 °C, 2 h) mostrou-se eficaz nas condições de tempo e temperatura estabelecidas, conforme os resultados da análise termogravimétrica, que indicam que as reações de desidroxilação ocorrem na faixa de 450 a 700 °C, o que está em conformidade com os dados encontrados na literatura (Endang, 1993; Joussein, et al., 2005).

Figura 10 – Difratoograma de Raios-X das amostras K e MK. (K: caulinita e Q: quartzo)



Fonte: Autora (2025).

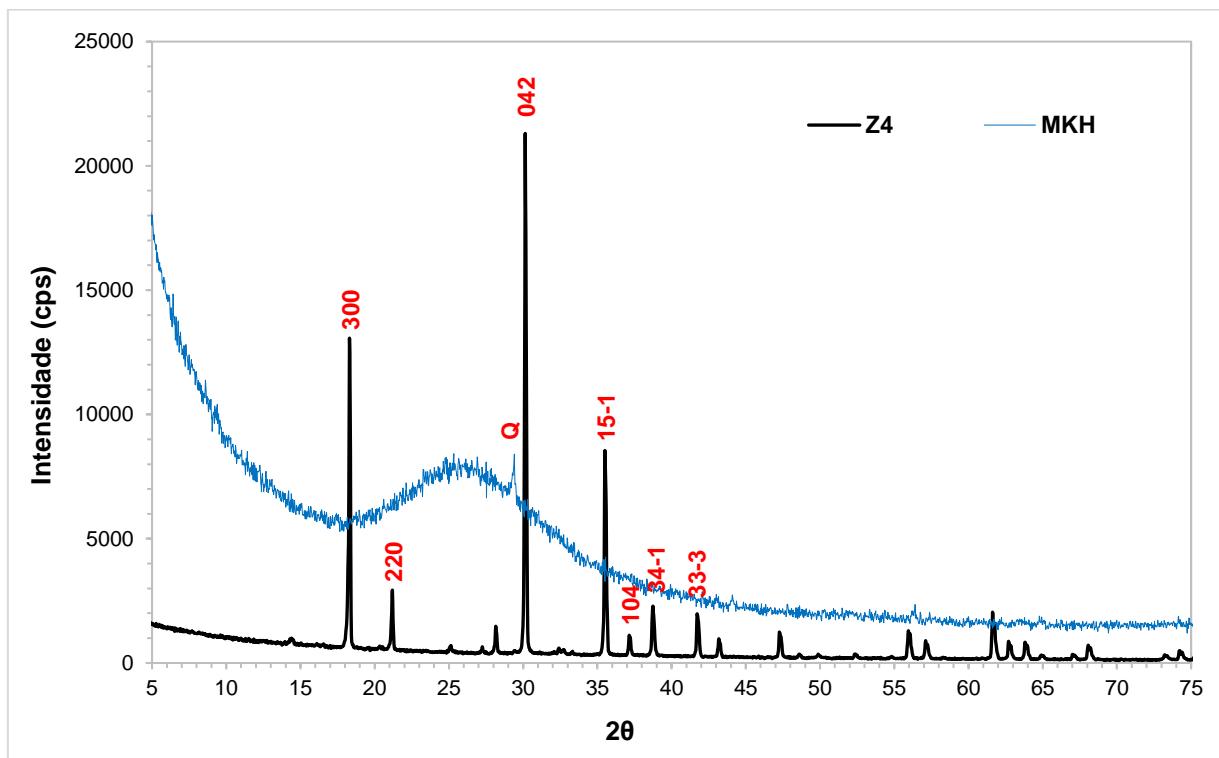
Os resultados da difração de raios-X (XDR) da metacaulinita tratada com ácido clorídrico (MKH) revelam uma transformação estrutural significativa, com alterações na cristalinidade e formação de fases amorfas (Figura 11). O pico principal em 12,43 Å (001), característico da metacaulinita formada pela calcinação do caulim a 700 °C, apresenta uma diminuição parcial, o que sugere a dissolução da fase metacaulinítica ou a formação de novas fases amorfas (Grim, 1968). Além disso, observa-se o surgimento de uma banda larga no intervalo de 15° a 30° [2θ], que é indicativa de material amorfo, sugerindo que a estrutura ordenada da metacaulinita foi parcialmente dissolvida durante o tratamento com HCl (Méndez et al., 2014; Lima & Silva, 2019). A presença de picos a 3,4 Å está associada à formação de sílica amorfa ou materiais resultantes da dissolução parcial de alumínio e sílica da estrutura da metacaulinita (Lima & Silva, 2019).

O difratograma da amostra Z4 foi analisado e utilizado como parâmetro para a avaliação da cristalinidade, considerando os sete picos principais observados em 18,33°; 21,23°; 30,18°; 35,53°; 35,59°; 38,74° e 41,77° (2θ). Esses picos são atribuídos às reflexões de Bragg dos planos (300), (220), (042), (15-1), (104), (34-1) e (33-3), respectivamente (Bragg, 1913). Tais picos representam as reflexões características da estrutura microporosa da mordenita, e qualquer variação na intensidade desses picos reflete a cristalinidade real da amostra (Yuan et al., 2020). O comportamento dos picos é utilizado como um indicador da

ordem cristalina e da integridade estrutural da mordenita, uma vez que a intensidade das reflexões de Bragg está diretamente relacionada à cristalinidade do material (Siriwardane et al., 2005).

A cristalinidade (C) foi calculada com base na intensidade relativa dos picos de difração característicos da mordenita, situados na faixa entre $18,33^\circ$ e $30,18^\circ$ (2θ). Essa região, que abrange ângulos elevados, é particularmente sensível às variações na cristalinidade da estrutura microporosa (Zhang et al., 2017). As reflexões de Bragg, registradas de forma mais evidente nesse intervalo, permitem uma análise detalhada da ordem cristalina, sendo fundamentais para a avaliação da integridade da mordenita (Xu et al., 2019). A intensidade dessas reflexões reflete diretamente a cristalinidade do material, evidenciando as mudanças na estrutura microporosa durante a análise (Jiang et al., 2018).

Figura 11 – Difratoograma de Raios-X das amostras metacaulinita tratada com HCl (MKH) e da zeólita mordenita de sódio (Z4) na razão Si/Al de 50:1.



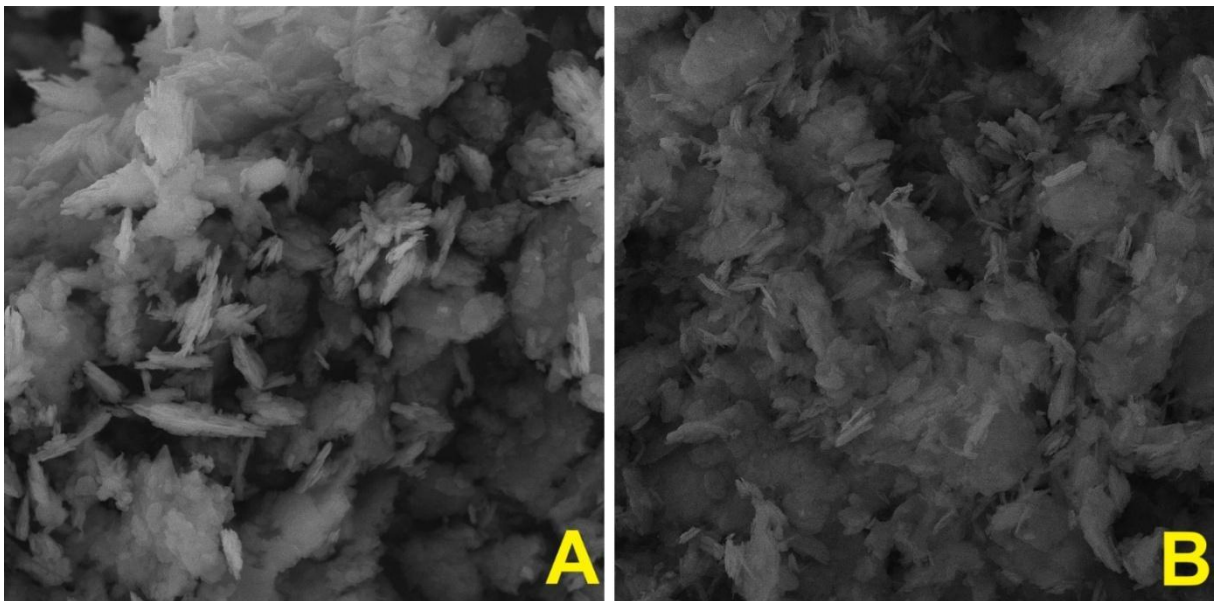
Fonte: Autora (2025).

5.1.4. MEV/EDS

As micrografias das amostras MK e MKH (Figura 12) mostram a presença de *booklets* com dimensões de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$, característica típica do empilhamento dos cristais pseudohexagonais de caulinita. A micrografia da MK ativada termicamente (Figura 12A) revela uma estrutura parcialmente amorfa, com partículas de tamanho reduzido, cerca de $10\ \mu\text{m}$,

algumas exibindo formas lamelares e irregulares, o que indica a perda de cristalinidade durante o aquecimento (Choi et al., 2019). A estrutura superficial apresenta uma textura mais aberta e porosa, resultado do tratamento térmico. A micrografia da MKH (Figura 12B) mostra alterações significativas em sua estrutura, com uma superfície mais porosa devido à remoção do alumínio (Samson et al., 2003). Em ambas as amostras, MK e MKH, observa-se uma variação na distribuição dos tamanhos das partículas.

Figura 12 – Micrografia das amostras MK (A) e MKH. Ampliação de A e B (5kx, 20kV).

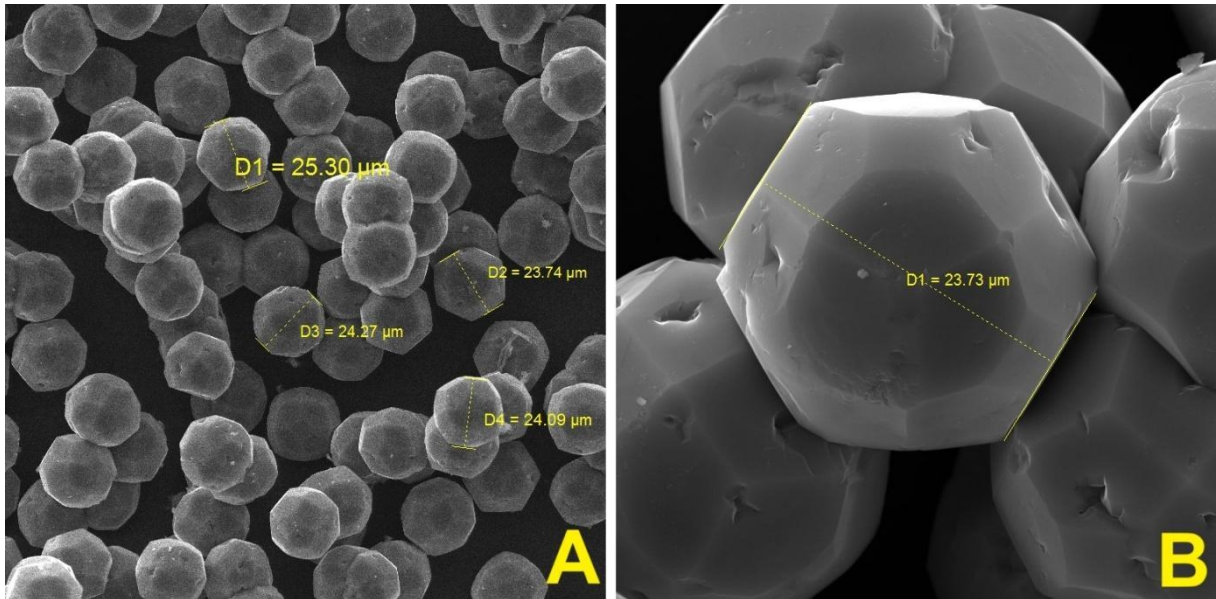


Fonte: Autora (2025).

As micrografias das amostras Z1, Z2 e Z3 (Figuras 13, 14 e 15) apresentam estruturas cristalina bem organizada, composta por cristais prismáticos. Esses cristais apresentam superfícies lisas e bem definidas, com algumas áreas mostrando uma distribuição de partículas relativamente uniforme. A aglomeração de cristais pode ser observada com uma boa cristalinidade, o que é característico das zeólitas. A morfologia típica da analcima é granulada, com aglomerados de cristais cúbicos formando uma rede bem estruturada, o que reflete sua alta cristalinidade e a organização da rede zeolítica (Cundy et al., 2005).

A distribuição das partículas é homogênea (Figuras 13A, 14A e 15A) com algumas áreas apresentando um empacotamento mais denso e outras mais dispersas, o que reflete a natureza microporosa da zeólita. A morfologia observada nas micrografias é consistente com a descrição para a zeólita analcima, devido ao seu arranjo cristalino, tende a formar estruturas com formas cúbicas ou octaédricas. Além disso, a presença de poros intercristalinos e espaços vazios entre as partículas é característica dessa zeólita (Choi et al., 2019).

Figura 13 – Micrografia da amostra Z1. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.

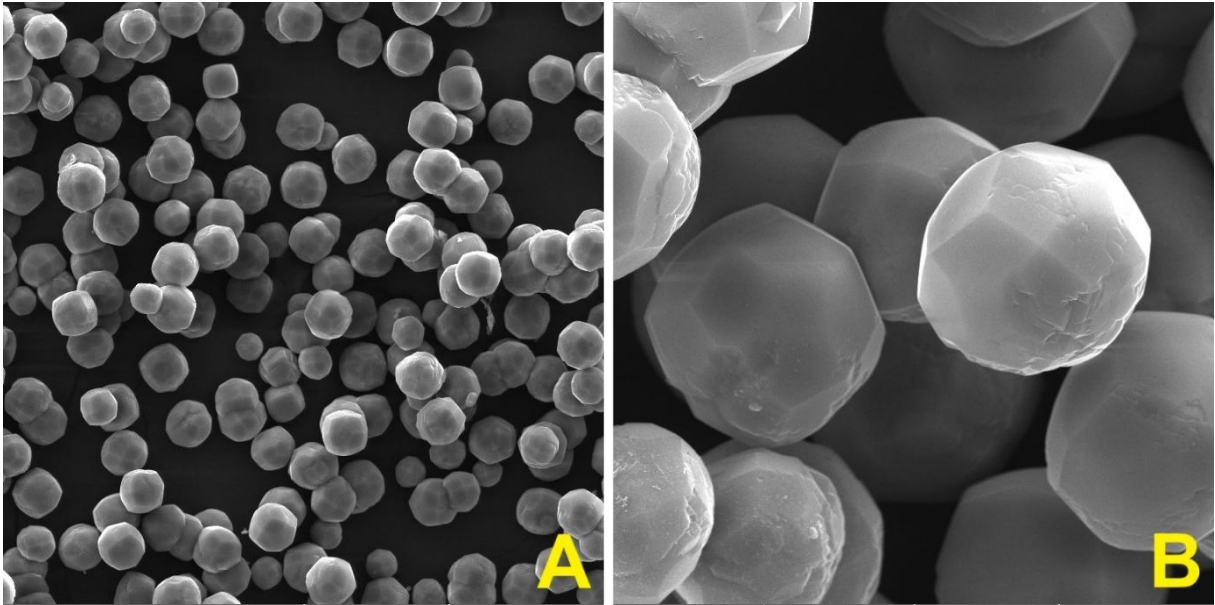


Fonte: Autora (2025).

As micrografias também mostram que a superfície da analcima é relativamente lisa, embora algumas áreas possam exibir estruturas lamelares indicativas de uma leve desordem cristalina (Tsuru et al., 2002). Em termos de composição, a analcima é formada principalmente por silício (Si) e alumínio (Al), organizados em uma estrutura tridimensional de tetraedros SiO_4 e AlO_4 . O alumínio substitui parcialmente o silício na rede, o que resulta na formação de um quadro que pode ser descrito como uma rede de cavidades interconectadas, caracterizando as propriedades microporosas da zeólita (Breck, 1974).

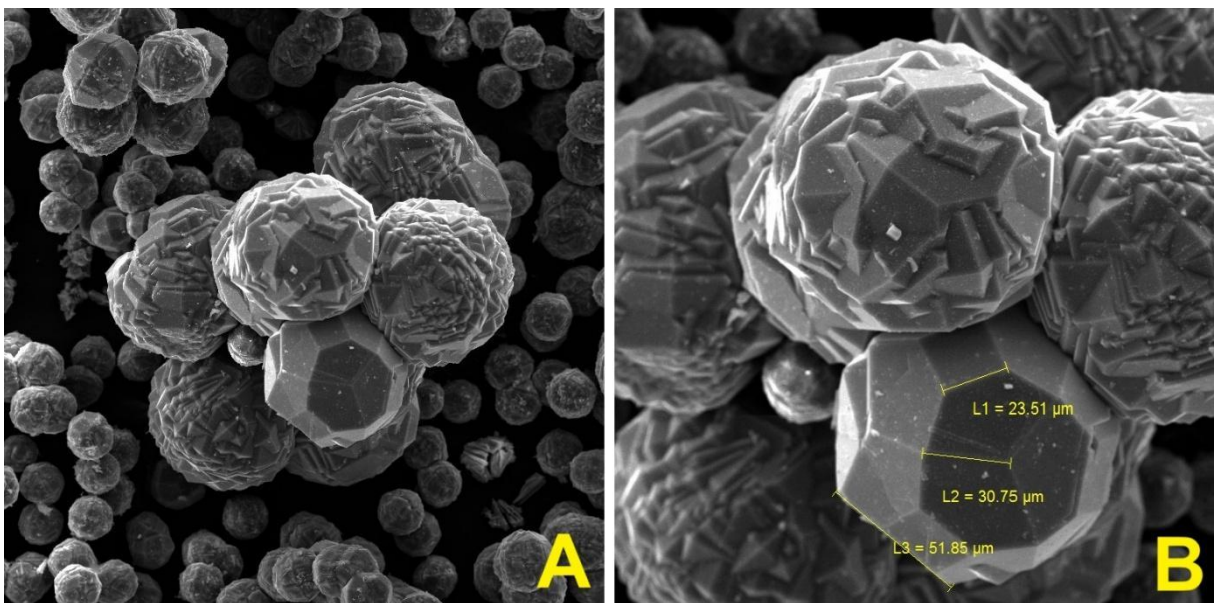
A análise por EDX confirma que, além de Si e Al, cátions, como sódio (Na^+), estão presentes na composição dos materiais. A distribuição das partículas de analcima revela que a estrutura é homogênea, mas com variação no tamanho dos cristais que varia de 1 a 10 micrômetros, com algumas zonas da amostra apresentando cristais maiores e outros menores, o que sugere um processo de síntese controlado que permite a formação de cristais de diferentes tamanhos (Breck, 1974). Além disso, a presença de bordas ou defeitos nos cristais pode ser observada (Yuan et al., 2020). Em relação à porosidade, as micrografias mostram uma estrutura microporosa, o que é uma característica comum das zeólitas (Cundy et al., 2005).

Figura 14 – Micrografia da amostra Z2. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.



Fonte: Autora (2025).

Figura 15 – Micrografia da amostra Z3. Ampliação de 500x (A) e 1kx (B), 20kV.

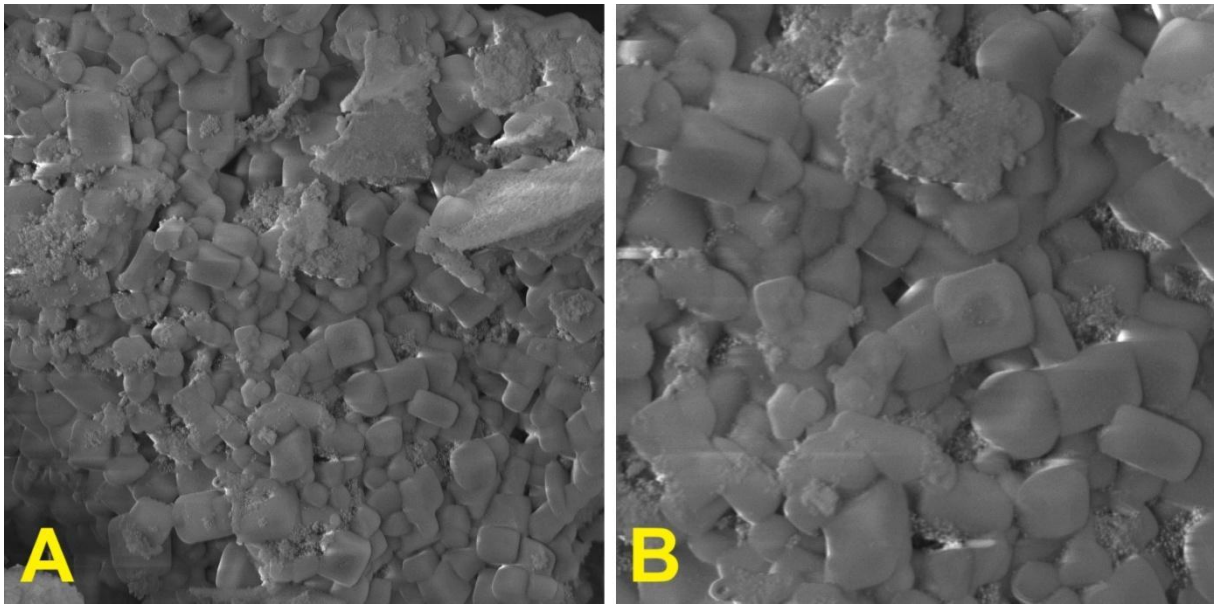


Fonte: Autora (2025).

A micrografia da amostra Z4 (Figura 16) revela uma estrutura cristalina bem definida, com cristais agrupados. Em termos de composição, a zeólita mordenita de sódio é predominantemente formada por silício (Si) e alumínio (Al), organizados em uma rede tridimensional de tetraedros SiO_4 e AlO_4 . O alumínio substitui parcialmente o silício na rede cristalina, gerando cavidades e canais interconectados, que formam a estrutura microporosa. O sódio, presente nas cavidades dessas redes, atua como contra-íon nas reações de troca iônica, uma das principais características das zeólitas (Breck, 1974; Cundy et al., 2005).

A distribuição das partículas, conforme observado na Figura 16A, apresenta cristais de tamanhos variados, os quais se aglomeram em grupos. A textura das superfícies cristalinas é geralmente lisa, embora alguns cristais mostrem bordas ou superfícies irregulares, possivelmente devido a defeitos estruturais ou variações nas condições de síntese (Siriwardane et al., 2005).

Figura 16 – Micrografia da amostra Z4. Ampliação de 1kx (A) e 5kx (B), 20kV.



Fonte: Autora (2025).

A análise das micrografias das amostras MK e MKH revela importantes alterações na estrutura do material durante os tratamentos térmicos e ácidos. A amostra MK ativada termicamente apresenta uma estrutura parcialmente amorfa, com partículas reduzidas e texturas mais abertas e porosas, indicativas de perda de cristalinidade. A amostra MKH, tratada com ácido clorídrico, apresenta uma alteração mais significativa, com uma superfície mais porosa, resultante da remoção do alumínio, o que melhora suas propriedades para a síntese de zeólitas.

As micrografias das amostras Z1, Z2 e Z3, por sua vez, revelam cristais prismáticos bem definidos, com uma boa cristalinidade característica das zeólitas. A morfologia observada, com distribuição de partículas homogênea, reflete a alta organização da rede zeolítica, especialmente na analcima, que forma aglomerados de cristais cúbicos e octaédricos, com espaços intercrystalinos típicos das zeólitas.

A micrografia da amostra Z4, que representa a zeólita mordenita de sódio, mostra cristais agrupados, evidenciando uma estrutura cristalina bem definida. A distribuição das partículas da Z4 é heterogênea, com cristais de tamanhos variados e superfícies lisas, embora

alguns cristais apresentem bordas irregulares, sugerindo variações nas condições de síntese e possíveis defeitos estruturais.

A análise química semi-quantitativa por EDS das amostras MK, MKH, Z1, Z2, Z3 e Z4 (Tabela 8) apresentou diferenças significativas em sua composição. O oxigênio predomina em todas as amostras (45,60% a 50,5%), com a MKH apresentando o maior valor (50,5%) e Z4 o menor (10,65%). A alta concentração de oxigênio nas amostras MK, MKH, Z1, Z2 e Z3 sugere uma composição rica em óxidos e siloxanos, comuns em materiais microporosos, enquanto Z4, com menor oxigênio, pode ter maior conteúdo de metais ou compostos não oxigenados (Barrett et al., 2012).

Tabela 8. Composição química dos materiais de partida e dos produtos obtidos (% , p/p).

Elementos	MK (%)	MKH (%)	Z1 (%)	Z2 (%)	Z3 (%)	Z4 (%)
O	46,85 ± 0,1	50,5 ± 0,1	49,75 ± 0,1	45,60 ± 0,1	48,65 ± 0,1	10,65 ± 0,1
C	20,60 ± 0,15	13,65 ± 0,05	7,10 ± 0,1	22,15 ± 0,1	4,25 ± 0,05	6,7 ± 0,2
Al	16,15 ± 0,05	0,30 ± 0,0	10,85 ± 0,0	8,15 ± 0,0	12,60 ± 0,0	0,5 ± 0,0
Si	15,85 ± 0,05	35,10 ± 0,1	22,20 ± 0,1	16,45 ± 0,0	22,75 ± 0,0	5,95 ± 0,0
Na	0,20 ± 0,0	---	10,05 ± 0,0	7,65 ± 0,0	11,80 ± 0,0	22,45 ± 0,1
Fe	0,40 ± 0,0	0,45 ± 0,0	---	---	---	---
Ti	0,30 ± 0,0	0,15 ± 0,0	---	---	---	---
Cl	---	---	---	---	---	53,35 ± 0,0
Ca	---	---	---	---	---	0,80 ± 0,0
Si/Al	0,98	117,00	2,05	2,02	1,81	11,90

Fonte: Autora (2025).

O carbono varia consideravelmente, com Z2 apresentando 22,15% e MK 20,60%. As amostras Z1 e Z3 têm valores baixos (7,10% e 4,25%), indicando que Z2 pode conter compostos orgânicos, enquanto as outras amostras são predominantemente inorgânicas (Li et al., 2018). A relação Si/Al também destaca diferenças: MKH tem um valor extremamente alto (117,00), sugerindo uma estrutura rica em silício e baixa capacidade de troca iônica, enquanto Z1, Z2 e Z3, com valores moderados (cerca de 2), possuem boa capacidade de troca iônica, ideal para catálise e adsorção (Li et al., 2017). A amostra Z4, com uma relação Si/Al de 11,90, apresenta um equilíbrio entre silício e alumínio, favorecendo propriedades moderadas de catálise e adsorção.

A concentração de sódio é alta em Z4 (22,45%), seguida de Z3 (11,80%) e Z2 (7,65%), indicando uma zeólita rica em sódio, o que melhora sua capacidade de troca iônica e atividade catalítica (Choudhary et al., 2019). Ferro, titânio e cálcio são encontrados em pequenas

quantidades em MK e MKH, mas não nas amostras Z1, Z2 e Z3, sugerindo maior pureza dessas últimas. A presença de cálcio em Z4 pode modificar suas propriedades catalíticas e de troca iônica (Li et al., 2017).

As amostras MK e MKH são estáveis estruturalmente, com menor acidez e capacidade de troca iônica, enquanto Z1, Z2 e Z3, com uma distribuição equilibrada de Si/Al, são adequadas para catálise e adsorção. A amostra Z4, com maior sódio e cloro, pode ser útil em processos específicos de troca iônica ou catalíticos envolvendo compostos clorados. Um valor baixo da relação Si/Al favorece a formação de uma fase densa rica em alumínio, o que pode ser indesejável em materiais com estrutura mesoporosa, fases densas, tendem a limitar a formação de poros maiores e a promover a estabilidade térmica em detrimento da porosidade. A remoção do alumínio, portanto, facilita a obtenção de materiais com maior porosidade e características mesoporosas desejáveis para aplicações em adsorção e catálise (Cundy & Cox, 2005).

6. CONCLUSÃO

A ativação térmica do caulim a 700 °C por 2 horas resultou em uma alteração mínima na concentração de alumínio, mantendo a relação Si/Al praticamente constante, variando de 0,97 para 0,98. O processo de desaluminação causou um aumento significativo na razão Si/Al, de 0,98 para 117, indicando um aumento de SiO₂ cerca de 120 vezes em relação ao Al₂O₃.

Na síntese da zeólita a partir da metacaulinita desaluminizada, utilizando o método estático, foram aplicadas quatro condições de síntese com diferentes razões Si/Al: 10:1 (Z1), 20:1 (Z2), 30:1 (Z3) e 50:1 (Z4), a 150 °C e 72 horas de reação.

Os resultados do EDX das amostras Z1, Z2 e Z3 revelaram diferenças significativas em suas composições. A amostra Z1 apresentou o maior teor de silício (49,75%), essencial para a estabilidade da zeólita, além de elevados teores de alumínio (10,85%), indicando uma estrutura densa e estável. Z2 destacou-se pela maior concentração de sódio (22,15%), o que pode ser vantajoso em aplicações que exigem maior troca iônica. As amostras Z1 e Z3 apresentaram as razões Si/Al mais favoráveis (22,20% e 22,75%), resultando em maior estabilidade e capacidade de adsorção. Embora Z1 seja mais equilibrada para a formação de zeólitas com boas propriedades microporosas, Z2 pode ser mais adequada para processos de troca iônica. Os resultados sugerem que as amostras Z1, Z2 e Z3 são características da zeólita analcima, embora a confirmação do tipo de zeólita dependa dos dados de DRX (ainda pendentes).

A amostra Z4, com uma razão Si/Al de 11,90, apresenta um equilíbrio entre silício e alumínio. A concentração de sódio é mais alta em Z4 (22,45%), seguida de Z3 (11,80%) e Z2 (7,65%), indicando que Z4 é uma zeólita rica em sódio, o que aumenta sua capacidade de troca iônica e atividade catalítica. O DRX da amostra Z4 revelou sete picos principais em 18,33°; 21,23°; 30,18°; 35,53°; 35,59°; 38,74° e 41,77° (2 θ), correspondendo a reflexões de Bragg dos planos (300), (220), (042), (15-1), (104), (34-1) e (33-3), características da estrutura microporosa da mordenita. Devido à maior quantidade de sódio, a condição Z4 é a mais adequada para a síntese da mordenita de sódio.

O caulim, como uma fonte abundante e de baixo custo de alumínio, torna o processo de desaluminação uma alternativa econômica em comparação com outras fontes de alumínio mais caras, tornando a síntese de zeólitas mais acessível para aplicações industriais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados, algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser direcionadas para explorar diferentes aspectos da síntese e caracterização de zeólitas a partir do caulim e do processo de desaluminação. Abaixo, seguem algumas sugestões:

- Estudo do Efeito da Temperatura e Tempo de Ativação Térmica;
- Avaliação do Processo de Desaluminação em Diferentes Ácidos;
- Exploração de Outras Razões Si/Al na Síntese da Zeólita;
- Avaliação das Propriedades de Troca Iônica e Catalíticas Estudo da Estabilidade Térmica e Química das Zeólitas;
- Otimização do Processo de Síntese para Aplicações Industriais.

REFERÊNCIAS

- ABALI, Y.; BAYCA, S. U.; MISTINCIK, E. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal. *Chemical Engineering Journal.*, 2006, 123, 25-30.
- ABDUL KHALEQUE, MD MASRUCK ALAM, MOZAMMEL HOQUE, et., al. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review, *Environmental Advances*, Volume 2, (2020), ISSN 2666-7657, doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019.
- ALVES, J. L. Alves, “Estudo e desenvolvimento de uma proposta industrial para selecionar e purificar argilas bentônicas baseada na lei de Stokes”, Master’s thesis, Univ. Fed. Bahia, Brazil (2012).
- ALY, H. M.; MOUSTAFA, M. E.; ABDELRAHMAN, E. A. Synthesis of Mordenite Zeolite in Absence of Organic Template. *Advanced Powder Technology*, v. 23, p. 757, 2012.
- BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. Atlas of zeolite framework types. 6. ed. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- BAJPAI, P. K. Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, v. 6, n. 1, p. 2-8, 1986. ISSN 0144-2449.
- BARATA, M. S.; ANGÉLICA, R.S. Caracterização dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, v. 58, p. 32-48, 2012.
- BARBOSA, E. P. Estudo da produção e caracterização de metacaulinita para utilização como material cimentício suplementar. 2019. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.
- BARRER, R. M. “Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves”, Academic Press, EUA (1978).
- BARRET, P. L., KRUNK, M., & JARONIEC, M. (2012). *Characterization of zeolite materials for catalytic applications*. *Journal of Catalysis*, 288(1), 1–16.
- BENSAFI, B., CHOUAT, N., DJAFRI, F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. *Coordination Chemistry Reviews*, 496, 2023. 215397.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitos. *Quim. Nova*, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.
- BRAGG, W. L. (1913). The diffraction of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 89(612), 1–19.
- BRECK, D. B. “Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use”, Wiley-Intersci., EUA (1973).
- BRECK, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use*. John Wiley & Sons.

BUYONDO, Kasumba A.; KASEDE, Hillary; KIRABIRA, John B. Uma revisão abrangente sobre caulim como pigmento para tinta e revestimento: Tendências recentes de tintas de base química, seus impactos ambientais e regulamentação. Estudos de caso em engenharia química e ambiental, v. 6, p. 100244, 2022.

CHANGLING FENG, JIAQIANG E, WEI HAN, YUANWANG DENG, BIN ZHANG, XIAOHUAN ZHAO, DANDAN HAN. Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 144, (2021), ISSN 1364-0321, Doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954.

CHEN, Dan et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. Applied Clay Science, v. 59, p. 148-151, 2012.

CHOI, D. H., et al. (2019). "Metakaolin-based materials for zeolite synthesis." *Journal of Applied Clay Science*.

CHOUDHARY, V. R., CHOUDHARY, N., & BHAT, I. A. (2019). Zeolite catalysis: Structure, characterization, and industrial applications. Chemical Reviews, 119(1), 563–622.

CHUMBHALE, V. R.; CHANDWADKAR, A. J.; RAO, B. S. Characterization of siliceous mordenite obtained by direct synthesis or by dealumination. Zeolites, v. 12, n. 1, p. 63–69, 1992.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1282-1294, outubro, 2007.

CONSTRUÇÃO CIVIL: EM UMA PERSPECTIVA ECONÔMICA, AMBIENTAL E SOCIAL (Vol. 1, pp. 163-177). Editora Científica Digital.

CUNDY, C. S., & COX, P. A. (2005). *The synthesis of zeolites: The chemistry of zeolite formation and structure*. Elsevier.

CUNDY, C. S., & COX, P. A., BOSTROM, L. (2005). *Zeolites as catalysts in the petrochemical industry*. Applied Catalysis A: General, 285(1-2), 1-11.

ENDANG, T. W. (1993). Using X-ray Diffraction Methode for Detection of Mineral Clay Crystal Deformation Cause by Activation and Thermal, *Jurnal. Laboratorium Kimia Analitik, FMIPA UGM*. Yogyakarta. 37-44.

ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Preparation of solid catalysts. John Wiley & Sons, 2008.

FANG, Yunming; HU, Haoquan; CHEN, Guohua. In situ assembly of zeolite nanocrystals into mesoporous aggregate with single-crystal-like morphology without secondary template. Chemistry of materials, v. 20, n. 5, p. 1670-1672, 2008.

FERNANDES, A. A. Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz. Tese (Doutorado), 108 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FLORES, C. G. et al. Zeólitas potássicas de cinzas de carvão brasileiro para uso como fertilizante na agricultura. *Waste management*, v. 70, p. 263-271, 2017.

GRIM, R.E. (1968) *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York.

HILDEBRANDO, E.A.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R. F.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Síntese de zeólita do tipo faujasita a partir de um rejeito de caulim. *Cerâmica* (São Paulo. Impresso), v. 58, p. 453-458, 2012a.

International Zeolite Association (IZA). Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>> acessado em: 11 de fevereiro de 2025.

JIANG, J., XU, L., & WANG, Y. (2018). Analysis of the crystal structure of mordenite using X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 259, 75–82.

JOHNSON E. B. G.; ARSHAD S. E, Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, Volumes 97–98, (2014), Pages 215-221, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG B.; RIGHI, D. AND DELVAUX, B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals* (2005) 40, 383-426

JÚNIOR, J. A., BEZERRA, J. D., DE ARAÚJO, E. E. N., & COSTA, M. C. A. (2021). Dosimetria externa em minas de caulim na região do Seridó do Nordeste do Brasil. In A.

LI, Y., WU, H., & ZHANG, Y. (2018). *Incorporation of organic groups into zeolite structures for enhanced adsorption properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 263, 76–85.

LI, Y., ZHANG, L., & WU, C. (2017). Structural and catalytic properties of zeolites with varying Si/Al ratios. *Journal of Catalysis*, 351, 203–212.

LI, Y., ZHANG, L., & WU, C. (2017). The impact of metal incorporation on the catalytic properties of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 123–130.

LIMA, E. B., & SILVA D. A. (2019). "Effect of acid treatment on the leaching of aluminum from kaolin." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103-110.

LIMA, E. B., & SILVA, D. A. (2019). "Effect of Calcination on the Porosity of Kaolin Clay and Its Applications in Adsorption Processes". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103-110.

LU, B.; OUMI, Y.; SANO, T. Convenient synthesis of large mordenite crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 291, n. 2, p. 521–526, 2006.

LUZ, A. B. “Zeólitas: Propriedades e Usos industriais”, Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, n. 68 (1994)

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. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, p. 2924-2929, 2019.

MÁRTIRES, Raimundo AC. Caulim. BRASIL. Economia Mineral do Brasil. Brasília, DF: DNPM, p. 474-483, 2009.

MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R.; NORMURA, M.; KIKUCHI, E. Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase. *Topics in Catalysis*, v. 9, n. 1-2, p. 77-92, 1999.

MELO, A. P. P. de. Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/Tio₂ com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

MÉNDEZ, M. E., et al. (2014). "Characterization and selective leaching of kaolin clay for aluminum extraction." *Minerals Engineering*, 56, 1-6.

MENEZES, R.A.; PAZ, S.P.A.; ANGÉLICA, R.S. et al. Synthesis of ultramarine pigments from Na-A zeolite derived from kaolin waste from the Amazon. *Clay Minerals*, v. 52, p. 83-95, (2017).

MITCHELL, J.K. and K. Soga, *Fundamentals of soil behavior*. 2005.

MONTEIRO, M. A. Meio século de mineração industrial na Amazônia e suas implicações para o desenvolvimento regional. *Estud. av.*, São Paulo, v. 19, n. 53, p. 187-207, Apr. 2005.

OKADA K.; YOSHIZAKI, H.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A. Effect of the crystallinity of kaolinite precursors on the properties of mesoporous silicas. *Appl. Clay Sci.*, v.41 p. 10-16, 2008.

OPREA, C.; POPESCU, V.; BIRGHILA, S. New Studies About The Modified Mordenites National Conference on Applied Physics, v. 53, p. 231-239, 2008.

PÉREZ-BOTELLA, E.; VALENCIA, S.; REY, F. Zeólitas em processos de adsorção: estado da arte e perspectivas futuras. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 24, p. 17647-17695, 2022.

RAO, P. S.; SIDERIS, E.B.; HADDAD, J.; REY, C.; HAUSDORF, G.; WILSON, A. D.; SMITH, P. A.; CHOPRA, P. S. Transcatheter occlusion of patent ductus arteriosus with adjustable buttoned device. Initial clinical experience. *Circulation*. 1993 Sep;88(3):1119-26. doi: 10.1161/01.cir.88.3.1119. PMID: 8353873.

RAVI, M., SUSHKEVICH, V. L., VAN BOKHOVEN, J. A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. *Nature materials*, v. 19, n. 10, p. 1047-1056, 2020.

ROCHA JUNIOR C. A. F. Desenvolvimento de processo para obtenção de zeólita do tipo faujasita a partir de caulim de enchimento, caulim duro e tube press: aplicação como adsorvente. 2015. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará.

SAMSON, A., et al. (2003). "Effect of acid treatment on the morphology and structure of metakaolin." *Journal of Industrial Chemistry*.

SANTOS, C. A., et al. (2013). "Optimization of Aluminum Leaching from Kaolin using HCl." *Journal of Chemical Engineering & Technology*, 36(7), 1113-1119.

SANTOS, C. L. S. D. Síntese e aplicação de zeólitas a partir do resíduo da produção de caulim visando o tratamento de biocombustíveis. 2021.

SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas, Edgard Blücher, S. Paulo, Brazil (1975).

SANTOS, P. S. "Ciência e Tecnologia de Argilas", 2a Ed., Ed. Blucher, S. Paulo, SP (1989) v.1.

SANTOS, S. C. A. et al. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. Revista Cerâmica, v 59, p. 431-4, 2013.

SHIOKAWA, K.; ITO, M.; ITABASHI, K. Cristal structure of synthetic mordenites. Zeolites, v. 9, n. 3, p. 170-176, 1989.

SILVA, D. A., et al. (2016). "Aluminum extraction from kaolin using hydrochloric acid." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(12), 2179-2187.

SIRIWARDANE, R. V., SMEALLIE, P. M., & DENISON, W. F. (2005). Characterization of mordenite and its potential applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1–3), 23–30.

SOUSA, B. B. et al. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, v. 66, p. 404-412, 2020.

SOUSA, B. B. et al. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. *Cerâmica*, v. 66, p. 404-412, 2020.

SPACOV, I. C. G., DA SILVA, A. N. C., DOS SANTOS AMARAL, R., DOS SANTOS

SZANYI, J. (2017). Low-temperature Pd/zeolite passive NO_x adsorbers: structure, performance, and adsorption chemistry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(29), 15793-15803.

TIJANI ABDULLAHI, ZAWATI HARUN, MOHD HAFIZ DZARFAN OTHMAN. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, Volume 28, Issue 8, (2017), Pages 1827-1840, ISSN 0921-8831, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.04.028>.

VAUGHAN, D. J., & CRAIG, J. R. (1978). "Minerals: Their Chemical and Physical Properties". Cambridge University Press.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. *Química Nova*, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Journal of Materials Chemistry. 1. ed. New York, 564 p., 1999.

WEN, Jia; YI, Yuanjie; ZENG, Guangming. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of environmental management*, v. 178, p. 63-69, 2016.

XU, W., ZHOU, W., & YANG, X. (2019). Impact of crystallinity on the structural properties of mordenite: A comprehensive study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 23–30.

YICHUAN LI, GUOFU ZHU, YU WANG, YONGMING CHAI, CHENGUANG LIU. Preparation, mechanism and applications of oriented MFI zeolite membranes: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 312, (2021), ISSN 1387-1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110790>.

YUAN, W., ZHOU, S., & CHEN, Y. (2020). X-ray diffraction analysis of the mordenite structure. *Journal of Applied Crystallography*, 53(4), 1022–1032.

Yuan, Z., Xu, J., & Zhang, W. (2020). *Synthesis, characterization, and applications of zeolites*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 86, 1-15.

ZHANG, J., LI, H., & CHEN, W. (2017). X-ray diffraction analysis of mordenite crystals: Effects of temperature and synthesis conditions. *Journal of Materials Science*, 52(6), 3540–3548.

ZHENG, Y., KOVARIK, L., ENGELHARD, M. H., WANG, Y., WANG, Y., GAO, F., & MAIA, A.A.B.; ANGÉLICA, R.S.; NEVES, R.F.; PÖLLMANN, H.; STRAUB, C.; SAALWÄCHTER, K. Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 189-196, 2014.