

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E
TECNOLOGIAS - UNACET
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ANA CAROLINA FELTRIN

**SÍNTESE E TROCA IÔNICA DE ZEÓLITAS PRODUZIDAS A
PARTIR DE CAULIM PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO DO
AR ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

**CRICIÚMA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F328s Feltrin, Ana Carolina.

Síntese e troca iônica de zeólitas
produzidas a partir de caulim para separação
de oxigênio do ar atmosférico / Ana Carolina
Feltrin. - 2019.

94 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do
Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais, Criciúma, 2019.

Orientação: Elídio Angioletto.

1. Zeólita. 2. Caulim. 3. Troca iônica. 4.
Sódio. 5. Lítio. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.198

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família que me deu suporte em momentos difíceis, a meus colegas e amigos que passaram pelas dificuldades ao meu lado, sempre participando e contribuindo para meu sucesso.

A meu companheiro, Victor Ferro Mazzuco, que, com paciência, me ajudou a manter a calma e que me faz ver a vida de maneira mais otimista.

A todos os professores que com sabedoria contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Principalmente ao Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin e à Prof. Dr^a. Sabrina Arcaro, por aceitarem a colaboração com o trabalho.

Em especial, a meu orientador Prof. Dr. Elidio Angioletto, que me acompanha a mais de cinco anos em projetos de pesquisa, TCC e agora durante o mestrado, e que não foi apenas meu orientador como também é meu amigo.

A ajuda disponibilizada pela SATC, principalmente pelo Prof. Dr. Thiago Fernandes de Aquino, que dedicou seu tempo a me ajudar sem medir esforços e aceitou a fazer parte da banca de avaliação do presente trabalho.

Aos meus colegas de trabalho e amigos do LADEBIMA, que me inspiraram a ser uma pesquisadora melhor e fizeram dos meus dias muito melhores.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa e a UNESC por disponibilizar toda a estrutura para a realização do projeto.

“The science of today is the
technology of tomorrow”.
(Edward Teller)

RESUMO

As zeólitas à base de lítio são os materiais mais utilizados em processos de Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA) para concentração de oxigênio. A síntese destes adsorventes através de matérias primas minerais se adapta às exigências mundiais em relação ao meio ambiente, uma vez que usualmente são utilizados apenas reagentes químicos com alto grau de pureza para sua síntese, como aluminatos e silicatos. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar zeólitas utilizando caulim como principal fonte de silício e alumínio, estudar a influência da temperatura de metacaulinização do caulim e das razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ do gel de partida, realizar a troca iônica para incorporação do lítio na zeólitas sintetizadas e avaliar a influência dos parâmetros de síntese na troca iônica. O caulim foi tratado termicamente e caracterizado por DRX, BET, FTIR, DSC/TG e MEV. As zeólitas foram sintetizadas através de reação hidrotermal e após a síntese, foi feita a troca iônica do íon Na^+ pelo íon Li^+ . As zeólitas foram caracterizadas por DRX, análise textural, FTIR, DSC/TG e MEV antes e depois da troca iônica, e a incorporação do lítio foi mensurada por ICP-OES. Os resultados obtidos indicaram a presença de três principais fases, zeólitas A, X e P. Através de análise realizada por ANOVA concluiu-se que os fatores que contribuem significativamente no aumento da intensidade do pico da zeólita X foram as proporções molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para a zeólita P, nenhum dos fatores foi influente, sendo que sua cristalização é mais influenciável pelo tempo de reação, variável que não foi alterado no planejamento experimental. Para a zeólita A a maior influência foi da temperatura de metacaulinização do caulim. Análises de FTIR e MEV comprovaram não haver mudanças na estrutura das zeólitas após o processo de troca iônica. Diversos fatores estudados indicaram uma correlação entre os parâmetros de síntese e a eficiência de troca iônica. As zeólitas que incorporaram mais lítio apresentaram maior potencial de adsorção de N_2 , sinalizando que mesmo não obtendo-se fases puras, alcançou-se eficiência de adsorção similar à da zeólita comercial utilizada em processos de concentração de O_2 por PSA.

Palavras-chave: caulim, zeólita, sódio, lítio, troca iônica.

ABSTRACT

Lithium-based zeolites are the most commonly used materials in Pressure Swing Adsorption (PSA) oxygen concentration. The synthesis of these adsorbents using mineral raw materials adapts to worldwide environmental requests, as only high purity chemical reactants such as aluminates and silicates are usually used. The present work aims to synthesize and characterize zeolites using kaolin as the main source of silicon and aluminium by studying the influence of kaolin metakaolinization temperature and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratios of the starting gel by experimental design, performing ion exchange for incorporate lithium in synthesized zeolites and to evaluate the influence of synthesis parameters on ion exchange. Kaolin was thermically treated and characterized by XRD, BET, FTIR, DSC/TG and SEM. Zeolites were synthesized by hydrothermal reaction and after synthesized, the ionic exchange of Na^+ ion by Li^+ was performed. The characterization of zeolites was made by XRD, textural analysis, FTIR, DSC/TG and SEM before and after ion exchange, and lithium uptake was measured by ICP-OES. Results indicated the presence of three main phases, zeolites A, X and P. Through ANOVA it was found that the factors that contributed significantly to the increase of peak intensity of zeolite X were $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios. For zeolite P, none of the factors was influential, besides, its crystallization is more influenced by the reaction time, which was not changed in the experimental design. For zeolite A, the major influence was on the kaolin metakaolinization temperature. FTIR and SEM showed no significant change in zeolite structure after the ion exchange process. Several factors indicated a correlation of synthesis parameters and ion exchange efficiency. Zeolites that incorporated higher amounts of lithium showed higher N_2 adsorption potential, indicating that even without pure phases formed, it was possible to obtain similar adsorption efficiency to commercial zeolite used in PSA O_2 concentration process.

Keywords: kaolin, zeolite, sodium, lithium, ion exchange.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Funcionamento de um processo PSA simples. | 28 |
| Figura 2 – Processo de formação da estrutura das zeólitas. | 31 |
| Figura 3 - Exemplos da estrutura das zeólitas pertencentes aos grupos (a) faujasita, (b) LTA e (c) gismodine..... | 33 |
| Figura 4 - Formação de um núcleo cristalino de zeólita..... | 35 |
| Figura 5 - Mecanismo de troca iônica na zeólita tipo FAU..... | 41 |
| Figura 6 - Etapas da síntese das zeólitas. | 47 |
| Figura 7 - Experimento de troca iônica. | 50 |
| Figura 8 - DSC/TG do caulim. | 52 |
| Figura 9 - DSC/TG do caulim após metacaulinização. | 53 |
| Figura 10 - DRX do caulim e do metacaulim..... | 54 |
| Figura 11 - FTIR do caulim e do metacaulim. | 54 |
| Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura de 1.000x do (a) caulim, (b) do MK800 e (c) do MK900. | 56 |
| Figura 13 - DRX das zeólitas obtidas por planejamento experimental. | 57 |
| Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de 1 a 8 com aumento de 10.000x. | 60 |
| Figura 15 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 6,1^\circ$ (Zeólita X). | 62 |
| Figura 16 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 7,2^\circ$ (Zeólita A). | 64 |
| Figura 17 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 28,0^\circ$ (Zeólita P). | 65 |
| Figura 18 – Diagrama de Pareto dos efeitos da incorporação de lítio nas amostras..... | 67 |
| Figura 19 – FTIR das zeólitas antes e depois da troca iônica..... | 68 |
| Figura 20 – DSC/TG das zeólitas de sódio e lítio em comparação. | 70 |
| Figura 21 – MEV da amostra 8 antes (a) e após (b) a troca iônica com aumento de 10.000x. | 72 |
| Figura 22 – Capacidade de adsorção do gás N_2 puro nas zeólitas a 77,3 K antes da troca iônica em pressão relativa (P/P_0) de 0 a 1..... | 74 |
| Figura 23 – Capacidade de adsorção do gás N_2 puro nas zeólitas a 77,3 K após a troca iônica em pressão relativa (P/P_0) de 0 a 1. | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Aplicações de cada tipo de zeólita..... | 35 |
| Tabela 2 - Fatores utilizados para planejamento experimental fatorial do tipo 2 ³ na síntese da zeólita. | 48 |
| Tabela 3 – Descrição das corridas feitas para planejamento experimental fatorial do tipo 2 ³ na síntese da zeólita. | 48 |
| Tabela 4 - Análise química por FRX do caulim. | 51 |
| Tabela 5 - Análise textural do caulim e metacaulins..... | 55 |
| Tabela 6 - Fases formadas e intensidade máxima dos principais picos. | 58 |
| Tabela 7 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 6,1^\circ$ (Zeólita X). .. | 61 |
| Tabela 8 – Zeólitas obtidas e proporções molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas por outros autores..... | 62 |
| Tabela 9 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 7,2^\circ$ (Zeólita A). .. | 63 |
| Tabela 10 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 28,0^\circ$ (Zeólita P). | 64 |
| Tabela 11 - Comparação dos resultados de eficiência de troca. | 66 |
| Tabela 12 – ANOVA da incorporação de lítio nas amostras. | 67 |
| Tabela 13 – Perda de massa e estabilidade térmica das zeólitas produzidas. | 71 |
| Tabela 14 - Comparação dos resultados da análise textural com as fases formadas..... | 73 |
| Tabela 15 – Aumento no volume de nitrogênio adsorvido em pressão relativa $P/P_0 = 1$ | 75 |

LISTA DE ABREVIACÕES

Å = Ângstrom
Al = Alumínio
ANOVA = Análise de Variância
ASTM = *American Society for Testing Materials*
BET = Brunauer-Emmet-Teller
BJH = Barret-Joyner-Halenda
DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial
DNPM = Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE = *Experimental Design*
DRX = Difração de Raios X
FAU = Faujasita
FRX = Fluorescência de Raios X
FTIR = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GIS = gismodine
ICP-OES = Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IZA = *International Zeolite Association*
JCPDS = *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LiCl = Cloreto de lítio
LiX = Zeólita X de lítio
LTA = Zeólita A
MK800 = Metacaulim a 800°C
MK900 = Metacaulim a 900°C
NaP1 = Zeólita P de sódio
NaX = Zeólita X de sódio
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
PSA = Adsorção por Oscilação de Pressão (*Pressure Swing Adsorption*)
PVSA = Adsorção a Vácuo de Pressão (*Vacuum Swing Adsorption*)
R\$ = Reais
SBU = Secondary Built Unit
SOD = Sodalita
SSU = Secondary Structural Unit
Si = Silício
TG = Termogravimetria
t = Toneladas

LISTA DE SÍMBOLOS

η = Eficiência de troca iônica
 $C_{\text{lítio}}$ = Concentração de lítio
 $C_{\text{sódio}}$ = Concentração de sódio
T = Silício ou alumínio

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 OBJETIVOS | 25 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS | 25 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 25 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 27 |
| 3.1 NECESSIDADE DO OXIGÊNIO E TÉCNICAS DE OBTENÇÃO | 27 |
| 3.2 ADSORÇÃO POR OSCILAÇÃO DE PRESSÃO (PSA)..... | 28 |
| 3.3 ZEÓLITAS | 29 |
| 3.3.1 Mercado | 30 |
| 3.3.2 Estrutura e classificação | 31 |
| 3.4 ESTRUTURAS | 32 |
| 3.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS | 34 |
| 3.5.1 Parâmetros de síntese..... | 35 |
| 3.5.1.1 Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 35 |
| 3.5.1.2 Fonte de hidróxido e pH..... | 36 |
| 3.5.1.3 Tempo de envelhecimento..... | 37 |
| 3.5.1.4 Temperatura e tempo de cristalização | 37 |
| 3.5.2 Síntese de zeólitas a partir de argilominerais | 37 |
| 3.5.2.1 Caulim | 38 |
| 3.5.2.2 Formação do gel..... | 39 |
| 3.6 MECANISMOS DE CONCENTRAÇÃO DO O_2 | 40 |
| 3.7 TROCA IÔNICA | 40 |
| 3.8 ESTADO DA ARTE..... | 41 |
| 3.8.1 Síntese de zeólitas a partir de caulim..... | 41 |
| 3.8.2 Troca iônica | 43 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 45 |
| 4.1 MATERIAIS | 45 |
| 4.1.1 Caulim | 45 |
| 4.1.2 Solução ativadora | 46 |
| 4.1.3 Troca iônica | 46 |
| 4.2 MÉTODOS | 46 |
| 4.2.1 Síntese das zeólitas | 46 |
| 4.2.1.1 Parâmetros de síntese das zeólitas | 46 |
| 4.2.1.2 Tratamento térmico do caulim | 48 |
| 4.2.1.3 Reação hidrotermal para síntese das zeólitas | 49 |
| 4.2.2 Troca iônica | 49 |

| | |
|--|-----------|
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO METACAULIM... | 51 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA APÓS SÍNTESE..... | 56 |
| 5.2.1 Difração de Raios X..... | 56 |
| 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 59 |
| 5.2.3 ANOVA e Pareto: intensidade dos picos de DRX | 59 |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA APÓS TROCA IÔNICA | 66 |
| 5.3.1 FTIR antes e após troca iônica..... | 68 |
| 5.3.2 DSC/TG antes e após a troca iônica..... | 69 |
| 5.3.3 MEV após a troca iônica..... | 72 |
| 5.3.4 Análise textural antes e após a troca iônica | 72 |
| 6 CONCLUSÃO | 77 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 79 |
| REFERÊNCIAS | 81 |

1 INTRODUÇÃO

O oxigênio é elemento essencial para a saúde, uma vez que sem ele o corpo humano consegue sobreviver por apenas alguns segundos. O ar atmosférico contém cerca de 20,8% de oxigênio, o que, em pessoas saudáveis, é o suficiente para que o corpo humano consiga absorver. O oxigênio medicinal, porém, deve ter grau de pureza de 88 a 92% para ser disponibilizado para vítimas de acidentes, em cirurgias, para pessoas com doenças pulmonares, etc.

Além disso, o oxigênio concentrado também possui importantes aplicações em indústrias cerâmicas, siderúrgicas, entre outras que utilizam altas temperaturas de queima em processos industriais.

O valor agregado do oxigênio é o principal fator que estimula sua produção, uma vez que seu fornecimento por meios que supram as necessidades sociais e de mercado e com custos reduzidos ainda não ocorre de maneira efetiva.

Uma das principais técnicas de concentração de oxigênio a partir da separação do ar é a de adsorção por oscilação de pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA), que tem a grande vantagem de consumir menos energia em pequenas escalas de produção quando comparada a outros processos.

A técnica de PSA utiliza como princípio a separação de uma mistura gasosa pressurizada em uma coluna de leito fixo de adsorventes, onde um ou mais gases ficam adsorvidos, gerando uma corrente gasosa purificada. É considerada a solução mais viável para o desenvolvimento de concentradores de oxigênio pequenos e/ou portáteis, e para este uso, os adsorventes utilizados são zeólitas.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional e compostos por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$), unidos por oxigênios em seus vértices. A estrutura deste material é caracterizada por canais e cavidades de tamanho molecular interconectados, onde se encontram íons, moléculas de água ou outros sais ou adsorbatos. Devido a suas propriedades, além de adsorventes, são amplamente utilizadas como catalisadores e trocadores iônicos (PAYRA; DUTTA, 2003).

A produção de zeólitas partindo de aluminossilicatos como o caulim sendo a matéria prima principal já foi descrita por autores de diversos lugares do mundo, mas a composição do caulim muda conforme sua jazida, por isso se faz necessário o estudo detalhado das condições empregadas cada vez que se aborda uma nova fonte de matéria prima. A síntese de zeólitas através de matérias primas minerais se adapta às exigências mundiais em relação ao meio ambiente, uma vez

que usualmente são utilizados apenas reagentes químicos com alto grau de pureza, como aluminatos e silicatos. Além de minimizar os impactos ambientais, há também diminuição de custos de síntese.

Os adsorventes à base de lítio, desenvolvidos a partir de 1989 apresentaram a combinação desejada da seletividade do N_2 sobre o O_2 . O desenvolvimento destes adsorventes permitiu a redução do consumo energético nos sistemas de PSA, o que fez com que este processo pudesse competir com a destilação criogênica (FEUERSTEIN et al., 1998).

Apesar de existirem estudos detalhados de mecanismos de incorporação de lítio em zeólitas de baixa sílica, não há estudos de como os parâmetros de síntese das zeólitas influencia na incorporação do mesmo nas zeólitas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar zeólitas a partir de um caulim brasileiro através da otimização dos parâmetros de síntese como temperatura de metacaulinização do caulim e relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, e verificar sua influência na formação das zeólitas A, X e P, bem como na incorporação de lítio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar zeólitas de baixo teor de silício utilizando caulim e silicato de sódio, por meio de síntese hidrotermal;
- Estudar a influência da variação da temperatura de metacaulinização do caulim e das relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ na síntese das zeólitas A, X e P através de planejamento experimental fatorial;
- Realizar a troca iônica do íon sódio pelo íon lítio e a influência dos parâmetros de síntese em sua incorporação pelas amostras;
- Caracterizar as zeólitas antes e depois da troca iônica através de técnicas físico-químicas.

3 RERENCIAL TEÓRICO

3.1 NECESSIDADE DO OXIGÊNIO E TÉCNICAS DE OBTENÇÃO

Devido ao crescimento do número de doenças pulmonares causadas pela poluição do ar, há uma necessidade crescente de abordar a saúde e a qualidade de vida por meio de concentradores de oxigênio leves e portáteis com suprimento de oxigênio de grau médico (88-92%) (PAN; OMAR; ROHANI, 2017). Além disso, esta tecnologia pode contribuir significativamente tanto para reduzir as emissões gasosas tóxicas como para aumentar a eficiência da combustão em processos (PAWLAK-KRUCZEK et al., 2015).

Para algumas aplicações como produção de aço, papel e celulose, produção de vidro e até tratamentos biológicos de efluentes, é necessária a aplicação de atmosfera de queima com oxigênio com 90 a 93% de pureza, e ainda com pureza elevada para processos de geração de plasma, por exemplo (ZANOTA et al., 2011).

Apesar de ser uma matéria prima disponível na atmosfera, um litro de oxigênio puro vendido em cilindros pode custar em torno de R\$ 500,00 (MEDAXO, 2019), o que serve como força motriz de sua produção, assim como a realização de pesquisas com foco em novas tecnologias de concentração de oxigênio com custos menores.

Atualmente, as técnicas de concentração de oxigênio são processos de separação de gases, como a técnica criogênica, separação por membrana e adsorção por oscilação de pressão (PSA), que podem efetivamente produzir oxigênio enriquecido utilizando como fonte ar atmosférico (PAN; OMAR; ROHANI, 2017).

O PSA possui vantagens sobre os outros processos, pois para plantas industriais com produção menor que 200 ton/dia, proporciona uma redução no consumo energético e não requer altas pressões e temperaturas. Devido a isso, a adsorção por PSA utilizando zeólitas é uma solução considerada viável para o desenvolvimento de concentradores de oxigênio de menores dimensões (ZANOTA et al., 2011; PAN; OMAR; ROHANI, 2017).

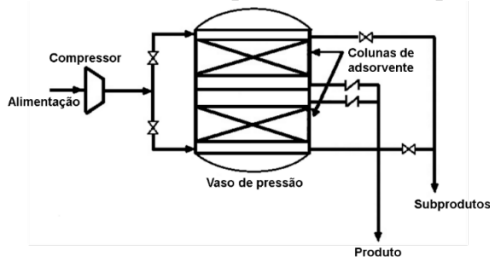
Nos últimos 30 anos ocorreram significantes avanços nos métodos de separação de ar por PSA, sendo os mais notáveis na última década. A comercialização destes processos e seu contínuo crescimento ocorre principalmente devido às melhorias dos adsorventes. Os adsorventes convencionais utilizados para a separação de O₂ e N₂ são as zeólitas do tipo A e do tipo X (MULLHAUPT; NOTARO, 2002; ZANOTA et al., 2011).

3.2 ADSORÇÃO POR OSCILAÇÃO DE PRESSÃO (PSA)

O processo de adsorção por oscilação de pressão foi patenteado pela Finalyson® e pela Sharp® em 1932, sendo que a primeira utilizando zeólitas tipo X como adsorventes foi patenteada pela Skastorm® em 1966 (ESPITALIER-NOEL, 1988).

Os processos modernos de PSA utilizam dois leitos e uma configuração de 4 passos: pressurização, alimentação do gás para adsorção seletiva do N_2 , onde o oxigênio passa pela zona de adsorção como produto, despressurização do sistema e dessorção do N_2 (purga) para este ser eliminado à temperatura ambiente seguido pela repressurização do sistema, para início do ciclo novamente (ZHANG; OSTRAT, 2015). O processo se baseia em um compressor para condensar o ar ambiente, o qual entra nos vasos do processo de PSA onde ocorre a adsorção através das colunas recheadas com zeólitas, para concentração de oxigênio (SIRCAR; MYERS, 2003) conforme o esquema apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Funcionamento de um processo PSA simples.



Fonte: Adaptado de Sircar e Myers (2003).

As zeólitas são os adsorventes mais utilizados nos processos de separação por PSA, pois são capazes de fornecer fluxos contínuos de oxigênio utilizando o ar ambiente como fonte de gás sob determinadas pressões (PAN; OMAR; ROHANI, 2018). O trabalho de Sircar, Rao e Golden (1998), comparou 9 diferentes variáveis de processo, como tipo de zeólita utilizada como adsorvente e pressão de operação do sistema, apresentando assim a variedade de parâmetros em que a separação de O_2 e N_2 a partir do ar atmosférico por PSA pode operar e justifica a imensa quantidade de trabalhos propostos nessa temática.

Para competir com a produtividade de oxigênio dos sistemas de destilação criogênica, os adsorventes devem ser projetados para ter alta

capacidade e seletividade de adsorção durante a oscilação de pressão do processo PSA (KOH et al., 2018).

O uso das zeólitas dos tipos X e A dominou as aplicações comerciais de separação de ar por PSA por mais de 25 anos (SIRCAR; MYERS, 2003). Ruthven, Xu e Farooq (1993) citam que embora a diferença entre a difusividade das moléculas de oxigênio e nitrogênio seja pouca, os valores de difusividade para a zeólita X são maiores do que para a zeólita CaA, por exemplo. A patente americana n. 4.859.217 de Chao (1987) foi a primeira a documentar a utilização de zeólitas LiX na separação de nitrogênio de misturas gasosas contendo oxigênio. Desde então, diversas patentes, como a de Weston, Jaussaud e Chiang (2005) (US n. 7.300.899 B2) descrevem o processo de troca iônica do sódio pelo lítio para zeólitas para aplicação na concentração de oxigênio.

Koh et al. (2018) citam que nos últimos anos, a introdução de lítio nas zeólitas X (LiX) tem contribuído com o aumento do rendimento nos processos de PSA, pois esse cátion atribui propriedades de atração favorável da molécula de nitrogênio devido a seu menor raio iônico. Epietang et al., (2019) e Ogawa, Inagaki e Ohno (2019) confirmam que desde sua invenção, a zeólita LiX tem sido o adsorvente preferido nos processos de separação de ar por PSA.

Ainda, Chao et al. (1992) e Weston, Jaussaud e Chiang (2005) citam que ambas as zeólitas A e X de lítio apresentam altas capacidades de adsorção do nitrogênio e ótima seletividade para a separação oxigênio/nitrogênio em condições industriais.

3.3 ZEÓLITAS

As zeólitas foram introduzidas no mercado em 1954 como adsorventes para separação e purificação e hoje são mais de 225 tipologias de zeólitas catalogadas (IZA, 2019).

Estes materiais são um bom exemplo de como a estrutura atômica de um material determina suas características macroscópicas e como um conhecimento aprofundado da estrutura pode favorecer a previsão de seu desempenho (COVARRUBIAS et al., 2006).

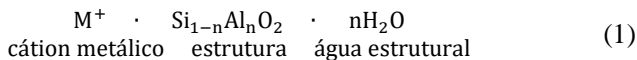
São materiais cristalinos microporosos utilizados principalmente como catalisadores, trocadores iônicos ou adsorventes. As zeólitas também são conhecidas como peneiras moleculares, devido à sua estrutura e seus poros de escalas moleculares, que podem reter a entrada de moléculas grandes e permitir apenas a passagem de moléculas

menores (BARRER, 1982; BRECK, 1984; CHIANG; CHAO, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003; CHESTER, 2009).

As zeólitas são aluminossilicatos de estrutura tridimensional e apresentam poros uniformes de dimensões moleculares compostos por tetraedros de TO_4 , onde T pode ser silício (Si) ou alumínio (Al), ligados a átomos de oxigênio (O) que conectam os tetraedros vizinhos. Como as cargas parciais de silício e alumínio são +4 e +3 respectivamente, a substituição de um Si por um Al introduz uma carga negativa na estrutura da zeólita. Esta carga deve ser compensada por prótons ou cátions. Durante o processo de síntese, geralmente os íons Na^+ são utilizados, mas após a síntese eles podem ser substituídos por vários outros cátions através de troca iônica, como Cs^+ , Li^+ , Ca^{2+} , para manter a estrutura neutra. Seus cátions podem ser alterados por troca iônica para dar origem a diferentes materiais com diferentes aplicações (PAYRA; DUTTA, 2003; JOHNSON; ARSHAD, 2014; ABDELRASOUL, 2017).

Apesar desta definição, a base de dados da *International Zeolite Association* (IZA) (2019), classifica como zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por estruturas de tetraedros interligados que consistem em quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion.

De acordo com os autores Payra e Dutta (2003) e Flanigen, Broach e Wilson (2010), a composição das zeólitas pode ser descrita como três principais componentes conforme Equação 1.



onde M é o cátion metálico e n a quantidade de átomos e/ou moléculas dos componentes.

3.3.1 Mercado

Uma pesquisa de mercado realizada pelo site MarketsandMarkets (2018) projeta um mercado global de zeólitas sintéticas para crescer de US\$ 5,2 bi em 2018 para US\$ 5,8 bi até 2023, sendo provocado principalmente pela crescente demanda das indústrias petroquímicas, de separação de gases e tratamento de efluentes.

A demanda global de zeólitas é dada principalmente pela sua utilização em craqueamento catalítico na indústria petroquímica, enquanto a utilização de zeólitas como adsorventes fica em terceiro

lugar, sendo que 14% das zeólitas produzidas no mundo são utilizadas para este fim (IHS MARKIT, 2016).

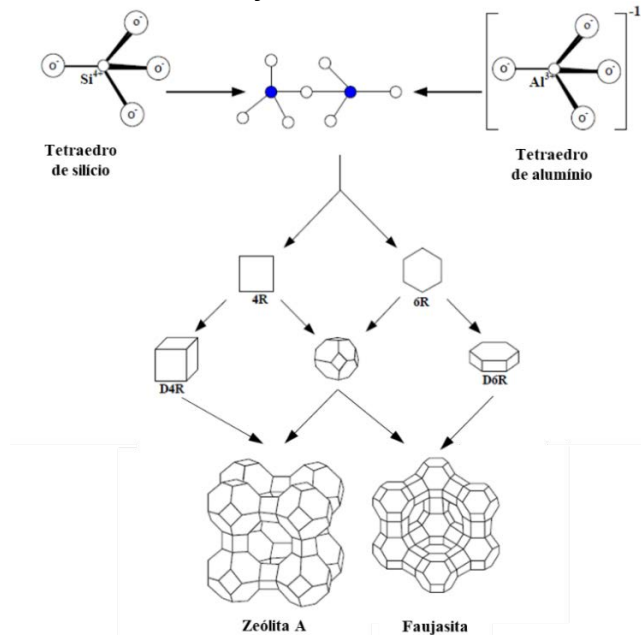
Em uma amostra da análise do mercado de zeólitas cedida pela Grand View Research, dos Estados Unidos, através do suporte dado pelo governo em 2018, espera-se que o caulim se torne uma matéria prima básica para a produção de zeólitas sintéticas, uma vez que demanda de tecnologias simples e pode sustentar as demandas das indústrias de detergentes e indústrias petroquímicas (GVR, 2018).

3.3.2 Estrutura e classificação

A estrutura das zeólitas é construída a partir das SBU (*Secondary Building Units*), que são tetraedros que se unem gerando subunidades, chamadas de SSU (*Structural Subunits*), que são combinações de SBU's, como a sodalita e o pentosil (BRECK, 1984).

A Figura 2 mostra como a sodalita, uma SBU, pode gerar diferentes estruturas como a zeólita A (LTA) e as zeólitas do tipo faujasita (FAU).

Figura 2 – Processo de formação da estrutura das zeólitas.



Fonte: Adaptado de Masoudian, Sadighi e Abbasi (2013).

As diferentes combinações de SBU e SSU geram diversos tipos estruturais ricos em cavidades e canais, que são responsáveis pela porosidade da zeólita. Dentro destes poros existem íons e moléculas de água, os quais podem se movimentar livremente, permitindo trocas iônicas e processos de desidratação reversíveis (ABDELRASOUL, 2017).

3.4 ESTRUTURAS

A estrutura de uma zeólita tipo FAU é apresentada na Figura 3 (a), onde percebe-se sua estrutura de canais interconectados. A faujasita (FAU) é uma estrutura cúbica arranjada de forma tetragonal, com os parâmetros de célula unitária a , b e c iguais a 24,345 Å. Seus sistemas de canais de poros possuem 7,35 Å (CHESTER, 2009). As zeólitas de mais destaque que pertencem à categoria FAU são as zeólitas X (Linde Type X) e as zeólitas Y (Linde Type Y), que possuem estrutura cristalina idêntica, e se diferenciam apenas pela razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ intrarreticular (PAYRA; DUTTA, 2003). Entretanto, não há unanimidade entre os autores quanto à razão ideal, sendo que Breck (1984) cita que essa relação deve ser de 2 a 3 e Kulprathipanja (2010) cita que comercialmente, as zeólitas X possuem essa relação de até 2,5 e as Y, de 4,8.

É uma das zeólitas mais estáveis e tem o maior número de vazios das zeólitas conhecidas. A célula unitária contém oito grandes cavidades, ou supercavidades, conforme apresentado previamente na Figura 3. Estas cavidades possuem um diâmetro de 13 Å na zeólita NaX, por isso também pode ser comumente chamada de 13X. A zeólita CaX, por exemplo, é conhecida como 10X pois seu diâmetro é de 10 Å (BRECK, 1984).

Apesar do pequeno tamanho de abertura dos poros, não são eles que dão a habilidade de peneira molecular da zeólita X. Devido ao alto conteúdo de Al na estrutura, ela apresenta adsorção preferencial a moléculas polares, as quais ficam presas nos sítios catiônicos dos cristais das zeólitas (GRABCZYK et al., 2017).

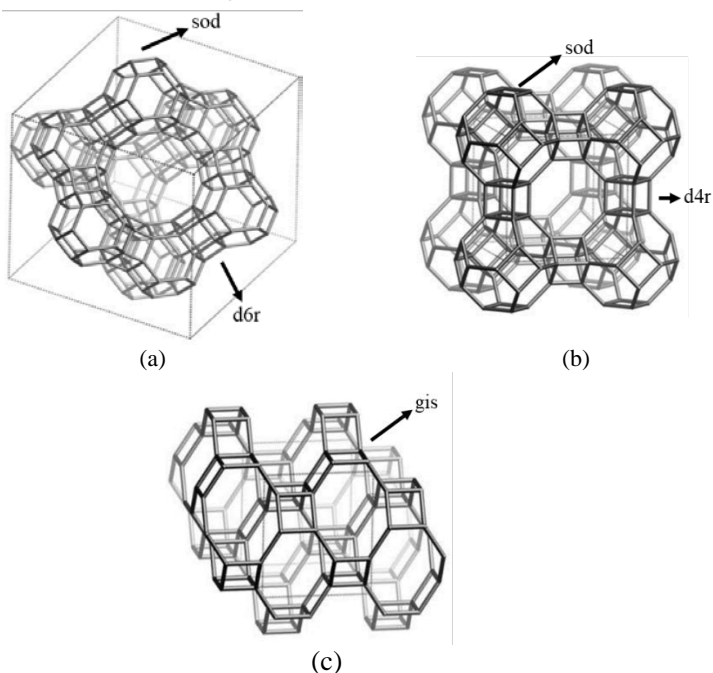
A zeólita A possui uma estrutura cúbica através de sodalitas arranjadas e ligadas por estruturas d4r, conforme apresentado na Figura 3 (b). A zeólita A é do grupo LTA e possui uma estrutura cúbica e ortogonal, com os poros de tamanho 4,21 Å e parâmetros de rede (a , b e c) iguais a 11,919 Å (CHESTER, 2009). A diferença estrutural da zeólita do grupo FAU e LTA é a maneira em que as unidades sodalitas estão conectadas, por isso condições de síntese como tempo de

envelhecimento, tempo e temperatura de síntese, composição do gel devem ser muito bem controladas, pois qualquer variação pode levar à síntese de uma mistura destas fases (CORSO et al., 2019)

A zeólita P é parte da família gismondine (GIS), e é muito conhecida por exibir alta capacidade de troca iônica, tornando-se um material muito interessante para diversas aplicações. Possui estrutura tetragonal e parâmetros de célula unitária a e b iguais a 9,801 Å e c de 10,158 Å e tamanho de canal de poro de 3,32 Å (CHESTER, 2009), sua estrutura está representada na Figura 3 (c).

Tanto a zeólita X quanto a zeólita A podem se transformar em zeólita P se ficar em as condições de reação hidrotermal por tempo maior que o suficiente (KULPRATHIPANJA, 2010).

Figura 3 - Exemplos da estrutura das zeólitas pertencentes aos grupos (a) faujasita, (b) LTA e (c) gismodine.



Fonte: Adaptado de Baerlocher, McCusker, Olson (2007).

3.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A produção de zeólitas de alta qualidade é uma tarefa desafiadora, assim como a reprodutibilidade de sua síntese, por isso a definição de parâmetros de síntese são necessárias (VON-KITI, 2016).

Segundo Breck (1984) as condições necessárias para a realização da síntese são:

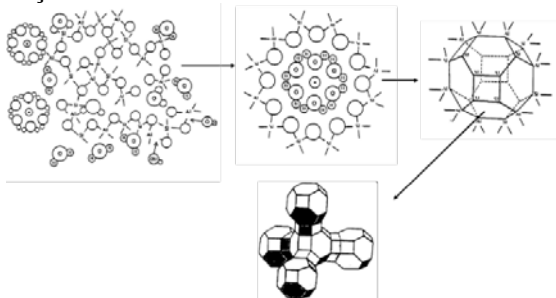
- Materiais de partida reativos (géis, co-precipitados ou minerais amorfos);
- pH elevado através da inserção de hidróxido de metal alcalino ou outra base forte;
- Condições hidrotérmicas com baixas temperaturas e pressões autógenas; e
- Supersaturação dos componentes para resultar em uma nucleação de um elevado número de cristais.

Visando redução de custos, a preparação de zeólitas sintéticas pode ser feita com matérias primas ricas em alumínio e silício, a exemplo, resíduos de porcelana, caulins, cinzas, resíduo de beneficiamento de papel, bentonitas, etc. Dentre estes materiais, os caulins geralmente apresentam proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ similares às zeólitas A, X e P, o que indica que este pode ser utilizado como alternativa para minimizar os custos de síntese destes tipos de zeólitas (AYELE et al., 2016).

A síntese de zeólitas pode ser realizada por fusão alcalina, onde o aluminossilicato sólido entra em contato com um sal básico e esta mistura é exposta a altas temperaturas; ou pelo processo hidrotermal. As vantagens da síntese hidrotermal são uma maior reatividade entre os reagentes, menor consumo energético e fácil controle de processo. Este processo é multifásico de reação-cristalização envolvendo pelo menos uma fase líquida e uma fase amorfa sólida (JHONSON; ARSHAD, 2014; ABDULLAHI; HARUN; OTHMAN, 2017).

Este método consiste na preparação de um gel de aluminossilicato na presença de um meio alcalino. Martín (2001) cita que a síntese de zeólitas é um processo de cristalização que ocorre a partir de um gel amorfo, o qual se despolimeriza e solubiliza liberando os componentes aluminatos e silicatos, que devem se reorganizar para formar a estrutura cristalina da zeólita, conforme esquema apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Formação de um núcleo cristalino de zeólita.



Fonte: Sanchez (1991).

3.5.1 Parâmetros de síntese

Os principais fatores que influenciam a formação das zeólitas são a temperatura e o tempo de cristalização, a relação entre alumínio e silício, a alcalinidade do meio reacional e o tempo de envelhecimento (FLANIGEN, BROACH; WILSON, 2010).

3.5.1.1 Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A concentração do alumínio e do silício no meio reacional é um dos fatores mais importantes na formação das zeólitas. As zeólitas possuem um tipo de classificação como de baixa sílica, com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$, como hidroxissodalita e as zeólitas A e X, enquanto zeólitas de alta sílica são zeólitas com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$, que são as do tipo Beta, ZSM-5, e a zeólita Y (JOHNSON; ARSHAD, 2014). Ainda, a aplicação das zeólitas se diferencia dependendo de sua proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, conforme apresentado pela Tabela 1.

Tabela 1 – Aplicações de cada tipo de zeólita

| Tipo de zeólita | Proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Aplicação |
|-----------------|--|---|
| Zeólita A | 2 - 2,5 | Detergentes, troca iônica, desumidificador |
| Zeólita X | 2 - 3 | Concentração de O_2 , captura de gases de exaustão |
| Zeólita Y | 3 - 6 | Craqueamento catalítico |
| Zeólita P | 2 - 9 | Detergente, trocador iônico |
| Sodalita | 2 - ∞ | Pigmentos, adsorção de contaminantes de efluentes |

Fonte: Garcia et al. (2018); Breck (1984).

Abdullahi, Harun e Othman (2017) citam que sínteses de zeólita X a partir de fontes de caulinita podem necessitar de uma fonte extra de silício, como o silicato de sódio, pois a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é maior. Ainda, de acordo com Von-Kiti (2016), não existe uma correlação quantitativa entre a quantidade inicial e final de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no sistema, mas que a proporção no gel precursor inicial é sempre maior do que a do produto final.

Enfim, mesmo se a zeólita for sintetizada com fontes extremamente puras de silício e alumínio, a fonte do silício (sílica gel, sílica fumada, silicato de sódio, etc.) é de extrema importância e pode resultar em diferentes parâmetros alcançados na síntese como formato e tamanho do cristal (ANBIA; BANDARCHIAN, 2015).

3.5.1.2 Fonte de hidróxido e pH

A alcalinidade do sistema é definida pela razão molar entre $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ do gel de partida de síntese.

A água atua como solvente durante todo o processo de reação hidrotermal. Alterar sua quantidade do meio altera a concentração de todos os outros reagentes, afetando assim a cristalização das zeólitas (YU, 2007).

O íon OH^- é um agente complexante para o silício e o alumínio. A interação entre o íon hidroxila e os dois íons metálicos é forte o suficiente para que estes últimos sejam dissolvidos nas soluções alcalinas aquosas, porém não é forte o suficiente para impedir que a reação de cristalização ocorra. Além disso, o hidróxido atua como agente transportador das espécies de alumínio e silício da fase amorfa para a fase cristalina da zeólita (SZOSTAK, 1989).

Yu (2007) afirma que maiores alcalinidades proporcionam maior solubilidade das fontes de Si e Al além de diminuir os períodos de nucleação e acelerar a produção das zeólitas. Porém, em altas concentrações o sódio pode levar à formação preferencial de hidroxissodalita e NaPl.

O meio básico se faz necessário, ainda, pois o íon hidroxila tem papel de agente mineralizante, aumentando a solubilidade do silício e do alumínio, facilitando a interação dos reagentes e levando à nucleação e crescimento dos cristais das zeólitas (MARTÍNEZ; CORMA, 2013).

O uso do hidróxido de sódio como agente ativador na síntese de zeólitas é preferível, pois o sódio faz ligações fracas com a zeólita formada, favorecendo assim posteriores trocas com outros cátions, para

formar produtos com maiores capacidades de trocas catiônicas (PAPROCKI, 2009).

3.5.1.3 Tempo de envelhecimento

O envelhecimento é o tempo entre a formação do gel homogêneo e o início da cristalização (VON-KITI, 2016). Para que seja possível otimizar o processo de síntese de zeólitas, a etapa de envelhecimento da mistura reacional à temperatura ambiente, ou pré-cristalização, se faz muito importante, pois garante a pureza das fases formadas e ainda auxilia no controle do tamanho dos cristais formados. Além disso, aumenta a taxa de nucleação e com isso o tempo de cristalização pode diminuir (YU, 2007).

3.5.1.4 Temperatura e tempo de cristalização

Com o aumento da temperatura, a solubilidade do silício e do alumínio também aumentam, causando mudanças nas concentrações desses íons no meio líquido (SZOSTAK, 1989). Ainda, a temperatura possui efeito na cinética de cristalização, na fase de zeólita formada e transformação do gel (VON-KITI, 2016).

Em diferentes tempos de síntese, uma mesma composição pode resultar em diferentes estruturas zeolíticas. Johnson e Arshad (2014) citam que normalmente, a cristalinidade aumenta com o aumento do tempo de cristalização, contudo, zeólitas podem ser fases termodinamicamente metaestáveis, por exemplo, em tempos maiores do que o suficiente, as zeólitas A e X podem se transformar, respectivamente, em sodalita e zeólita P se continuarem em contato com o meio reacional.

3.5.2 Síntese de zeólitas a partir de argilominerais

Tanto argilominerais quanto zeólitas são considerados como aluminossilicatos. O que os difere, entretanto, é sua estrutura cristalina. Os argilominerais possuem camadas estruturais possíveis de encolher e aumentar à medida que a água é absorvida ou removida entre suas camadas, enquanto as zeólitas são estruturas tridimensionais com poros interconectados (REYES; FIALLO, 2010).

A formação de uma estrutura específica de zeólita depende fortemente da composição química e da natureza das espécies presentes no gel precursor. Além disso, a compreensão da formação de zeólitas a

partir de minerais naturais é limitada, por isso surge como desafio para os pesquisadores controlar o processo de síntese (YAO et al., 2018).

Fontes naturais como o caulim (KOVO, 2012; GOUGAZEN; BUHL, 2014; AYELE et al., 2016; ARAGAW; AYALEW, 2018), bauxita (KWAKYE-AWUAH et al., 2014), bentonita (CHEN; PARK; AHN, 2014), haloisita (ZHOU et al., 2013), ilita (REYES; FIALLO, 2010), diatomita (YAO et al., 2018), são alguns argilominerais que foram utilizados como fonte de Al e Si na síntese de zeólitas.

Yussef, Ibrahim e Komarneni (2008) citam que zeólitas sintetizadas a partir de minerais contendo caulinita utilizam matérias primas mais baratas comparadas às sínteses convencionais, que utilizam silicatos e aluminatos puros.

Apesar de a síntese de zeólitas a partir de caulim ser conhecida, é importante estudar cada uma das fontes devido às diferenças químicas, físicas e mineralógicas, pois cada uma destas pode influenciar diretamente no rendimento e nas características do produto final (SILVA FILHO et al., 2015).

3.5.2.1 Caulim

Em 2013, o Brasil foi o 6º maior produtor de caulim no mundo, atrás do Uzbequistão, Estados Unidos, Alemanha, Turquia, República Tcheca, respectivamente, produzindo cerca de 1,8 milhões de toneladas (DNPM, 2015).

Além de ser uma matéria-prima abundante e de baixo custo, a existência de grandes reservas de caulim no Brasil e sua qualidade asseguram os investimentos contínuos no aumento da capacidade instalada, melhorando a infraestrutura e a logística nos principais mercados consumidores mundiais (HILDEBRANDO, 2012).

O principal ponto a ser considerado na utilização do caulim para a produção de zeólitas de baixo teor de silício é a quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 que ele possui, que são geralmente muito similares entre si.

A caulinita é a principal fase mineral presente no caulim (LOIOLA et al., 2012), possuindo ligações Si-O e Al-O em estruturas octaédricas e tetraédricas, que são estáveis sem modificação ou ativação da estrutura (ARAGAW; AYALEW, 2018).

Existem dois mecanismos de aumento de reatividade do caulim: ativação térmica ou mecânica. Ambos ocasionam a desidroxilação e a perda de cristalinidade da caulinita. O segundo método é mais empregado, pois o tempo necessário de processamento é muito menor.

Durante o tratamento térmico, as camadas octaédricas da caulinita sofrem distorção, diminuindo sua coordenação e colapsando em camadas tetraédricas, estabelecendo até o fim do processo, uma estrutura amorfa, pois a água de hidratação é removida de sua estrutura (REYES; FIALLO, 2010).

A caulinita, que é um aluminossilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), é transformada em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), aumentando o grau de desordem e resultando em uma maior quantidade de silício e alumínio solúvel no meio reacional (JOHNSON; ARSHAD, 2014).

O caulim em sua forma natural é pouco reativo e geralmente se transforma em hidroxissodalita durante a reação de zeolitização. Com o intuito de sintetizar diferentes zeólitas a partir deste produto de baixo custo, o aumento de sua reatividade é essencial, sendo o processo de metacaulinização ideal para isto (KOVO; HOLMES, 2010).

A metacaulinização, ou ativação da caulinita, deve ser feita entre 450 e 950°C, sendo que em entre 400 e 480°C ocorre a perda de possíveis resquícios de matéria orgânica na superfície do caulim. A produção de metacaulim se inicia através da eliminação da água adsorvida à superfície das partículas de caulim a partir dos 550°C, ou seja, ocorre a desidroxilação, onde acontece a conversão de caulinita em metacaulinita, que é uma estrutura não-cristalina. Em temperaturas maiores, geralmente 990°C ocorre a recristalização da fase amorfa e formação da mulita (LIU et al., 2017).

Durante a síntese de zeólitas, após as partículas amorfas reagirem com a solução de tratamento, ocorrem reações e um rearranjo molecular dentro da partícula, o que permite a obtenção das zeólitas.

3.5.2.2 Formação do gel

Para que o caulim participe da reação de zeolitização, deve-se atacá-lo com uma solução alcalina, adicionando-se posteriormente a fonte de silício adicional.

A taxa de dissolução do Si e do Al no caulim metacaulinizado depende da área superficial do caulim, quanto maior ela for, maior serão as taxas de dissolução de Si e Al (SANCHEZ, 1991; COLINA; LLORENS, 2007).

Moraes, Machado e Pergher (2003) citam que devido à impurezas, espécies não desejadas podem ser formadas durante a cristalização. As impurezas podem ser contaminantes solúveis e resultar

em diferentes silicatos ou espécies de metalossilicatos em solução, ou ainda silicatos insolúveis.

3.6 MECANISMOS DE CONCENTRAÇÃO DO O₂

Zeólitas de grandes poros como as do tipo faujasita geralmente promovem a separação dos gases via adsorção física e não por exclusão por tamanho de molécula. Diferentes cátions em uma mesma zeólita podem realizar diferentes processos de adsorção seletiva, dependendo de seu tamanho, tipo e localização, propriedades que afetam o campo eletrostático de polarização do adsorbato (BRECK, 1984).

A adsorção geralmente ocorre através de forças de Van der Waals e forças eletrostáticas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (KAMARUDIN; MAT; HAMDAN, 2007).

Geralmente, a capacidade de adsorção aumenta de modo inversamente proporcional ao tamanho do cátion de compensação, por exemplo, quando cátions K⁺ são substituídos por Na⁺ ou quando Na⁺ são substituídos por Li⁺ (ZANOTA et al., 2011).

A zeólita X contendo mais de 90% de cátions de lítio demonstra capacidade e seletividade extraordinária para a adsorção de nitrogênio (CHAO, 1987).

A seletividade das zeólitas LiX, por exemplo, para adsorver nitrogênio em relação ao oxigênio é devida à interação entre o campo eletrostático da zeólita catiônica e o momento quadrupolar do nitrogênio e oxigênio (PAN; OMAR; ROHANI, 2017). O tamanho das moléculas de N₂ é de 0,364 nm e de O₂ de 0,346 nm, sendo o momento do quadrupolo de 0,31 Å e 0,10 Å, respectivamente (CORBIN, 2002).

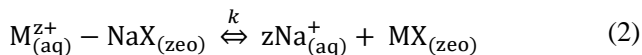
O fato de que o quadrupolo do nitrogênio é 3 vezes maior que o do oxigênio leva a uma adsorção seletiva do N₂ na superfície da zeólita de lítio (SIRCAR; RAO; GOLDEN, 1998). Devido a seu maior tamanho e maior momento de quadrupolo, o nitrogênio interage mais fortemente com o lítio da zeólita do que o oxigênio (CORBIN, 2002). Não há estudos que abordem se o tipo de zeólita influencia mais do que o fato de o íon lítio estar presente em sua estrutura.

3.7 TROCA IÔNICA

A composição química das zeólitas pode ser alterada pela troca iônica dos cátions, o que altera as dimensões de poro e seu potencial de adsorção (BAKSH; KIKKINIDES; YANG, 1992). Nas zeólitas, enquanto os cátions são livres para se movimentar pela estrutura, os

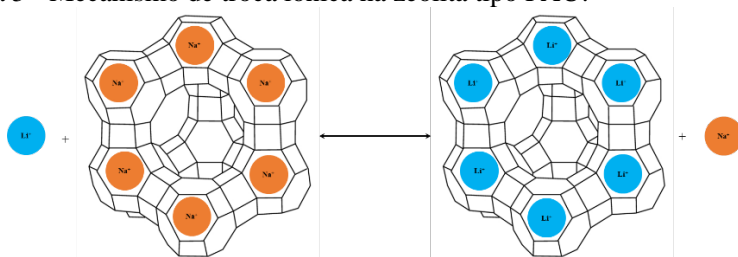
ânions não são, pois são parte da estrutura constituinte da fase zeolítica (TOWNSEND; COKER, 2001).

Para exemplificar, a troca iônica do íon sódio pelo íon lítio da zeólita X é dada pela reação apresentada na Equação 2.



Onde M^{z+} é o íon Li^{+} e k é a constante de troca iônica. Para o íon de lítio, é conhecida a regra de quanto mais íons no meio, maior a quantidade de íons trocados (KAYA; OKZAN, 2012). Seu processo é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo de troca iônica na zeólita tipo FAU.



Fonte: Autor (2019).

Apesar de a zeólita X ser a mais utilizada na separação de oxigênio e nitrogênio, quando é feita sua modificação por troca iônica com Li^{+} , ela exibe uma maior capacidade de adsorção de nitrogênio nos locais de cátions ativos de sua estrutura (FEUERSTEIN; ACCARDI; LOBO, 2000). Zanota et al. (2011) concluíram que a capacidade de adsorção de nitrogênio aumenta com o aumento de íons de lítio presentes na zeólita. De acordo com Feuerstein, Accardi e Lobo (2000) a zeólita X trocada completamente por cátions de lítio é muito seletiva para a adsorção de nitrogênio.

3.8 ESTADO DA ARTE

3.8.1 Síntese de zeólitas a partir de caulim

Geralmente, nos trabalhos de síntese de zeólitas a partir de caulim, os autores tratam termicamente o caulim em um intervalo de temperaturas de 650°C a 950°C, não apresentando consenso na

temperatura ideal. Isso se deve principalmente ao fato de cada caulim ser diferente fisicoquimicamente devido à sua jazida e processo de extração. No trabalho de Chandrasekar e Pramada (1999) os autores demonstraram dependência direta da formação de fases zeolíticas com a temperatura de metacaulinização do caulim, informação confirmada em laboratório durante testes exploratórios, por isso este foi um dos fatores selecionados como variável no planejamento experimental fatorial.

Chandrasekhar e Pramada (1999) reportaram a temperatura de metacaulinização como um efeito crucial na síntese de zeólitas a partir de argilominerais. Sob idênticas condições, o caulim tratado à temperatura menor que 700°C resultou em hidroxissodalita, enquanto a temperaturas maiores de metacaulinização (até 1000°C), zeólita X foi formada.

Tavasoli et al. (2014) sintetizaram zeólita faujasita a partir de três diferentes temperaturas de metacaulinização do caulim utilizado como matéria prima: 680°C, 800°C e 950°C. À temperatura mais baixa, sintetizaram zeólita faujasita e zeólita P em fases competitivas, enquanto a 800°C a intensidade dos picos da zeólita faujasita diminuiu, enquanto a zeólita P aumentou, enquanto à temperatura máxima não houve formação de zeólitas. Os autores explicam o ocorrido através de que, conforme há aumento da temperatura de metacaulinização do caulim, há uma diminuição da sílica e do alumínio disponível no meio, uma vez que tendem a reagir e formar espinélio de mulita.

Diversos estudos focaram em produzir, por reação hidrotermal e/ou fusão alcalina a zeólita A. Chandrasekhar et al. (1997), Moraes, Machado e Pergher (2003), Yussef, Ibrahim e Komarneni (2008), Novembre et al. (2011), Loiola et al. (2012), Ayele et al. (2015), Ayele et al. (2016), produziram a zeólita A a partir de caulins de jazidas de diversos lugares do mundo em diversas condições de síntese. Na síntese de zeólita X e P menos estudos foram realizados, pois é, geralmente, necessária a adição de uma fonte adicional de silício, aumentando assim as variáveis envolvidas na síntese.

Alguns trabalhos relataram a produção de zeólitas a partir de caulinita obtida de diversos depósitos do mundo inteiro, porém nos bancos de dados consultados durante a pesquisa, não há relatos de síntese da zeólita X e P a partir de fontes de caulins brasileiros.

Kovo (2012) obteve sucesso na síntese de zeólita do tipo X a partir de caulim originário da Nigéria através de síntese hidrotermal sem adição de outra fonte de silício, partindo de uma proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$, proporção já presente no caulim.

Chandrasekhar e Pramada (1999) sintetizaram a zeólita X a partir de um caulim proveniente da Índia e silicato de sódio como fonte adicional de silício, estudando a influência da temperatura de metacaulinização e do tempo de reação hidrotermal a 90°C, obtendo 900°C como temperatura ótima de metacaulinização e 3 como proporção ótima de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Lucas et al. (1992) sintetizaram a zeólita X partindo de metacaulim e silicato de sódio como fonte adicional de silício otimizando as variáveis para obter as especificações necessárias para utilizá-la em formulação de detergentes.

Garshasbi, Jahangiri e Anbia (2017) testaram caulim, bentonita e feldspato para a produção da zeólita X obtendo melhores resultados com a síntese a partir do caulim a em temperatura de reação de 65°C durante 72 h com as proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$.

3.8.2 Troca iônica

Não existem muitos trabalhos que apresentam a troca iônica de zeólitas com Li^+ após sua síntese, utilizando caulim como matéria prima principal, por isso grande parte dos trabalhos abordados utilizaram zeólitas comerciais para realizar a troca, apenas a fim de estudar a incorporação do cátion e a eficiência da zeólita após a troca iônica em determinadas aplicações.

Leonova e Mel'gunov (2017) fizeram a troca do íon sódio pelo lítio em solução de LiCl, incorporando 88% de Li^+ na estrutura da zeólita X. Kaya e Ozkan (2012) fizeram a troca iônica do íon sódio em zeólitas através de uma solução, atingindo a troca máxima da amostra em aproximadamente 50 minutos. Grande et al. (2010) realizaram a troca iônica da zeólita X comercial três vezes em solução de 1 M de LiCl e obtiveram 80% de eficiência de troca.

3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Conforme já abordado durante o desenvolvimento do trabalho, a síntese de zeólitas é influenciada por diversos parâmetros químicos e físicos, mesmo quando as condições de síntese são bem documentadas. Isso ocorre devido à variabilidade das fontes das matérias primas utilizadas e das condições de síntese utilizadas.

Geralmente, nos trabalhos de síntese de zeólitas, apenas um fator é variado por vez – tempo, temperatura, proporções molares de síntese – o que resulta em muito tempo e esforço pelos pesquisadores. O

planejamento experimental por análise fatorial pode ser aplicado para reduzir o número de experimentos realizados e para avaliar a influência de cada parâmetro analisado na resposta (KATOVIC et al., 2001).

A análise dos resultados obtidos auxiliam na identificação de condições ótimas de síntese, os fatores mais e menos influentes, assim como detalhes de sinergia entre os fatores (MUSYOKA, 2009).

Musyoka (2009) cita que a análise de variância (ANOVA) é utilizada na obtenção da variação total de cada componente entre os experimentos, cada um representando uma fonte diferente de variação e também, para dar uma estimativa das interferências e dos efeitos dos tratamentos aplicados.

No presente trabalho, ANOVA foi utilizada para estudar o efeito de cada fator independente na produção de cada uma das fases das zeólitas obtidas, ou seja, para investigar quais fatores influenciam significativamente na produção das zeólitas A, X e P no produto obtido.

A chave para entender a ANOVA é entender o valor p. Um baixo valor de p para um efeito ou interação, indica que a probabilidade deste efeito em particular é significante ao modelo (PACHECO-TORGAL et al., 2019). Ou seja, valores de $p < 0,05$ indicam que determinado termo do modelo é significante no resultado (MUSYOKA, 2009).

A sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta de interesse pode ser analisada através de diagramas de Pareto. Através da utilização desta ferramenta, é possível indicar os parâmetros e a interação entre os parâmetros que influenciam significativamente cada variável de resposta (BARBOSA, 2009). Os diagramas de Pareto mostram como o efeito de cada variável contribui para alterações no resultado. No diagrama também é mostrada uma linha de referência dentro de um intervalo de confiança determinado, indicando quais parâmetros são significantes estatisticamente (PACHECO-TORGAL et al., 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Caulim

O aluminossilicato de partida utilizado foi um caulim fornecido pela empresa CETARCH® proveniente de uma jazida do Estado do Paraná. Para sua caracterização foram aplicadas as seguintes técnicas: análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX), Difração de Raios X (DRX), e Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria (DSC/TG), análise textural (BET e BJH) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises de FRX foram realizadas em equipamento modelo EDX 7000 da marca Shimadzu®. A análise de perda ao fogo foi realizada seguindo a norma ASTM D7348-07 e as amostras foram moídas e prensadas para realização da análise química.

As análises de DRX foram realizadas em equipamento Shimadzu® modelo XRD-6000 utilizando tubo de cobre com 25 mA de corrente, 25 kV de diferença de potencial, intervalo 2θ de 5° a 40°, velocidade de 2°/min e radiação Cu α . As fases formadas foram identificadas com o auxílio do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*).

As análises de DSC/TG foram realizadas em equipamento modelo STA 449F3 da marca Netzsch® em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 1100°C.

As isotermas de N₂ foram mensuradas com o equipamento Monosorb Surface Area Analyzer MS-13, Quantachrome® a 77 K. As amostras foram desgaseificadas a vácuo a 350°C durante 5 h antes da medição das variáveis. O método Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi utilizado para o cálculo da área específica das amostras, o volume de microporos foi estimado utilizando o método de Boer t-plot e a distribuição de tamanho médio de poros foi calculada através dos dados de adsorção pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Os ensaios de Espectroscopia ao Infravermelho por transformada de Fourier foram realizados em equipamento Shimadzu® IRPrestige-21 utilizando o método de pastilha de KBr abrangendo o espectro de 500 a 4000 cm⁻¹.

Para quantificação da eficiência de troca iônica, foram feitos os ensaios de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado

Indutivamente (ICP-OES). A digestão de 0,5 g de amostra foi feita em 10 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido clorídrico para quantificação de sódio e lítio presente nas amostras após o processo de troca iônica.

Por último, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais utilizados no trabalho em equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA 10, sem metalização das amostras.

4.1.2 Solução ativadora

Para a síntese das zeólitas por meio de reação hidrotermal foi utilizado Hidróxido de Sódio P.A. em pérolas, da marca F.Maia®, com pureza de 97%. Como fonte adicional de sílica foi utilizado o reagente em solução Silicato de Sódio Neutro Puro da marca Lafan Química Fina LTDA, com uma proporção de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,3$ e como solvente do meio foi utilizada água destilada.

4.1.3 Troca iônica

Para a troca iônica do íon sódio pelo íon lítio das zeólitas sintetizadas foi utilizado Cloreto de Lítio P.A. da marca Vetec® e água destilada.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese das zeólitas

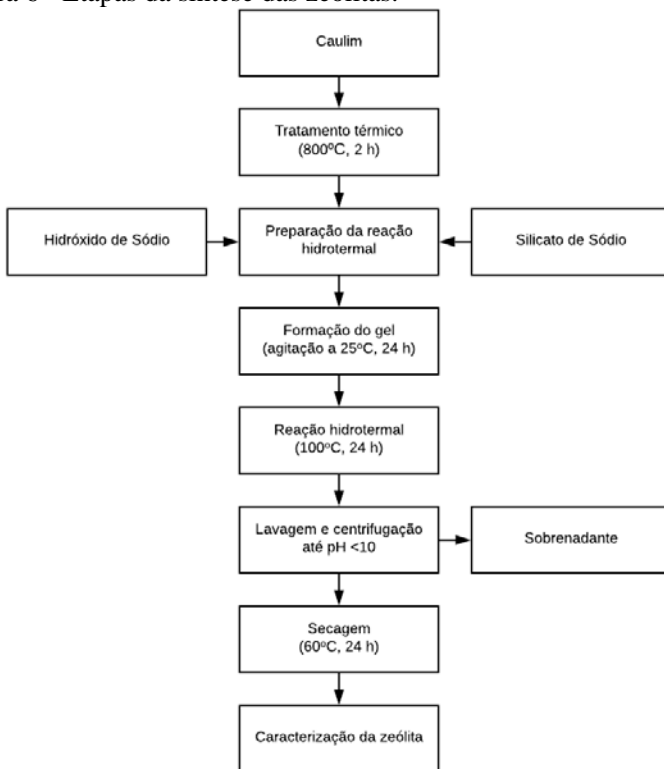
A metodologia de síntese da zeólita foi desenvolvida baseando-se principalmente nos trabalhos de Breck (1984), Sanchez (1991), Lucas et al. (1992), Chandrasekhar e Pramada (1999), Kovo (2012), Zhang et al., (2013) e Yao et al. (2018).

Cada etapa constituinte da rota de síntese da zeólita a partir do caulim por reação hidrotermal é apresentada na Figura 6 e descrita nos tópicos posteriores.

4.2.1.1 Parâmetros de síntese das zeólitas

De acordo com Johnson e Arshad (2014) os principais fatores que afetam na síntese de zeólitas a partir de estruturas de caulinita são: (i) proporção molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (ii) temperatura e tempo de metacaulinização, (iii) tempo e temperatura de envelhecimento (iv) alcalinidade e (v) tempo e temperatura de cristalização.

Figura 6 - Etapas da síntese das zeólitas.



Fonte: Autor (2019).

Foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial 2^3 para definir a melhor rota de síntese da zeólitas escolhendo-se como variáveis independentes as proporções molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (representando a alcalinidade do sistema) e a temperatura de metacaulinização do caulim baseando-se nos trabalhos de Breck (1984) e em experimentos prévios em laboratório.

O planejamento experimental foi realizado através da ferramenta DOE (*Experimental Design*) com o *software* Statistica 8.0 e um planejamento experimental 2^3 foi realizado, finalizando um total de 8 experimentos. A Tabela 2 apresenta os fatores utilizados para cada uma das variáveis e a Tabela 3, as proporções e temperaturas de metacaulinização do caulim que foram utilizadas em cada experimento.

Tabela 2 - Fatores utilizados para planejamento experimental fatorial do tipo 2³ na síntese da zeólita.

| Fatores | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | H ₂ O/Na ₂ O | Temperatura de metacaulinização (°C) |
|---------|--|------------------------------------|--------------------------------------|
| -1 | 3,6 | 40 | 800 |
| +1 | 4,2 | 50 | 900 |

Fonte: Autor (2019).

Tabela 3 – Descrição das corridas feitas para planejamento experimental fatorial do tipo 2³ na síntese da zeólita.

| Corridas | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | H ₂ O/Na ₂ O | Temperatura de metacaulinização (°C) |
|----------|--|------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 3,6 | 40 | 800 |
| 2 | 3,6 | 40 | 900 |
| 3 | 3,6 | 50 | 800 |
| 4 | 3,6 | 50 | 900 |
| 5 | 4,2 | 40 | 800 |
| 6 | 4,2 | 40 | 900 |
| 7 | 4,2 | 50 | 800 |
| 8 | 4,2 | 50 | 900 |

Fonte: Autor (2019).

As principais respostas do planejamento experimental são as fases zeolíticas formadas, a intensidade dos principais picos das zeólitas formadas, e a eficiência de troca iônica e diâmetro médio de poro das zeólitas antes e depois da troca iônica, avaliadas por ANOVA e diagrama de Pareto. Os experimentos foram feitos de maneira aleatória, para que nenhum resultado fosse induzido.

4.2.1.2 Tratamento térmico do caulim

O tratamento térmico do caulim foi feita em forno mufla da marca Grion®, modelo 950 a 800°C e 900°C de temperatura máxima, com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 2 h, para a transformação da caulinita presente no caulim em metacaulinita. O caulim foi caracterizado antes e depois do processo térmico por DSC/TG, DRX, FTIR, análise textural e MEV.

Os ensaios foram realizados com as mesmas especificações citadas em 4.1.1.

4.2.1.3 Reação hidrotermal para síntese das zeólitas

A mistura reacional foi feita em um reator de teflon com camisa de aço inox, onde foram misturados o metacaulim, a solução de hidróxido de sódio e a solução de silicato de sódio, e foi submetida a agitação hiperbólica (220 rpm) durante 24 h antes de ser colocada em estufa a 100°C para a reação de síntese hidrotermal por mais 24 h. Após realizada a síntese, o reator foi retirado da estufa e deixado em temperatura ambiente durante 24 h. Por fim, o sólido e o sobrenadante foram separados através de centrifugação (900 rpm, 5 min), e o sólido foi lavado até atingir $\text{pH} < 10$, a fim de garantir a retirada de hidróxido de sódio em excesso (o que não reagiu na formação da zeólita desejada). Foi necessária uma proporção de 1:10 (v/v) de água utilizada na síntese para água utilizada na lavagem dos sólidos obtidos. Os sólidos foram secos em estufa a 60°C durante 24 h e caracterizados. A identificação das fases formadas foi feita por DRX, uma vez que cada zeólita apresenta uma “impressão digital” em seu difratograma, e por MEV, onde é possível observar a morfologia de seus cristais.

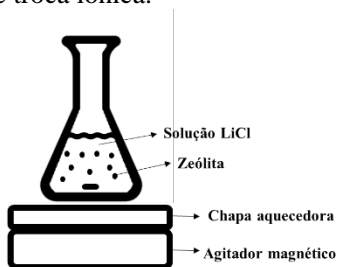
4.2.2 Troca iônica

O intuito do trabalho é a otimização da síntese de zeólitas para utilização em processos de separação de O_2 e N_2 . Conforme já discutido anteriormente, o N_2 possui maior afinidade com o íon lítio, por isso se faz necessário o processo de troca iônica do íon sódio com o íon lítio.

Para realização do procedimento de troca iônica, foi utilizado um procedimento baseado em experimentos prévios realizados em laboratório e nos trabalhos de Kaya e Ozkan (2007), Feuerstein et al. (1998) e Casas et al. (2007). O processo foi realizado através do contato de 3,75 g de zeólita com 100 mL de solução de cloreto de lítio (LiCl 2 M) a 50°C durante 6 h sob agitação de 325 rpm em agitador magnético conforme o esquema apresentado na Figura 7. Após a troca iônica a zeólita foi filtrada e lavada com 2 mL de água destilada para cada mL de solução de LiCl 2M (2:1 v/v) para remoção de íons remanescentes em solução. O procedimento foi repetido duas vezes.

A incorporação de lítio na amostra foi avaliada através de caracterização por ICP-OES para sódio e lítio para avaliação da eficiência da etapa de troca iônica.

Figura 7 - Experimento de troca iônica.



Fonte: Autor (2019).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO METACAULIM

A composição química do caulim foi avaliada por FRX, e o percentual mássico de seus componentes é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise química por FRX do caulim.

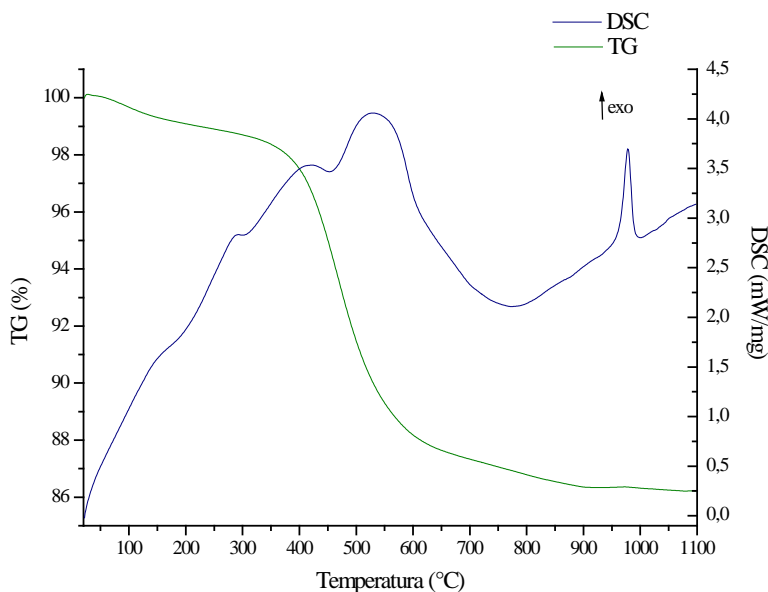
| Elemento | Percentual mássico (%) |
|--------------------------------|------------------------|
| SiO ₂ | 54,74 |
| Al ₂ O ₃ | 41,70 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,68 |
| K ₂ O | 1,17 |
| CaO | 0,33 |
| TiO ₂ | 0,25 |
| Outros | 0,13 |
| Perda ao fogo | 15,4 |
| Total | 100 |

Fonte: Autor (2019).

A proporção molar SiO₂/Al₂O₃ do caulim é de 2,23, sendo este um valor considerado, abaixo do necessário para os valores propostos no planejamento experimental, indicando que o caulim em questão poderá servir como base para síntese da zeólita desejada, mas uma fonte adicional de silício deve ser adicionada. Através de revisão em literatura, optou-se por utilizar silicato de sódio, uma fonte de sílica mais barata do que as puras. Após a caracterização química, foi feita a caracterização térmica do caulim por DSC/TG, para definir se os parâmetros de metacaulinização pré-determinados são suficientes para a completa transformação do caulim em metacaulim. A Figura 8 apresenta o resultado obtido.

Observando os resultados do DSC/TG percebe-se que o caulim utilizado apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 450°C referente à reação de desidroxilação, e sofre uma perda de massa de 13,75% até estabilizar em temperatura de aproximadamente 750°C. Em 980°C ocorre um evento exotérmico sem perda de massa, correspondente à formação do espinélio de mulita, que apesar de ser apenas uma mudança de fase, não deve estar presente na matéria-prima para a zeólita, por ser uma estrutura cristalina. Com isso, conclui-se que as temperaturas de 800°C e 900°C são suficientes para total desidroxilação do caulim sem formação de mulita.

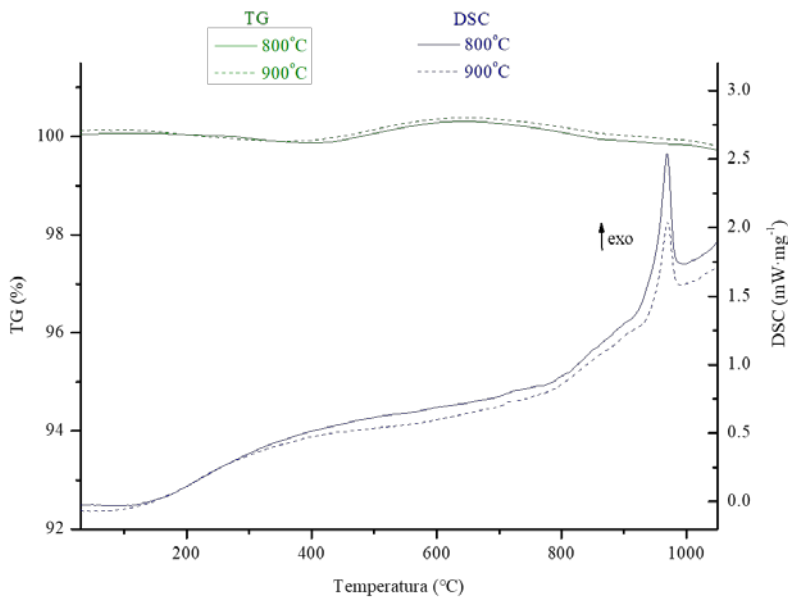
Figura 8 - DSC/TG do caulim.



Fonte: Autor (2019).

Após o tratamento térmico foi realizado novamente o DSC/TG do caulim tratado a 800°C (MK800) e 900°C (MK900), conforme apresentado na Figura 9. Percebe-se, então, que ambas as temperaturas foram suficientes para metacaulinizar o caulim, uma vez que as amostras não apresentaram perda de massa significativa, garantindo uma matéria prima ideal para a síntese de zeólitas. Observa-se uma discrepância durante a perda de massa, caracterizada pela histerese durante o ensaio para ambas amostras. No comportamento energético da amostra, o metacaulim tratado termicamente a 800°C absorveu mais energia do que o caulim a 900°C, uma diferença de aproximadamente 0,5 mW/mg durante a reação de multização, significando que a reação de formação da mulita necessita de menos energia para ocorrer. Este é um fenômeno indicativo de que a amostra tratada a maior temperatura possua maior quantidade de silício e alumínio livre para reagir do que a amostra tratada a 800°C (JOHNSON; ARSHAD, 2014).

Figura 9 - DSC/TG do caulim após metacaulinização.

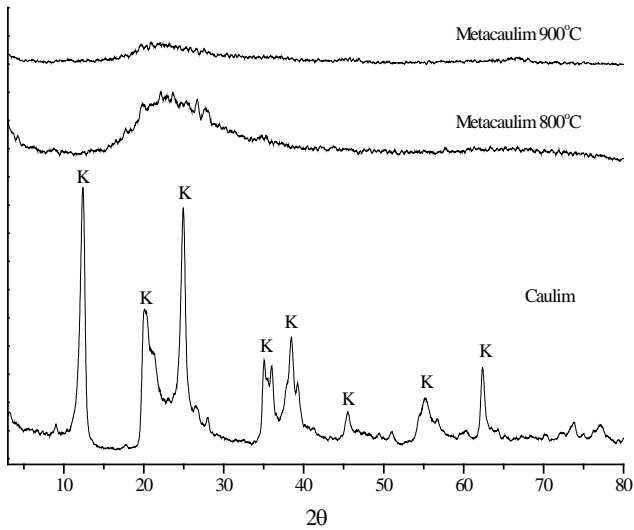


Fonte: Autor (2019).

Foi realizado também o DRX do caulim e dos metacaulins, apresentados na Figura 10. Percebe-se que a amostra de caulim utilizada é constituída principalmente pelo mineral caulinita (COD = 10-110-45) e por picos de baixa intensidade de quartzo como mineral acessório. Por fim, pode-se garantir que as condições utilizadas no tratamento térmico do caulim foram suficientes para completa transformação em metacaulim, uma vez que estes foram obtidos completamente amorfos, onde nenhuma fase pôde ser identificada. Porém, percebe-se que apesar de que quando tratado termicamente a 800°C o metacaulim já possua um teor alto de material amorfo, na metacaulinização a 900°C a curva com um halo amorfo presente no DRX com 2θ entre 20 e 30°, comum em materiais compostos por silicatos, a 800°C desaparece e pode concluir-se que, apesar de ambas as amostras não apresentarem perda de água adicional após a metacaulinização, o grau de amorfização do caulim tratado termicamente a 900°C é maior do que a 800°C.

O FTIR do caulim e dos metacaulins é apresentado na Figura 11 e seus resultados são condizentes com os resultados de DRX.

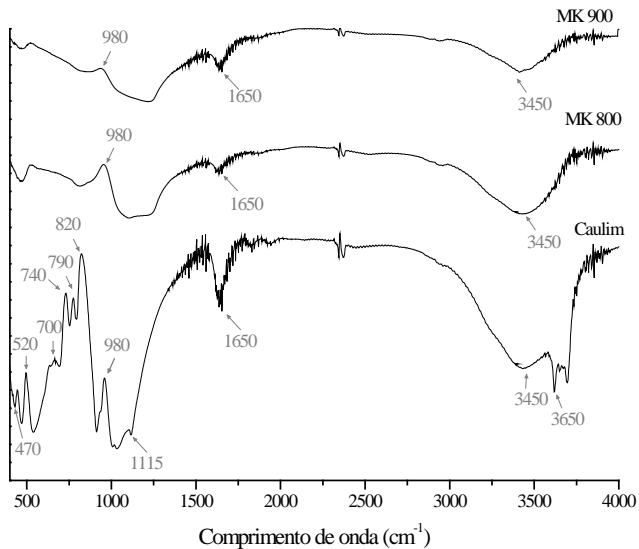
Figura 10 - DRX do caulim e do metacaulim.



*K – caulinita.

Fonte: Autor (2018).

Figura 11 - FTIR do caulim e do metacaulim.



Fonte: Autor (2019).

O metacaulim é identificado pelas bandas entre 920 até 670, que é caracterizado por ligações do tipo Al-O do Al_2O_3 (GARSHASBI; JAHANGIRI; ANBIA, 2016). A caulinita possui picos relativos em 1115 cm^{-1} e 980 cm^{-1} , 700 cm^{-1} e 470 cm^{-1} relativos a vibrações Si-O, a 820 , 790 e 740 cm^{-1} relacionados às ligações OH de translação e a banda em 540 cm^{-1} representa ligações Si-O-Al (LIU et al., 2017). Akolekar, Chaffee e Howe (1997) citam que os picos referentes às ligações Si-O, Si-O-Al e Al-OH (1115 , 980 , 790 , 740 , 700 , 540 e 470), devem desaparecer na caracterização dos metacaulins, uma vez que durante a metacaulinização essas ligações são quebradas durante a formação de uma estrutura amorfa. As bandas entre 3700 e 3620 cm^{-1} são relacionadas às ligações OH do íon hidroxila presente na água de constituição do caulim, o que não foi encontrado no IR do metacaulim.

Entre o caulim e o MK800 e MK900 percebe-se uma leve diminuição na banda de H_2O de constituição representada a 1650 cm^{-1} . Assim como, a maioria das bandas referentes a ligações -OH, Al-OH, Al-O-Si que haviam no caulim desapareceram, e as bandas referentes à ligações Si-O, se transformaram em um único pico em 980 cm^{-1} com menor intensidade à medida que aumenta a temperatura de metacaulinização, o que, de acordo com Liu et al. (2017) é característico da fase amorfa da sílica.

O ensaio de BET foi realizado principalmente para análise da transformação da área superficial inicial da matéria prima e final, das zeólitas produzidas. O resultado é explicitado na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise textural do caulim e metacaulins.

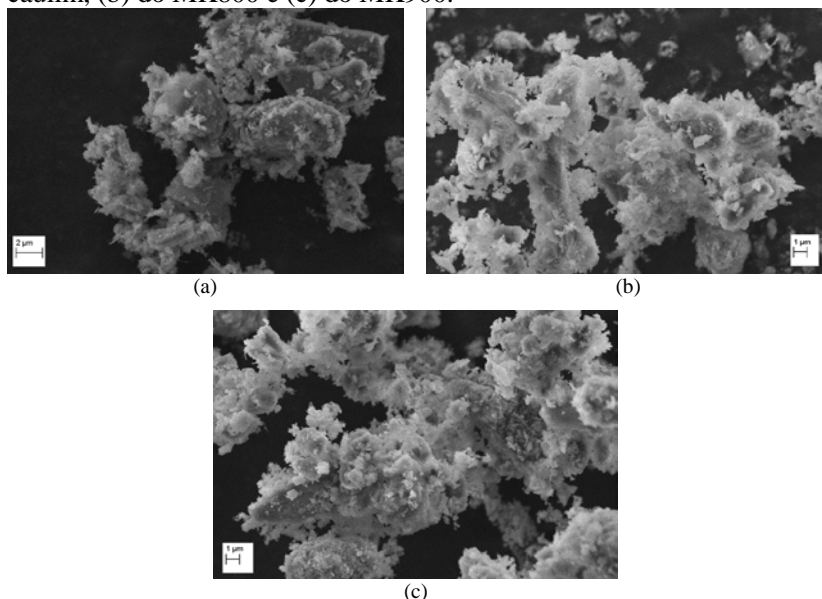
| Material | Área superficial (m^2/g) |
|-----------------|--|
| Caulim | 25,584 |
| MK800 | 19,058 |
| MK900 | 19,537 |

Fonte: Autor (2019).

Ao tratar termicamente o caulim, a estrutura de suas partículas sofre colapso, alterando assim a estrutura cristalina e modificando sua morfologia, o que levou a uma pequena diminuição entre a área superficial do caulim bruto e dos metacaulins.

Também foi realizada a análise micrográfica por MEV da transformação física do caulim em metacaulim nas duas temperaturas de metacaulinização, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura de 1.000x do (a) caulim, (b) do MK800 e (c) do MK900.



Fonte: Autor (2019).

Através das análises por MEV do caulim na Figura 12 (a) é possível identificar as partículas aglomeradas com estruturas cristalinas pseudo-hexagonais da caulinita, enquanto nas partículas dos MK800 e MK900 é possível perceber sua estrutura amorfa, resultado do processo de metacaulinização, ocasionada pelo colapso da estrutura cristalina.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA APÓS SÍNTESE

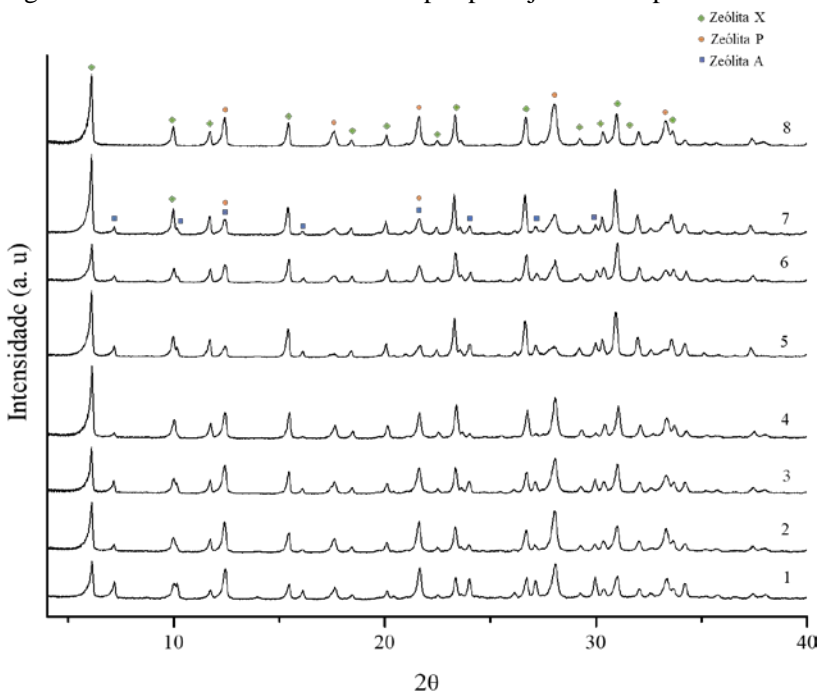
Após a síntese descrita pelo item 4.2.1.1, foi feita a caracterização das zeólitas obtidas pelos oito experimentos do planejamento experimental fatorial. Nesta etapa as oito amostras foram caracterizadas por DRX e MEV, e foi feita a análise estatística dos parâmetros mais influentes para a síntese de cada tipo de zeólita formada.

5.2.1 Difração de Raios X

Na identificação e caracterização de zeólitas o difratograma representa o *fingerprint* de cada fase de zeólita.

Os difratogramas das zeólitas produzidas por meio do procedimento experimental descrito previamente são apresentadas na Figura 13 e as fases formadas foram identificadas com o auxílio do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*) com os respectivos cards para comparação: 96-152-1124 (zeólita A), 96-152-1408 (zeólita X) e 96-810-3735 (zeólita P).

Figura 13 - DRX das zeólitas obtidas por planejamento experimental.



Fonte: Autor (2019).

Foram também extraídos os dados de intensidade do principal pico de reflexão da zeólita X em $2\theta = 6,1^\circ$, caracterizado pela orientação cristalográfica [1 1 1], da zeólita A em $2\theta = 7,2^\circ$, caracterizado pela orientação cristalográfica [2 0 0] e para zeólita P $2\theta = 28,03^\circ$, caracterizado pela orientação cristalográfica [3 1 0] (IZA, 2019) para realização da análise estatística, assim como realizado por Melo et al. (2019), Corso et al. (2019) e Belviso et al. (2013). Os valores de intensidade dos picos em unidades arbitrárias são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Fases formadas e intensidade máxima dos principais picos.

| Material | Intensidade | | |
|-----------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | X ($2\theta = 6,1^\circ$) | P ($2\theta = 28,0^\circ$) | A ($2\theta = 7,2^\circ$) |
| Amostra 1 | 2593 | 2638 | 1237 |
| Amostra 2 | 3332 | 2750 | 620 |
| Amostra 3 | 3114 | 2388 | 1078 |
| Amostra 4 | 4784 | 2726 | 438 |
| Amostra 5 | 4370 | 792 | 845 |
| Amostra 6 | 2648 | 1608 | 466 |
| Amostra 7 | 5277 | 1443 | 546 |
| Amostra 8 | 4750 | 2400 | 0 |

Fonte: Autor (2019).

Resultados indicando a presença das três principais fases encontradas, A, X e P já eram esperados. Burton (2009) cita que quando é feita a síntese de zeólitas de baixa sílica na presença de sódio, as principais fases formadas são as de zeólita X, A, P, sodalita, analcima, mordenita e ferrierita. Ainda, Lapidés e Heller-Kallai (2007) descreveram a formação de misturas das mesmas fases obtidas neste trabalho (A, X e P) em reações de zeolitização com metacaulim e sílica gel.

Quanto à dificuldade de obtenção de zeólita X pura, Martín (2001) descreve que a síntese da zeólita X pode ser difícil pois ela se transforma facilmente em zeólita P ou pode sintetizar como fase concorrente zeólita do tipo A em tempos maiores e temperaturas mais altas de reação. A zeólita A ($\sim 4,2 \text{ \AA}$) e a zeólita P ($\sim 3,3 \text{ \AA}$) são estruturas mais fechadas e por isso, mais estáveis que a zeólita X ($\sim 7,3 \text{ \AA}$), ressaltando a dificuldade em sintetizá-la totalmente pura.

Assim como no trabalho de Ismael (2010), mesmo com proporções mais altas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do que as literaturas geralmente indicam, zeólita A foi formada concomitantemente com a X.

O tempo de reação adotado também justifica principalmente a formação de zeólita do tipo P, seguindo assim a Lei de Ostwald, a qual cita que sucessivas reações ocorrem durante a síntese das zeólitas, onde uma fase metaestável aparece primeiro, e em seguida as fases mais estáveis vão se formando e substituindo a outra (YU, 2007), ou seja, sendo a zeólita P uma fase estável, provavelmente o tempo de cristalização foi suficiente para transformar as fases metaestáveis (X e A) em estável (P).

Murat et al. (1992) também obtiveram a formação de zeólita P em caulins metacaulinizados acima de 900°C , em temperaturas menores, obtiveram apenas zeólita do tipo A. Os autores explicam também que a

zeólita P é mais estável termodinamicamente do que as zeólitas A e X e ainda, que concentrações mais altas de SiO₂ amorfo presente no meio alcalino levam à formação da zeólita P.

A coexistência de fases ocorre, de acordo com Liu et al. (2003), por consequência da disparidade das taxas de reação e de difusão, resultando em diferentes taxas de crescimento entre várias superfícies cristalinas durante a síntese térmica.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como técnica complementar, foi feito o MEV das amostras sintetizadas a fim de encontrar as morfologias das zeólitas obtidas por DRX. Três principais morfologias foram encontradas nas amostras: zeólita X, zeólita A e zeólita P, conforme apresentado na Figura 14, as quais são concomitantes às fases descritas pelos ensaios de DRX.

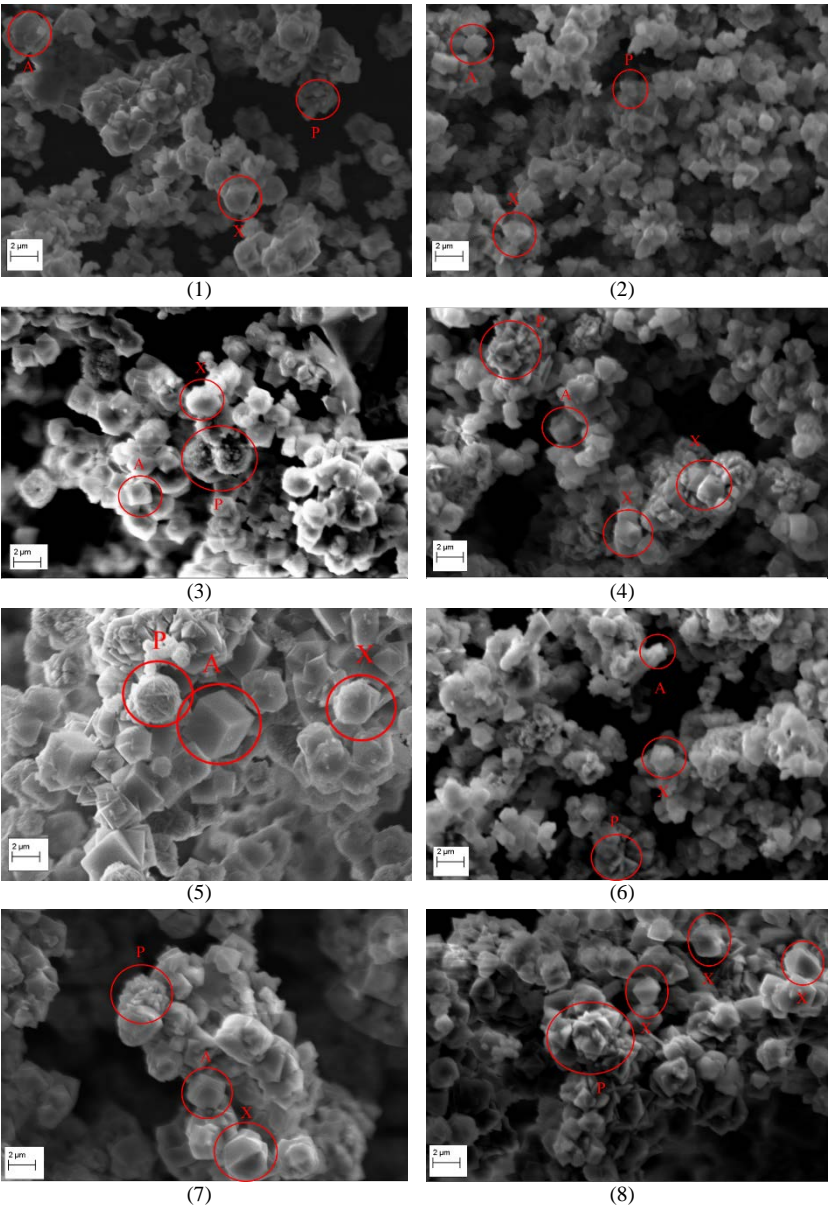
A zeólita X possui estrutura cristalina octaédrica e geralmente aparece em aglomerados (ZHOU et al., 2013) e a zeólita A possui estrutura cúbica (AYELE et al., 2016). A estrutura da zeólita P pode ser descrita como um agregado de pequenas partículas tetragonais (COVARRUBIAS et al., 2006; GARCIA et al., 2018) e com morfologia irregular (QIANG et al., 2019).

As amostras 1, 2, 3 e 6 foram as menos cristalinas, conforme confirmado por DRX e pela Tabela 6, que indica que foram as mesmas amostras que apresentaram menor cristalinidade do pico a 100%, caracterizado pelo pico $2\theta = 6,1^\circ$, característico da zeólita X. Confirma-se também que a única amostra em que não houve formação da zeólita A foi a amostra 8, fenômeno que será discutido posteriormente.

5.2.3 ANOVA e Pareto: intensidade dos picos de DRX

Os valores máximos das intensidades obtidas dos principais picos foram utilizados para análise estatística por ANOVA e análise de efeitos em gráfico de Pareto com o software Statistica® versão 12. Nas Tabelas 7, 9 e 10 são apresentadas as análises da influência dos parâmetro SiO₂/Al₂O₃, H₂O/Na₂O e temperatura de metacaulinização do caulim por ANOVA das intensidades máximas nos picos característicos das zeólitas e nas Figuras 15, 16 e 17 o diagrama de efeitos de Pareto, para as zeólitas X, A e P, respectivamente. Assim como nos trabalhos de Belviso et al. (2013), Melo et al., (2019) e Corso et al. (2019), a intensidade do pico característico de cada amostra será relacionado com

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de 1 a 8 com aumento de 10.000x.



Fonte: Autor (2019).

a probabilidade de formação de cada zeólita citada, por isso, os fatores estudados serão discutidos como potenciais formadores de cada tipo de zeólita. Todos os fatores foram avaliados para um intervalo de confiança de 95% e modelos quadráticos foram aplicados para todas as amostras, porém serão discutidos principalmente os fatores isolados.

Todas as tabelas que apresentam resultado de ANOVA contêm destacados em vermelho os fatores com $p < 0,05$, ou seja, os fatores que possuem confiança estatística.

Tabela 7 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 6,1^\circ$ (Zeólita X).

| | SS | dF | MS | F | p |
|--|---------|----|---------|----------|----------|
| (1) SiO₂/Al₂O₃ | 1321938 | 1 | 1321938 | 193,1387 | 0,045730 |
| (1) H₂O/Na₂O | 3140018 | 1 | 3140018 | 458,7651 | 0,029701 |
| (3) T_{metacaulinização} | 2113 | 1 | 2113 | 0,3086 | 0,677171 |
| 1 por 2 | 126504 | 1 | 126504 | 18,4827 | 0,145493 |
| 1 por 3 | 2677298 | 1 | 2677298 | 391,1605 | 0,032161 |
| 3 por 2 | 581042 | 1 | 581042 | 84,8918 | 0,068826 |
| Erro | 6845 | 1 | 6845 | | |
| Total SS | 7855757 | 7 | | | |
| $R^2 = 0,99914$; $R_{adj}^2 = 0,9939$. | | | | | |

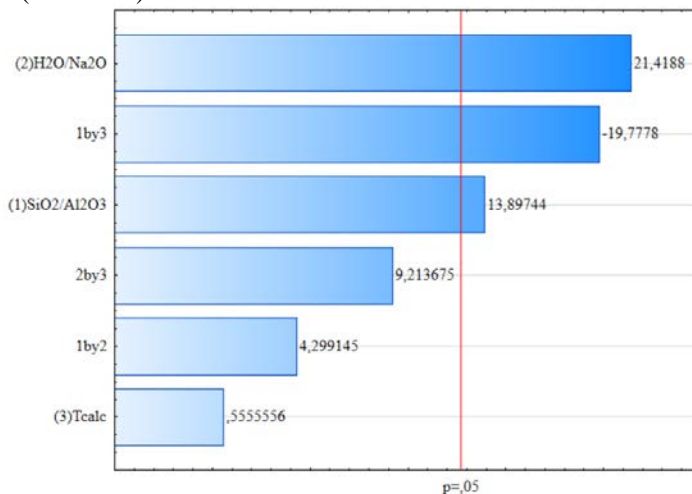
Fonte: Autor (2019).

Na formação da zeólita X os fatores mais influentes no intervalo de confiança estudado foram a alcalinidade do meio (H₂O/Na₂O) e a proporção SiO₂/Al₂O₃, tendo ambos os fatores uma atuação positiva, onde pode-se concluir que quanto maior forem essas proporções molares, maior a probabilidade de formação da zeólita X.

Como a influência da proporção H₂O/Na₂O é positiva (vide Diagrama de Pareto da Figura 15), significa que quanto mais água e menos sódio no meio, é melhor para a formação da zeólita X. Este fenômeno é explicado por Yang et al. (2006) que citam que uma diminuição na concentração dos íons sódio leva à formação preferencial da zeólita X comparada à zeólita A. Os autores explicam que isso ocorre pois os íons sódio auxiliam na estabilidade da estrutura da zeólita tipo A.

Katovic et al. (2001) também justificam que pequenas proporções de sódio no meio reacional auxiliam a formação de zeólita X. Assim como reportado por Liu et al. (2003), a alteração desta taxa, leva a uma alteração no pH do gel de síntese, além de influenciar na taxa de transferência de massa entre a fase sólida e a fase líquida durante a reação.

Figura 15 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 6,1^\circ$ (Zeólita X).



Fonte: Autor (2019).

A proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ já era esperada que fosse um dos parâmetros influentes, pois em relação à zeólita A, a zeólita X possui uma maior proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a prova disto, a Tabela 8 apresenta zeólitas obtidas por outros autores através de diferentes proporções molares usando caulim como matéria prima.

Tabela 8 – Zeólitas obtidas e proporções molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas por outros autores.

| Zeólita obtida | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Ref. |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| A | 1,50 | Kwakyee-Awuah et al. (2014) |
| A | 1,94 | Yussef, Ibrahim e Komarneni (2008) |
| A | 2,00 | Chandrasekhar et al. (1997) |
| A | 2,03 | Belviso et al. (2013) |
| A + X | 2,23 | Belviso et al. (2013) |
| X | 3,03 | Garshasbi, Jahangiri e Anbia (2017) |
| X | 3,06 | Kovo (2012) |
| X | 3,30 | Chandrasekhar e Pramada (1999) |

Fonte: Autor (2019).

Apesar de todos os trabalhos terem sintetizado zeólita X pura com menores proporções do que as utilizadas no presente trabalho, ainda com 3,6 foi obtida zeólita A como coprecipitado, assim como

levantando-se a hipótese através dos resultados obtidos, de que se a quantidade de sódio no meio fosse menor, a formação da zeólita X sem a presença da zeólita A seria realizada mais facilmente.

Na formação da zeólita A o fator mais influente e com significância foi a temperatura de metacaulinização do caulim (Tabela 9) sendo que sua formação é beneficiada com a diminuição desta. Este fenômeno pode ser explicado através dos trabalhos de Murat et al. (1992) e de Chandrasekhar e Pramada (1999), onde os autores explicam a diferença dos resultados das diferentes temperaturas de metacaulinização. Durante o tratamento térmico, os átomos de silício sofrem distorção durante a desidroxilação, enquanto os átomos de alumínio modificam sua geometria de octaédrica para tetraédrica. Com o aumento da temperatura de metacaulinização, a estrutura se torna mais distorcida e finalmente sílica amorfa é liberada, facilitando a cinética de dissolução do silício no meio alcalino líquido e explicando uma maior taxa de nucleação.

Tabela 9 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 7,2^\circ$ (Zeólita A).

| | SS | dF | MS | F | p |
|---|---------|----|----------|----------|----------|
| (1) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 287282 | 1 | 287282,0 | 110,8341 | 0,060290 |
| (1) $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ | 152905 | 1 | 152904,5 | 58,9909 | 0,082424 |
| (3) $T_{\text{metacaulinização}}$ | 595141 | 1 | 595140,5 | 229,6067 | 0,041953 |
| 1 por 2 | 22472 | 1 | 22472,0 | 8,6698 | 0,208429 |
| 1 por 3 | 13778 | 1 | 13778,0 | 5,3156 | 0,260534 |
| 3 por 2 | 4512 | 1 | 4512,5 | 1,7409 | 0,412870 |
| Erro | 2592 | 1 | 2592,0 | | |
| Total SS | 1078682 | 7 | | | |
| $R^2 = 0,9976$; $R_{\text{adj}}^2 = 0,98318$. | | | | | |

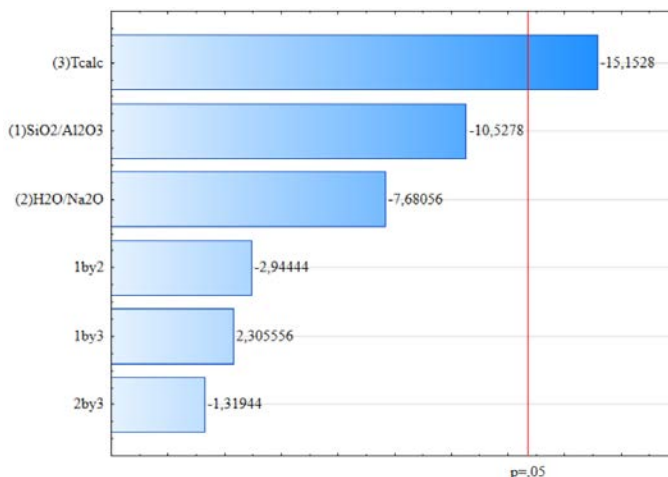
Fonte: Autor (2019).

Com isso, pode-se concluir que à medida que a temperatura de metacaulinização aumenta, a formação da zeólitas com maior proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é favorecida. Isso ocorre devido à lenta liberação do silício amorfo durante a metacaulinização do caulim e sua dissolução no álcali aumenta a taxa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da mistura reacional, o que favorece a formação das zeólitas X e P, sendo que a menor temperatura de metacaulinização há menos sílica disponível para reagir, favorecendo assim a formação da zeólita A frente às zeólitas X e P.

Além disso, apesar de não ter atingido $p < 0,05$, o parâmetro de proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresenta alta significância, corroborando com o

que foi discutido anteriormente, sendo contrário à formação da zeólita X.

Figura 16 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 7,2^\circ$ (Zeólita A).



Fonte: Autor (2019).

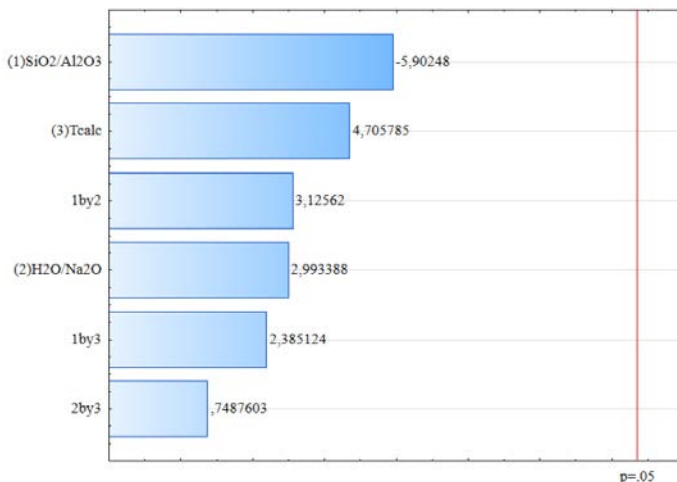
Na formação da zeólita P nenhum dos parâmetros estudados mostrou interferência significativa (Figura 17, Tabela 10), o que pode ser explicado de acordo com a literatura, que apresenta que um dos parâmetros mais influentes na formação da zeólita P é o tempo de reação hidrotermal (QIANG et al., 2019), que não foi variado nos experimentos.

Tabela 10 – ANOVA da intensidade obtida em $2\theta = 28,0^\circ$ (Zeólita P).

| | SS | dF | MS | F | p |
|--|---------|----|---------|---------|----------|
| (1) SiO₂/Al₂O₃ | 1594005 | 1 | 1594005 | 34,8392 | 0,106841 |
| (1) H₂O/Na₂O | 409965 | 1 | 409965 | 8,96037 | 0,205254 |
| (3) T_{metacaulinização} | 1013176 | 1 | 1013176 | 22,1444 | 0,133301 |
| 1 por 2 | 446985 | 1 | 446985 | 9,7694 | 0,197126 |
| 1 por 3 | 260281 | 1 | 260281 | 5,6888 | 0,252740 |
| 3 por 2 | 25651 | 1 | 25651 | 0,5606 | 0,590839 |
| Erro | 45753 | 1 | 45753 | | |
| Total SS | 379581 | 7 | | | |
| $R^2 = 0,98795$; $R_{adj}^2 = 0,91563$. | | | | | |

Fonte: Autor (2019).

Figura 17 – Diagrama de Pareto dos efeitos da intensidade do pico em $2\theta = 28,0^\circ$ (Zeólita P).



Fonte: Autor (2019).

Corso et al. (2019) confirmam que conforme o tempo de reação hidrotermal aumenta, os parâmetros cinéticos levam à formação de fases mais estáveis termodinamicamente, ou seja, conforme o tempo de reação aumenta, maior a probabilidade da estrutura da zeólita FAU se estabilizar e transformar em estrutura GIS. Tavasoli et al. (2014), também afirmam que quanto maior o tempo de reação de cristalização, maior a chance de formação da zeólita P em comparação à zeólita do tipo FAU. Estes autores ainda estudaram a influência do tempo de envelhecimento de zeólitas produzidas através de caulim e concluíram que quanto maior for este tempo, maior a chance de cristalização da zeólita P em conjunto com faujasita, sendo este outro parâmetro que não foi variado no presente estudo.

Por fim, é necessário salientar que o planejamento experimental não foi realizado quanto às porcentagens de fases formadas calculadas por software ou por percentual de cristalinidade comparados à amostra padrão pois, no primeiro caso, acredita-se que há fase amorfa residual nas amostras, o que iria influenciar em ambos os casos para análise. Ainda, a análise comparativa com amostra padrão não foi realizada pois há mistura de fases em todas as amostras, o que de acordo com Burton (2009) interfere consideravelmente no resultado.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA APÓS TROCA IÔNICA

Foi realizada a troca do íon sódio por lítio de todas as condições testadas, a fim de estudar como os parâmetros variados na síntese afetam a incorporação de lítio, além de verificar se as outras fases zeolíticas auxiliam ou prejudicam o processo de adsorção de nitrogênio.

As zeólitas sintetizadas que passaram por troca iônica foram caracterizadas por ICP-OES quanto às suas quantidades elementares de sódio e lítio, apresentadas em forma de eficiência de troca (η), conforme apresentado na Equação 1, a proporção do cátion lítio em referência a todos os cátions presentes na zeólita. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

$$\eta = \left(\frac{C_{\text{lítio}}}{C_{\text{sódio}} + C_{\text{lítio}}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

O alumínio de algumas amostras foi analisado antes e depois da troca, confirmando que o mesmo não foi lixiviado durante a troca iônica.

Tabela 11 - Comparação dos resultados de eficiência de troca.

| Material | Fases formadas | η (%) |
|------------------|----------------|------------|
| Amostra 1 | A + X + P | 67,185 |
| Amostra 2 | A + X + P | 62,038 |
| Amostra 3 | A + X + P | 65,188 |
| Amostra 4 | A + X + P | 60,042 |
| Amostra 5 | A + X + P | 78,165 |
| Amostra 6 | A + X + P | 67,238 |
| Amostra 7 | A + X + P | 73,887 |
| Amostra 8 | X + P | 61,989 |

Fonte: Autor (2019).

Foram realizados a ANOVA e o diagrama de efeitos de Pareto também da influência dos parâmetros de síntese na incorporação do íon lítio. Os resultados são apresentados na Figura 18 e na Tabela 12. Como resultado, obteve-se que há grande interferência de todas as variáveis testadas.

Percebe-se que com a diminuição da temperatura de metacaulinização do caulim (atribuída a contribuir na formação da zeólita A) e o aumento da proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (atribuído a contribuir na formação da zeólita X) são os parâmetros mais influentes na

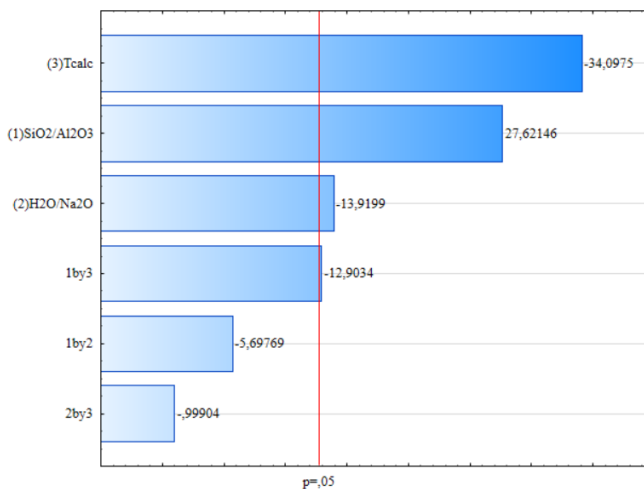
incorporação de lítio nas amostras, o que, apesar de não constar na bibliografia consultada trabalhos com avaliações similares para fins de comparação, pode ser principalmente por que ambas as zeólitas A e X possuem características de materiais trocadores iônicos, sendo altamente influente a presença destas duas fases na incorporação de lítio pelas amostras.

Tabela 12 – ANOVA da incorporação de lítio nas amostras.

| | SS | dF | MS | F | p |
|--|----------|----|----------|----------|----------|
| (1) SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 89,9555 | 1 | 89,9555 | 762,945 | 0,023038 |
| (1) H ₂ O/Na ₂ O | 22,8457 | 1 | 22,8457 | 193,763 | 0,045656 |
| (3) T _{metacaulinização} | 137,0816 | 1 | 137,0816 | 1162,639 | 0,018665 |
| 1 por 2 | 3,8276 | 1 | 3,8276 | 32,464 | 0,110607 |
| 1 por 3 | 19,6309 | 1 | 19,6309 | 166,497 | 0,049239 |
| 3 por 2 | 0,1177 | 1 | 0,1177 | 0,998 | 0,500306 |
| Erro | 0,1179 | 1 | 0,1179 | | |
| Total SS | 273,5769 | 7 | | | |
| R ² = 0,9996; R _{adj} ² = 0,9970. | | | | | |

Fonte: Autor (2019).

Figura 18 – Diagrama de Pareto dos efeitos da incorporação de lítio nas amostras.



Fonte: Autor (2019).

Isso pode ser confirmado também através da comparação da intensidade dos picos das zeólitas, sendo que as amostras 5 e 7 são as que tiveram maiores porcentagens de troca e amostra 5 apresentou o menor pico de zeólita P, enquanto a amostra 7, maior intensidade do pico da zeólita X (Tabela 6).

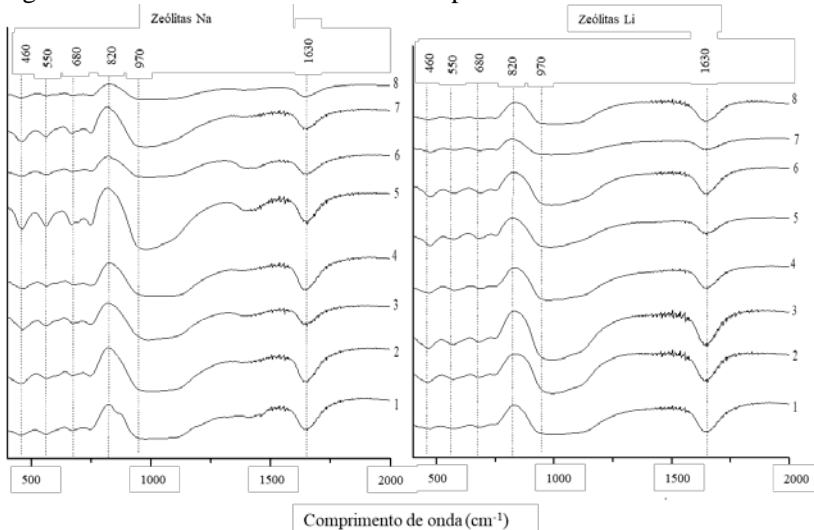
Através deste resultado é possível concluir que a presença da zeólita A nas amostras também contribuiu para a incorporação do íon lítio, processo que pode ser estudado mais profundamente a fim de obter mais lítio em zeólitas com mistura de fases, dependendo menos energia do que para incorporar lítio em zeólitas puras.

Chen et al. (2015) confirmam que a estrutura cristalina das zeólitas não sofre alteração, podendo modificar apenas a intensidade dos picos apresentados no DRX, devido à mudança dos locais dos campos eletrostáticos pela incorporação dos cátions metálicos.

5.3.1 FTIR antes e após troca iônica

Apesar disso, como a técnica de FTIR também é muito utilizada como técnica complementar na caracterização de zeólitas estes ensaios foram realizados nas zeólitas sintetizadas antes e após a troca iônica (Figura 19).

Figura 19 – FTIR das zeólitas antes e depois da troca iônica.



Fonte: Autor (2019).

Antes da troca iônica, os principais picos identificados foram em 460, 550, 680, 820, 970 e 1630 cm^{-1} , sendo corroborado pelos resultados obtidos na síntese de zeólitas de mesmas fases cristalográficas de Kamarudin, Mat e Handan (2007).

Os FTIR das amostras sintetizadas apresentam as bandas características da estrutura tetraédrica das zeólitas. As bandas de 1200-450 cm^{-1} são conhecidas por representarem ligações Si-O-Al, Si-O-Si, Al-O e Si-O-Na (ZHANG et al., 2013), por isso é comum que sejam evidentes em todas as amostras. As estruturas internas dos tetraedros (T-O-T) são dadas pelo pico a 970 cm^{-1} em bandas de ligações assimétricas, em bandas simétricas em 680 cm^{-1} e a ligação T-O é caracterizada por um pico em 460 cm^{-1} (CHEN, et al., 2012). Bandas fracas em 550 cm^{-1} podem ser provenientes da zeólita A (GOUGAZEH; BUHL, 2014), o que é corroborado principalmente pela amostra 8, que não apresentou pico nessa banda do FTIR e no DRX percebeu-se não ter coprecipitado zeólita A. Ainda, as moléculas de H_2O estrutural se mostram na banda de 1630 cm^{-1} (SIVALINGAM; SEN, 2018; YAO et al., 2018).

Conforme cita Król (2019) o FTIR deveria ser um método complementar de caracterização, porém nem sempre é efetivo. Nas principais bandas, entre 450 e 980 cm^{-1} , pode não haver diferenças significativas pelo fato de que há muitas bandas sobrepostas neste intervalo.

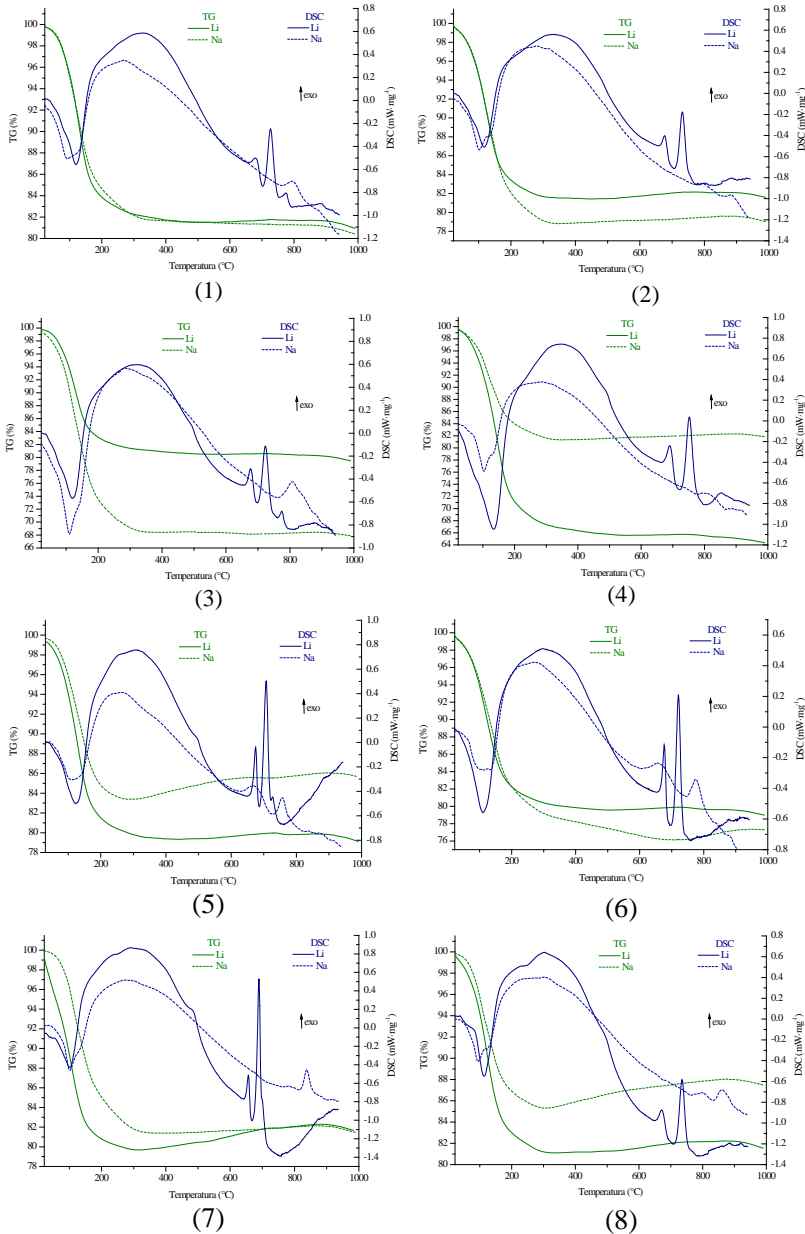
Percebe-se que antes e após a troca iônica não há alteração relevante no espectro IR das amostras sintetizadas, o que é explicado por Kamarudin, Mat e Handan (2007), que afirmam que as bandas da zeólita produzida após processo de troca iônica com lítio possuem os picos levemente deslocados, com intensidade suavemente menor, porém permanecem muito parecidos ao da zeólita de sódio, já que sua estrutura não é alterada.

5.3.2 DSC/TG antes e após a troca iônica

O DSC/TG das zeólitas de sódio e de lítio produzidas foi realizado até 1000°C. A comparação dos resultados obtidos das amostras de 1 a 8, tanto antes quanto depois da troca são apresentados na Figura 20.

Percebe-se que a maior perda de massa em todas as amostras é dada antes dos 200°C, o que é característico da desidratação da zeólita, e onde não ocorre alteração na estrutura cristalina das zeólitas. Tanto para as zeólitas de lítio, quanto para as de sódio é possível perceber, um

Figura 20 – DSC/TG das zeólitas de sódio e lítio em comparação.



Fonte: Autor (2019).

evento endotérmico que inicia a aproximadamente 400°C, marcando o início da decomposição cristalina da zeólita (SIVALINGAM; SEN, 2018).

O primeiro pico definido presente no DSC/TG de zeólitas é dado pelo primeiro evento de mudança estrutural, o total colapso da zeólita. Outros eventos posteriores são relativos à transformação dos cristais em novas fases (ZHOU et al., 2012), sendo caracterizadas principalmente por mulita nas zeólitas de sódio e mulita e/ou nefelina nas zeólitas de lítio (DONDUR, DIMITRIJEVIC, 1986).

A estabilidade térmica da zeólita depende do tipo de zeólita, da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do tipo de cátion presente na estrutura (DONDUR, DIMITRIJEVIC, 1986). Na Tabela 13 são apresentadas a perda de massa total das amostras e a estabilidade térmica, antes e depois da troca. Foi considerado, para determinação da estabilidade térmica, o primeiro pico exotérmico referente a eventos definidos, relativos à formação de outras estruturas.

Tabela 13 – Perda de massa e estabilidade térmica das zeólitas produzidas.

| | Perda de massa (%) | | Estabilidade térmica (°C) | |
|--------------------|--------------------|-------|---------------------------|-----|
| | Na | Li | Na | Li |
| 1 | 19,58 | 19,09 | 798 | 680 |
| 2 | 21,01 | 18,44 | 798 | 676 |
| 3 | 32,16 | 20,57 | 848 | 710 |
| 4 | 18,20 | 35,72 | 843 | 729 |
| 5 | 14,35 | 14,85 | 673 | 677 |
| 6 | 22,71 | 21,02 | 689 | 712 |
| 7 | 18,56 | 18,31 | 882 | 691 |
| 8 | 12,45 | 18,51 | 843 | 708 |
| X Comercial | 18,17 | 35,99 | 840 | 740 |

Fonte: Autor (2019).

Shepelev, Anderson e Smolin (1990) explicam que a estabilidade térmica das zeólitas de Li é menor do que a das zeólitas de Na devido às pequenas distorções na estrutura causadas pela entrada do íon Li^+ . Ou seja, o aumento da quantidade de lítio na estrutura acelera o processo de transformação térmica da estrutura cristalina a estrutura amorfa (DONDUR, DIMITRIJEVIC, 1986), o que foi comprovado através dos resultados obtidos, uma vez que a estabilidade térmica das zeólitas de lítio é menor do que as zeólitas de sódio.

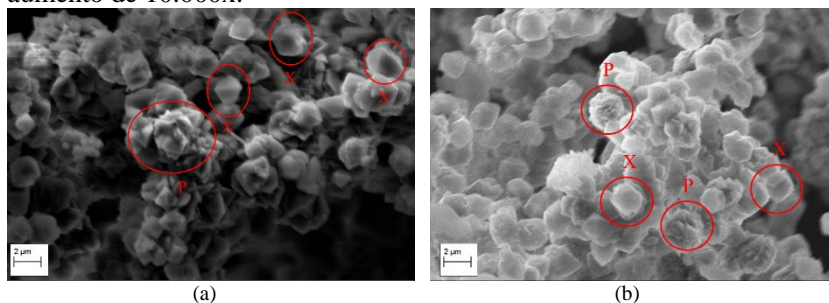
Dos resultados de termogravimetria, as perdas de massa até 250°C são referentes principalmente à dessorção de água presente nos poros das zeólitas (LIN et al., 2015). Percebeu-se pouca diferença de perda de massa entre as amostras de sódio e lítio, com exceção à amostra 3 e à amostra 8, porém esse efeito pode ter ocorrido devido à secagem ineficiente das amostras antes de serem inseridas no equipamento.

5.3.3 MEV após a troca iônica

Assim como apresentado por Ben Abda, Schäf e Zerega (2015), a morfologia e o tamanho de grão da zeólita não se alteram após a troca iônica. Os autores ainda confirmam que não há modificação no difratograma de raios X de zeólitas após a troca iônica, o que muda é sua composição química.

A premissa de que os cristais das zeólitas não sofrem significativa mudança estrutural é sustentada por análise micrográfica, através da Figura 21, que apresenta a amostra 8 como exemplo antes e depois da troca iônica, onde percebe-se que não há diferenças relevantes morfológicamente entre as estruturas presentes nas micrografias.

Figura 21 – MEV da amostra 8 antes (a) e após (b) a troca iônica com aumento de 10.000x.



Fonte: Autor (2019).

5.3.4 Análise textural antes e após a troca iônica

Os principais fatores estudados na análise textural foram a área superficial e o diâmetro médio de poro resultante das amostras sintetizadas e após a troca do íon sódio pelo íon lítio, conforme apresentado na Tabela 14.

Entre os valores de área superficial não foi possível estabelecer correlação estatística, o que pode ser explicado por Covarrubias et al. (2006) que cita que as medidas de área superficial de zeólita X em mistura com zeólitas A e P podem ser menores em consequência das restrições de adsorção do nitrogênio em poros muito pequenos (<0,4 nm). Isso ocorre pois o nitrogênio possui um diâmetro cinético de 0,364 nm e seu acesso aos poros internos das zeólitas P e A de sódio é limitado.

Tabela 14 - Comparação dos resultados da análise textural com as fases formadas.

| Material | Fases formadas | Área superficial (m ² /g) | |
|-----------|----------------|--------------------------------------|---------------|
| | | Zeólita sódio | Zeólita lítio |
| Amostra 1 | X + A + P | 161,855 | 241,817 |
| Amostra 2 | X + A + P | 291,494 | 261,784 |
| Amostra 3 | X + A + P | 207,421 | 273,784 |
| Amostra 4 | X + A + P | 275,071 | 266,290 |
| Amostra 5 | X + A + P | 296,186 | 369,653 |
| Amostra 6 | X + A + P | 134,540 | 338,562 |
| Amostra 7 | X + A + P | 275,379 | 309,475 |
| Amostra 8 | X + P | 270,946 | 340,512 |
| Comercial | X | 508,981 | 597,838 |

Fonte: Autor (2019).

Ainda, de acordo com a literatura o comportamento normal é de que a área superficial da zeólita aumente quando o íon sódio for trocado pelo íon lítio (KAMARUDIN; MAT; HAMDAN, 2007), o que ocorreu em 6 das amostras analisadas. Isso ocorre pois o raio iônico do Li⁺ é menor do que o raio iônico do Na⁺, e o grau de dispersão das partículas de zeólita aumenta após a troca iônica, criando espaços vazios entre as partículas. Este fenômeno leva a um aumento da área superficial, aumentando a área de contato entre o adsorvente e o adsorbato, e aumentando a capacidade de adsorção das zeólitas modificadas, favorecendo o processo de adsorção (CHEN et al., 2015).

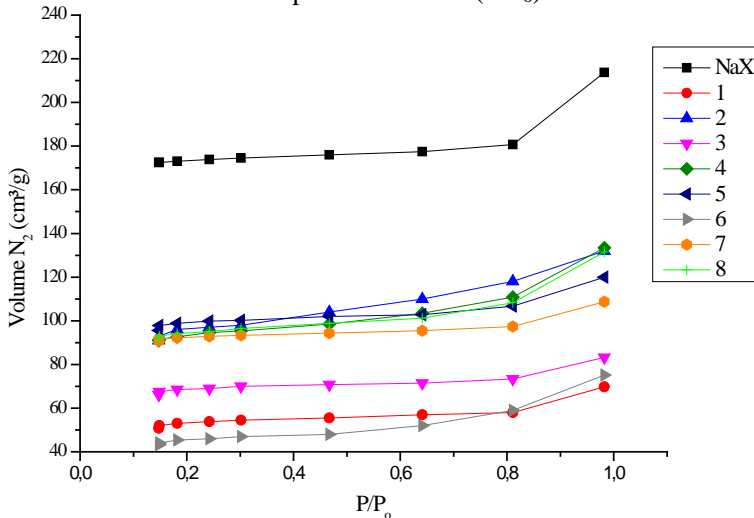
Porém, conforme apresentado pelas amostras 2 e 4, a área superficial nem sempre aumenta. Isso é explicado por Li et al. (2005) que especulam que a diminuição na área superficial da amostra após a troca iônica pode ser atribuída a um efeito de bloqueio parcial dos poros pelos cátions de lítio.

Assim como no trabalho de Sumber, Mat e Hamdam (2007) foram comparadas as isotermas experimentais de adsorção do nitrogênio

para cada zeólita, sendo que em seu trabalho, como conclusão, a zeólita trocada com lítio foi a de maior performance de adsorção de nitrogênio entre diversos cátions (Na, K, Rb, Mg, Ca, Ba, Ni, Zn e Mn). A isoterma de adsorção do nitrogênio durante o ensaio de BET (77 K, $P/P_0 = 0$ a 1) foi utilizada para determinar as propriedades físicas das zeólitas como área superficial, volume de microporos e tamanho médio de poro, porém, também foi utilizada a fim de comparação de capacidade de adsorção de nitrogênio em cada amostra. As isotermas das zeólitas de sódio sintetizadas e comercial são apresentadas na Figura 22 e das zeólitas de lítio, na Figura 23. A Tabela 15 apresenta a comparação do volume máximo de nitrogênio adsorvido.

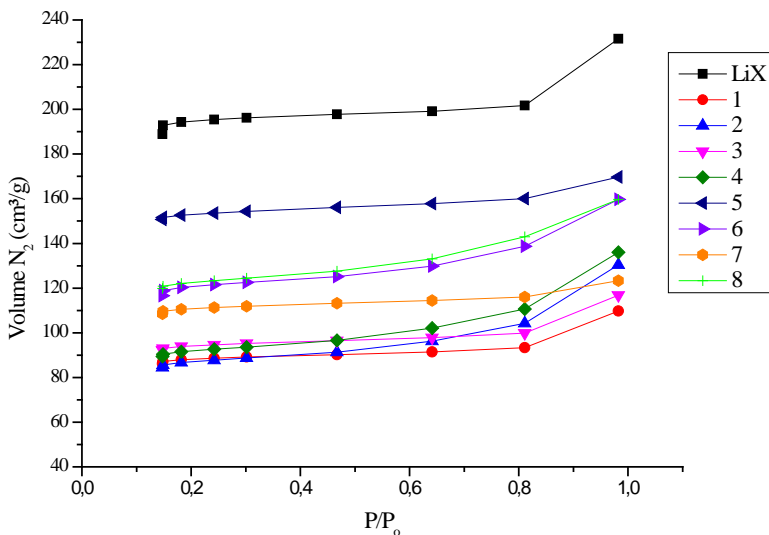
Apesar de não haver correlação estatística entre os parâmetros de síntese e a capacidade de adsorção das zeólitas de sódio e lítio, as zeólitas de sódio 2, 4 e 8 são as que mais foram capazes de adsorver nitrogênio em sua superfície, porém, ainda assim, possuem grande diferença de adsorção da amostra padrão.

Figura 22 – Capacidade de adsorção do gás N_2 puro nas zeólitas a 77,3 K antes da troca iônica em pressão relativa (P/P_0) de 0 a 1.



Fonte: Autor (2019).

Figura 23 – Capacidade de adsorção do gás N₂ puro nas zeólitas a 77,3 K após a troca iônica em pressão relativa (P/P₀) de 0 a 1.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 15 – Aumento no volume de nitrogênio adsorvido em pressão relativa P/P₀ = 1.

| Material | Zeólita Na - N ₂ adsorvido (cm ³ /g) | Zeólita Li - N ₂ adsorvido (cm ³ /g) | Aumento de N ₂ adsorvido (%) |
|-----------|--|--|---|
| Amostra 1 | 69,80 | 109,70 | 57,17 |
| Amostra 2 | 132,21 | 133,39 | 1,05 |
| Amostra 3 | 83,25 | 116,79 | 40,37 |
| Amostra 4 | 133,46 | 135,98 | 1,88 |
| Amostra 5 | 120,12 | 169,69 | 41,41 |
| Amostra 6 | 75,17 | 159,67 | 51,97 |
| Amostra 7 | 108,69 | 123,31 | 11,86 |
| Amostra 8 | 131,5 | 159,67 | 17,64 |
| Zeólita X | 213,77 | 231,63 | 8,34 |

Fonte: Autor (2019).

Para as zeólitas de lítio, pode-se perceber que a amostra 5 após a troca iônica com lítio foi a amostra que mais foi capaz de adsorver nitrogênio nas condições avaliadas, isso porque esta foi a amostra também que possui mais lítio em sua composição (78,17%), o que proporcionou uma maior leitura de sua área superficial, apresentando

pouca diferença da quantidade de N_2 adsorvida pela zeólita comercial às mesmas condições.

Apesar de a amostra 1 ter sido a que mais teve aumento na adsorção do nitrogênio, ainda possui pouca eficiência de adsorção quando comparada às outras amostras. As amostras 5 e 6 foram as que tiveram as maiores porcentagens de aumento de adsorção de nitrogênio, como também são as que mais têm poder de adsorção de nitrogênio, quando comparadas à amostra padrão, por isso, são as mais indicadas para continuar sendo estudadas para posteriores aplicações em processo de concentração de O_2 . São também as que apresentaram maior área superficial após a troca iônica, apesar de que Kamarudin, Mat e Hamdan (2007) afirmam que a área superficial não é o único fator determinante na adsorção do nitrogênio, conforme discutido, o íon lítio nas zeólitas tem forte interação na adsorção com o gás nitrogênio.

As amostras 5 e 6 possuem ambas, proporção SiO_2/Al_2O_3 de 4,2 e H_2O/Na_2O de 40, e enquanto o caulim que deu origem à amostra 5 foi tratado termicamente a $800^\circ C$, o da amostra 6 foi a $900^\circ C$. As fases encontradas em seus difratogramas foram de zeólita A, X e P. Ressalta-se que apesar de estas duas amostras terem sido as mais eficientes na adsorção após a troca iônica, enquanto a amostra 5 possui 78,17% de lítio, a amostra 6 possui 67,23%, indicando que provavelmente não foi apenas a porcentagem de lítio incorporado na amostra, como também a mistura das estruturas das 3 fases presentes, as quais foram altamente influenciadas pelas condições de síntese empregadas neste trabalho.

Através dos resultados das isotermas é possível perceber que a quantidade de zeólita X não é o único fator que influencia no potencial de adsorção do nitrogênio, sendo que mesmo com as fases coprecipitadas das zeólitas A e P, é possível obter eficiência de adsorção muito próxima à da zeólita comercial. Ainda, deve-se comentar que apesar de a amostra 8 ter aumentado apenas 17,64% de volume de nitrogênio adsorvido depois da troca iônica, apresentou valores de adsorção máxima muito próximos à das amostras 5 e 6.

Sobre a similaridade das amostras 2 e 4, que não tiveram aumento significativo na quantidade de nitrogênio adsorvido após a troca iônica, mesmo possuindo lítio incorporado de 62,04% e 60,04, respectivamente. Ressalta-se que as duas amostras possuem proporção SiO_2/Al_2O_3 igual a 3,6 e foram tratadas termicamente a $900^\circ C$, sendo sua proporção inicial de H_2O/Na_2O o parâmetro diferente entre elas, indicando que estas condições de síntese apresentaram-se como sendo as mais desfavoráveis para zeólitas na aplicação de adsorção de N_2 .

6 CONCLUSÕES

- O caulim é uma matéria prima adequada por suas características físicas, químicas e mineralógicas para a produção de zeólitas;
- Foi possível através do trabalho proposto, obter zeólitas com boa cristalinidade, e ainda, descrever a influência de cada um dos parâmetros estudados na síntese das zeólitas A, X e P;
- Para a síntese da zeólita A, o fator que mais influenciou em sua formação foi a temperatura de metacaulinização, sendo que quanto menor for esta, maior a probabilidade de cristalização desta fase;
- Para a zeólita X, os fatores mais influentes foram as proporções H_2O/Na_2O e SiO_2/Al_2O_3 , indicando estatisticamente que, quanto maiores forem estas, maior a intensidade do pico principal da zeólita X;
- Para a zeólita P não foi encontrado, dentro dos parâmetros estudados, nenhuma influência dentro do intervalo de confiança estatístico estabelecido. Esse fenômeno é explicado pela literatura, onde diversos autores citam que, como a zeólita P é uma fase estável e o tempo de reação hidrotermal é o principal fator, porém este não foi abordado como uma variável neste estudo, que indicou que dentre as variáveis estudadas, nenhuma influenciou significativamente na formação (ou não) da zeólita P.
- Estudou-se também a influência desses parâmetros em posterior troca iônica das amostras, onde percebeu-se forte influência dos parâmetros iniciais de síntese, sendo a temperatura de metacaulinização do caulim o mais influente, seguida pelas proporções molares SiO_2/Al_2O_3 e H_2O/Na_2O respectivamente. Ainda, ressalta-se que não foram encontrados outros estudos sobre a influência dos parâmetros de síntese na eficiência de troca iônica entre íons em zeólitas;
- Percebeu-se nas análises realizadas por MEV e FTIR que não houve mudança significativa nas estruturas das amostras após a troca iônica;
- Por DSC/TG foi possível perceber grandes alterações na estabilidade térmica das zeólitas, que diminui após a troca iônica com o lítio.;
- Por fim, através da análise textural das amostras, pôde-se perceber que após a troca iônica, há significativo aumento da área

superficial e potencial de adsorção de nitrogênio nas amostras, indicando que através da introdução do íon lítio na estrutura das zeólitas sintetizadas foi possível obter eficiência de adsorção similar à da zeólita comercial utilizada em processos de concentração de O₂ por PSA;

- Ainda, encontrou-se correlação estatística dentro do intervalo de confiança adotado para o tamanho de poro da zeólita sintetizada, como sendo influenciado principalmente pela temperatura de metacaulinização do caulim, e o tamanho de poro da zeólita após a troca iônica, sendo influenciado principalmente pela proporção molar H₂O/Na₂O;
- A amostra 5, mesmo tendo mistura de fases, foi a amostra que apresentou melhor eficiência de adsorção quando comparada à zeólita LiX pura;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer a análise estatística das amostras com quantificação de fases por método Rietveld;
- Adotar como variáveis de processo a temperatura e o tempo de reação hidrotermal e a proporção $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ das amostras e analisar sua influência na formação de diferentes fases;
- Testar o material produzido em análises de captura de nitrogênio em condições iguais às utilizadas nos PSA;
- Fazer um planejamento experimental para otimizar a incorporação do lítio nas amostras, variando concentração da solução de LiCl , temperatura e tempo de troca iônica;
- Estudar a aplicação do líquido de lavagem depois da reação de síntese e depois da troca iônica em alguma parte do processo ou em outros processos;
- Estudar a influência do tempo de agitação da mistura reacional antes do processo hidrotermal;
- Avaliar o processo de troca iônica por espectroscopia de RMN, a fim de avaliar se os mecanismos de incorporação do lítio são os mesmos para todas as amostras;
- Estudar a ação de outros cátions de menor custo de produção para o mesmo processo, uma vez que o preço do lítio está cada vez maior;

REFERÊNCIAS

ABDELRASOUL, Amira et al. Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 242, p. 294-348, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.038>.

ABDULLAHI, Tijjan; HARUN, Zawati; OTHMAN, Mohd Hafiz. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 1827-1840, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2017.04.028>.

AKOLEKAR, Deepak; CHAFFEE, Alan; HOWE, Russell F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. **Zeolites**, n. 19, p. 359-365, 1997.

ANBIA, Mansoor; BANDARCHIAN, Farideh. Optimization of nanocrystals NaX zeolite synthesis with different silica sources. **Journal of Applied Chemical Research**, v. 9, n. 4, p. 71-80, 2015.

ARAGAW, Tadele Assefa; AYALEW, Adane Adugna. Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. **Water Practice & Technology**, versão on-line, p. 1-14, 2018. doi: 10.2166/wpt.2018.116.

AYELE, Lijalem et al. Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. **Applied Clay Science**, n. 132, p. 485-490, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.019>.

AYELE, Lijalem et al. Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 215, p. 29-36, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.022>.

BAERLOCHER, C.; McCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 405 p.

BAKSH, M. S. A.; KIKKINIDES, E. S.; YANG, T. Lithium type X zeolite as a superior sorbent for air separation. **Separation Science and Technology**, v. 27, p. 277-294, 1992.

BARBOSA, Janaína Medeiros Danta. **Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

BARRER, R. M. **Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves**. Academic Press: London, 1982.

BELVISO, Claudia, et al. A and X-type zeolites synthesized from kaolinite at low temperature. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 162-168, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.003>.

BEN ABDA, M.; SCHÄF, O.; ZEREGA, Y. Ion exchange effect on asymmetric dioxins adsorption onto FAU-type X-zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 178-183, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.013>

BRECK, Donald W. **Zeolite Molecular Sieves**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

BURTON, Allen W. Powder Diffraction in Zeolite Science. In: CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. (Ed.). **Zeolite Characterization and Catalysis: A tutorial**. United Kingdom: Springer, 2009. p. 1-64.

CASAS, R. N. et al. Study of lithium ion exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 306, p. 345-353, 2007. doi:10.1016/j.jcis.2006.10.002.

CHANDRASEKHAR, S. et al. Brightness improvement studies on 'kaolin based' zeolite 4A. **Applied Clay Science**, n. 12, p. 221-231, 1997.

CHANDRASEKHAR, S.; PRAMADA, P. N. Investigation on the synthesis of zeolite NaX from Kerala kaolin. **Journal of Porous Materials**, n. 6, p. 283-297, 1999.

CHAO, Chien et al. Praxair, Inc. (Danbury, CT). **Mixed ion-exchanged zeolites and processes for the use thereof in gas separations**. US nº 5413625, 17 dez. 1992.

CHAO, Chien. UOP (Millwood, NY). **Process for separating nitrogen from mixtures thereof with less polar substances**. US n° 4859217, 30 jun. 1987.

CHEN, Chao; PARK, Dong-Wha; AHN, Wha-Seung. CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite, **Applied Surface Science**, v. 292, p. 63-67, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.064>.

CHEN, Dan et al. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 148-151, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>.

CHEN, S. J. et al. Using 13X, LiX and LiPdAgX zeolites for CO₂ capture from post-combustion flue gas. **Applied Energy**, v. 191, p. 87-98, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.031>.

CHESTER, Arthur W. Preface. In: CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. (Ed.). **Zeolite Characterization and Catalysis: A tutorial**. United Kingdom: Springer, 2009. p. 5-11.

CHIANG, A. S. T.; CHAO, Keui-jung. Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, p. 1899-1910. 2001.

COLINA, Fernando G.; LLORENS, Joan. Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium-potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 302-311, 2007. doi:10.1016/j.micromeso.2006.11.013.

CORBIN, David Richard. Du Pont (Wilmington, DE). **Gas separation process**. US n° 7169212 B1, 18 ago. 2000, 28 fev. 2002. 2002.

CORSO, C. et al. Selection between LTA or FAU phases by manipulating the synthesis gel composition, crystallization time and temperature. **Cerâmica**, v. 65, p. 35-44, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653732423>.

COVARRUBIAS, Cristian, et al. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. **Microporous and Mesoporous**

Materials, n. 88, p. 220-231, 2006. doi:10.1016/j.micromeso.2005.09.007.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). ICHIHARA, Ambrozio Hajime. Caulim. In: **Sumário Mineral**. v. 35, 2015. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em: 01 jul. 2019.

DONDUR, Vera; DIMITRIJEVIC, Radovan. The thermal transformation of NaLiA zeolites. A new polymorph in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. **Journal of Solid State Chemistry**. n. 63, p. 46-51, 1986.

EPIEPANG, Franklin E. et al. Air separation sorbents: mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver. **Chemical Engineering Science**, v. 198, p. 43-51, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.12.048>.

ESPITALIER-NOEL, Paul Michael. **Waste recycle pressure swing adsorption to enrich oxygen from air**. 1988. 271 f. Tese (Doutorado) - Curso de Filosofia, Universidade de Surrey, Surrey, 1988.

FEUERSTEIN, M.; ACCARDI, R. J.; LOBO, R. F. Adsorption of nitrogen and oxygen in the zeolites LiA and LiX Investigated by ^6Li and ^7Li MAS NMR spectroscopy. **The Journal Of Physical Chemistry: B**, p. 10282-10287. 8 ago. 2000.

FEUERSTEIN, M. et al. Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLXS zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, n. 26, p. 27-35, 1998.

FLANIGEN, Edith M.; BROACH, Robert W.; WILSON, Stephen T. Introduction. In: KULPRATHIPANJA, Santi (Ed.). **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH. 2010.

GARCIA, Gustavo et al. Selective synthesis of FAU-type zeolites. **Journal of Crystal Growth**, v. 489, p. 36-41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.02.022>.

GOUGAZEH, Mousa; BUHL, J. Ch. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and**

Applied Sciences, v. 15, p. 35-42, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.007>.

GRANDE, Carlos A. et al. Propane/propylene separation with Li-exchanged zeolite 13X. **Chemical Engineering Journal**. v. 160, p. 207-214, 2010. doi:10.1016/j.cej.2010.03.044.

GRABCZYK, A. W. et al. Gas and water vapor transport properties of mixed matrix membranes containing 13X zeolite. **Journal of Membrane Science**, n. 525, p. 334-347. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.031>.

GVR (Grand View Research, Inc., USA). **Zeolites Market Analysis and Segment Forecasts to 2022: Market Estimates & Trend Analysis** (sample). 2018.

HILDEBRANDO, Edemarino Araújo. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da amazônia como fonte de silício e alumínio**: aplicação como adsorvente. 2012. 144 f. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, São Paulo. 2012.

IHS MARKIT. **Zeolites**: Chemical Economics Handbook. Dez., 2016. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/zeolites-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 12 ago. 2019.

ISMAEL, I. S. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II). **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, p. 130-136, 2010. DOI: 10.1007/s11631-010-0130-x.

IZA. International Zeolite Association. **Database of zeolite structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: 05 mai. 2019.

JOHNSON, E. B. G.; ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p. 215-221, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>.

KAMARUDIN, Khairul Sozana Nor; MAT, Hanapi Bin; HAMDAN, Halimaton. **Zeolite as natural gas adsorbents**. Relatório Final de Pesquisa, Universiti Teknologi Malaysia, 2007.

KATOVIC, A. et al. The factorial experimental design applied to the zeolite synthesis. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 140, p. 323-330, 2001.

KAYA, Y. E.; OZKAN, F. C. Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. **Ultrasonic Sonochemistry**, Izmir, Turkey, n. 19, p. 701-706. jan. 2012. doi:10.1016/j.ultsonch.2011.10.010.

KOH, Dong-Yeun, et al. Sub-ambient air separation via Li⁺ exchanged zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, Atlanta, USA, n. 256, p. 140-146, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.06.028>.

KOVO, A. S. Effect of temperature on the synthesis of zeolite X from Ahoko Nigerian kaolin using novel metakaolinization technique. **Chemical Engineering Communications**, p. 786-797. 2012. DOI: 10.1080/00986445.2011.625065.

KOVO, A. S.; HOLMES, S. M. Effect of aging on the synthesis of kaolin-based zeolite Y from Ahoko Nigeria using a novel metakaolinization technique. **Journal of Dispersion Science and Technology**, n. 31, p. 442-448, 2010. <https://doi.org/10.1080/01932690903210218>.

KRÓL, M. Hydrothermal synthesis of zeolite aggregate with potential use as a sorbent of heavy metal cations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1183, p. 353-359, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.011>.

KULPRATHIPANJA, Santi. Aspects of mechanisms, processes, and requirements for zeolite separation. In: KULPRATHIPANJA, Santi (Ed.). **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH. 2010.

KWAKYE-AWUAH, B. et al. Effect of crystallization time on the hydrothermal synthesis of zeolites from kaolin and bauxite. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 5, n. 2, fev. 2014.

LAPIDES, I.; HELLER-KALLAI, L. Reactions of metakaolinite with NaOH and colloidal silica – Comparison of different samples (part 2). **Applied Clay Science**, v. 35, p. 94-98, 2007. doi:10.1016/j.clay.2006.06.007

LEONOVA, A. A.; MEL'GUNOV, M. S. Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li⁺ and H⁺ forms towards CO₂ and N₂O. **Catalysis Sustainable Energy**, n. 4, p. 31-35, 2017. <https://doi.org/10.1515/cse-2017-0006>.

LI, Gonghu et al. Selective catalytic reduction of NO₂ with urea in nanocrystalline NaY zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 2, p. 401-413, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.025>.

LIN, Guo et al. Synthesis and adsorption property of zeolite FAU/LTA from lithium slag with utilization of mother liquid. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1768-1773, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2015.10.001>

LIU, Xinmei et al. In-situ synthesis of NaY zeolite with coal-based kaolin. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 12, p. 63-70, 2003.

LIU, Yuanyuan et al. Assesment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 159-167, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.038>.

LOIOLA, A. R. et al. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 367, p. 34-39, 2012. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.026.

LUCAS, Antonio de, et al. Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents. **Materials and interfaces**, n. 31, p. 2134-2140, 1992.

MARKETSANDMARKETS. **Synthetic zeolites market worth \$ 5.9 bn by 2023**. 10 dez. 2018. Disponível em: <<https://www.prnewswire.com/>>. Acesso em: 06 jun. 2019.

MARTÍN, Jose Maria Gómez. **Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeólitas básicas**. 2001. 287 f. Tese (Doutorado) - Curso

de Ciências Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2001.

MARTÍNEZ, C.; CORMA, A. Zeolites. In: **Comprehensive Inorganic Chemistry**. REEDIK, Jan; POEPPPELMEIER, Kenneth R. (Org.). New York: Elsevier. 2013.

MASOUDIEN, Seyed Kamal; SADIGHI, Sepehr; ABBASI, Ali. Synthesis and characterization of high aluminium zeolite X from technical grade materials. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, n. 8, v. 1, 2013, p. 54-60. <http://dx.doi.org/10.9767/brec.8.1.4321.54-60>.

MEDAXO. **Cilindro de oxigênio medicinal**. Disponível em: <https://www.medaxo.com.br/cilindro-de-oxigenio-medicinal-aluminio-1-litro?utm_source=google&gclid=Cj0KCQjwuafdB RDmARIsAPpBmVWEdyMrverOEjaW2HbqAl4GJr0TDPfiIb3isKExUwXeicXsaWFeHSMaAs1TEALw_wcB>. Acesso em: 11 nov. 2019.

MELO, Caio César Amorim, et al. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: synthesis optimization using factorial desing of experiments and response surface methodology. **Applied Clay Science**, v. 170, p. 125-134, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.010>.

MORAES, Élide de Paula; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Síntese da zeólita A a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Maringá**, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v25i1.2241>.

MULLHAUPT, Joseph Timothy; NOTARO, Frank. Praxair Technology, Inc. (Danbury, CT). **VPSA process using adsorbent materials**. US n° 6444014 B1, 03 set. 2002.

MURAT, M. et al. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite. Some observations on nucleation and growth. **Clay Minerals**, v. 27, p. 119-130, 1992.

MUSYOKA, Nicholas Mulei. **Hydrothermal synthesis and optimisation of zeolite Na-P1 from South African coal fly ash**. 2009.

196 f. Tese (Doutorado) - Curso de Chemistry, University of Nairobi, Nairobi, 2009.

NOVEMBRE, D. et al. Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite. **Clay Minerals**, n. 46, p. 339-354, 2011. DOI: 10.1180/claymin.2011.046.3.339.

OGAWA, Kuniyasu; INAGAKI, Yosuke; OHNO, Akio. Numerical analysis of O₂ concentration, gas-zeolite temperatures in two zeolite columns for an oxygen concentrator. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 129, p. 238-254, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.052>.

PACHECO-TORGAL, Fernando et al. **Nanotechnology in Eco-efficient Construction** – Materials, Processes and Applications. 2 ed. Reino Unido: Elsevier. 2019.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

PAN, Mingfei; OMAR, Hecham M.; ROHANI, Sohrab. Application of nanosize zeolite molecular sieves for medical oxygen concentration. **Nanomaterials**, p. 1-19. 2017. DOI:10.3390/nano7080195.

PAWLAK-KRUCZEK, Halina. Examinations of the process of hard coal and biomass blend combustion in OEA (oxygen enriched atmosphere). **Energy**. n. 92, p. 40-46, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.112>.

PAYRA, Pramatha; DUTTA, Prabir. Zeolites: A primer. In: **Handbook of zeolite science and technology**. AUERBACH, Scott; CARRADO, Kathleen; DUTTA, Prabir. (Org.). New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

QIANG, Zhiqin et al. A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 77-84, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.062>.

REYES, Carlos Alberto Ríos; FIALLO, Luz Yolanda Vargas. Application of illite- and kaolinite-rich clays in the synthesis of zeolites for wastewater treatment. In: **Earth and Environmental Sciences**. AHMAD, Imran (Ed.). 2010. ISBN: 978-953-307-468-9. InTech.

RUTHVEN, D. M.; XU, Z.; FAROOQ, S. Sorption kinetics in PSA systems. **Gas Separation & Purification**, v. 7, n. 2, p. 75-81, 1993.

SANCHEZ, Ignacio Covian. **Síntesis de zeolite 13X para su uso en detergentes**. 1991. 403 f. Tese (Doutorado) - Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1991.

SHEPELEV, Yu. F.; ANDERSON, A. A.; SMOLIN, Yu. I. Crystal structure of a partially lithium-exchanged X zeolite in hydrated (25°C) and dehydrated (275°C) states. **Zeolites**, v. 10, p. 61-63, 1990.

SILVA FILHO, Severino H. et al. Síntese da zeólita A com elevado grau de ordem estrutural a partir de um rejeito de caulim da região do Jari. **Perspectiva**, v. 39, n. 147, p. 67-72, set. 2015.

SIRCAR, Shivaji; MYERS, Alan. **Gas separation by zeolites**. In: Handbook of zeolite science and technology. AUERBACH, Scott; CARRADO, Kathleen; DUTTA, Prabir. (Org.). New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.

SIRCAR, S.; RAO, M. B.; GOLDEN, T. C. Fractionation of air by zeolites. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 120, p. 395-423, 1998.

SIVALINGAM, Sivamani; SEN, Sujit. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 903-910, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.222>.

SZOSTAK, Rosemarie. Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification. In: **Hydrothermal Zeolite Synthesis**. SZOSTAK, R. (Ed.). Netherlands: Springer. 1989.

TAVASOLI, Maryam et al. Synthesis and characterization of zeolite NaY using kaolin with different synthesis methods. **Clays and Clay Minerals**, v. 62, n. 6, p. 508-518, 2014. DOI: 10.1346/ccmn.2014.0620605.

TOWNSEND, Rodney P.; COKER, Eric N. Ion exchange in zeolites. **Studies in Surface Science and Catalysis**, n. 137, p. 467-523, 2001.

VON-KITI, Elizabeth. **Synthesis and characterization of zeolites from bauxite and kaolin: Application to the removal of heavy metals from mining wastewater**. 2016. 233 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materials Science, Department Of Physics, Kwame Nkrumah University Of Science And Technology, Kumasi, Gana, 2016.

WESTON, Kerry; JAUSSAUD, Dave; CHIANG, Robert L. Zeochem, LLC (Louisville, KY). **Lithium exchange zeolite X adsorbent blends**. US n° 7300899 B2, 8 jul. 2005. United States Patent, 2005.

YANG, Sanyuan et al. Competition of FAU and LTA in the synthesis system (TMA,Na)(2)O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, p. 261-267, 2006. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.08.016.

YAO, Guangyuan et al. Mechanism of zeolite X crystallization from diatomite. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 132-138, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.021>

YU, Jihong. Synthesis of zeolites. In: **Introduction to Zeolite Science and Practice**. v. 168, 3 ed. 2007. CEJKA, Jiri et al. (Eds.). ISBN: 978-008-055-041-1. Elsevier Science.

YUSSEF, H.; IBRAHIM, D.; KOMARNENI, S. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 527-534, 2008. doi:10.1016/j.micromeso.2008.02.030.

ZANOTA, M. L. et al. Thermodynamic study of LiNaKLS zeolites with different Li exchange rate for N₂/O₂ separation process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, p. 302-310, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.008>.

ZHANG, Ke; OSTRAT, Michele L. Innovations in hierarchical zeolite synthesis. **Catalysis Today**, p. 3-15. 1 set. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.012>.

ZHANG, Xu et al. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 235, p. 322-328. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>.

ZHOU, C. et al. Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan's natural halloysite. **Journal of Porous Materials**, v. 20, p. 587-594, 2013. DOI: 10.1007/s10934-012-9631-9.