



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
CENTRO DE FORMAÇÃO INTERDISCIPLINAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, AMBIENTE E QUALIDADE DE VIDA**

GISELE DE AGUIAR LIMA

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA POR FUSÃO ALCALINA DE ZEÓLITA NA-P1 DE
REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA RETENÇÃO DE
AZUL DE METILENO**

**SANTARÉM-PA
2022**

GISELE DE AGUIAR LIMA

**SÍNTESE HIDROTERMAL POR FUSÃO ALCALINA DE ZEÓLITA NA-P1 DE
REJEITOS DE CAULIM DA AMAZÔNIA E SUA APLICAÇÃO NA RETENÇÃO DE
AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Sociedade, Ambiente e Qualidade de vida da Universidade
Federal do Oeste do Pará, como requisito para obtenção do
título de mestre.

Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira

SANTARÉM-PA

2022

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBI/UFOPA

- L732s Lima, Gisele de Aguiar
Síntese hidrotermal por fusão alcalina de zeólita na-P1 de rejeitos de caulim da Amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno. / Gisele de Aguiar Lima. – Santarém, 2022.
51 p. : il.
Inclui bibliografias.
- Orientador: Bruno Apolo Miranda Figueira
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará, Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós Graduação e Inovação Tecnológica, Programa de Pós-Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida.
- I. Zeólita P1. 2. Amazônia. 3. Rejeito de caulim. I. Figueira, Bruno Apolo Miranda, *orient.* II. Título.

CDD: 23 ed. 549.68



Universidade Federal do Oeste do Pará
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOCIEDADE, AMBIENTE E
QUALIDADE DE VIDA**

ATA N° 8

No vigésimo oitavo dia do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e dois, às quatorze horas, por meio remoto <https://meet.google.com/fpe-cdqa-pkg>, instalou-se a banca examinadora de dissertação de mestrado da discente Gisele de Aguiar Lima. A banca examinadora foi composta pelos professores: Dr. Lucinewton Silva de Moura, Ufopa, Examinador Externo, Dr. Itamar Rodrigues Paulino, Examinador Interno e Dr. Bruno Apolo Miranda Figueira, orientador da discente. Deu-se início a abertura dos trabalhos por parte do professoro Bruno Apolo Miranda Figueira, presidente da banca, que após apresentar os membros da banca examinadora e esclarecer a tramitação da defesa, solicitou a discente que iniciasse a apresentação da dissertação, intitulada Síntese hidrotermal por fusão alcalina de zeólita Na-PI de rejeitos de caulim da Amazônia e sua aplicação na retenção de azul de metileno, marcando um tempo de quarenta minutos para a apresentação. Concluída a exposição, o professor Bruno Apolo Miranda Figueira, passou a palavra aos examinadores para arguir a discente. Terminadas as arguições, o presidente da banca solicitou aos presentes que se retirassem da sala, para a realização do julgamento do trabalho, concluindo a Banca Examinadora por sua aprovação após revisão proposta pela banca, conforme as normas vigentes na Universidade Federal do Oeste do Pará. A versão final da dissertação deverá ser entregue ao programa, no prazo máximo de sessenta dias, contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o Artigo 57 do Regimento Interno do Programa, a discente não terá o título se não cumprir as exigências acima.

Dr. LUCINEWTON SILVA DE MOURA, UFOPA

Examinador Externo ao Programa

Dr. ITAMAR RODRIGUES PAULINO, UFOPA

Examinador Interno

Dr. BRUNO APOLO MIRANDA FIGUEIRA, UFOPA

Presidente

GISELE DE AGUIAR LIMA

Mestranda

A Deus e aos meus pais, por serem minha base forte.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir alcançar mais este degrau, sempre me acompanhando e guardando todos os meus passos, em todos os âmbitos da minha vida. A Ele que sempre foi e sempre será meu alicerce, quem me guia e me protege.

Aos meus pais, que sempre acreditaram que por meio dos estudos seus filhos trilhariam caminhos seguros e de sucesso. A eles que são meu porto seguro, que me deram base para focar nos estudos, que me deram amor, colo e incentivo para seguir até aqui.

Aos meus irmãos por me incentivarem todos os dias, por me proporcionarem momentos de descontração e aconchego familiar.

Ao meu orientador, **Professor Dr. Bruno Apolo**, por me repassar seus conhecimentos, por apoiar a carreira de mulheres na ciência, sendo um grande incentivador. Por sua paciência diária, por não medir esforços para nos ajudar com nossas análises, por acreditar no meu potencial como pesquisadora e por sua confiança.

Ao Laboratório de síntese e aos companheiros de laboratório, principalmente a Carla Araújo, pelos momentos de compartilhamento de conhecimentos, pelas risadas, pelas ajudas nas sínteses, e por serem verdadeiros parceiros.

Ao professor Rafael Luque por me permitir participar das atividades de laboratório em Córdoba, Espanha. Pela experiência incrível e única.

A UFOPA por todo suporte e aos colaboradores do PPGSAQ, por compartilharem seus conhecimentos, conselhos e, por da melhor forma, me ajudarem a chegar ao fim desta jornada.

Aos auxílios financeiros que fizeram muita diferença nessa jornada estudantil por meio da bolsa de mestrado da **Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal (CAPES)**.

Também ao auxílio financeiro do PPGSAQ por meio do edital de **Programa de Apoio ao Desenvolvimento Acadêmico (PROAC)**.

**“Seja forte e corajoso”
(Josué 1:9)**

RESUMO

O uso de rejeitos da indústria mineral para obtenção de materiais de importância tecnológica vem se intensificando nas últimas duas décadas, com a finalidade de se reduzir o impacto ambiental gerado por eles e agregar valor a um produto indesejado. No caso dos rejeitos de caulim da Amazonia, já se observa seu emprego para produção de zeólitas com estrutura zeólita A, sodalita e faujasita (zeo 13X). No presente estudo, apresenta-se os resultados de síntese e caracterização de zeólita do tipo P1, além de sua aplicação como adsorvente de corante azul de metileno. A obtenção da zeólita P1 foi monitorada por difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho e Raman, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a zeólita foi obtida com sucesso sem impurezas, alto grau de cristalinidade, estabilidade térmica acima de 300° C e morfologia bem distintas e definida. Os resultados de adsorção de corante mostraram que a zeólita P1 conseguiu adsorver até 90% do azul de metileno. Dessa forma, pode-se afirmar que os rejeitos de caulim da Amazônia podem ser reaproveitados para a obtenção de novos materiais zeolíticos que são de grande relevância científica.

Palavras-chave: Zeólita P1. Amazônia. Rejeito de caulim. Adsorção.

ABSTRACT

The use of waste from the mineral industry to obtain materials of technological importance has intensified in the last two decades, with the aim of reducing the environmental impact generated by them and adding value to an unwanted product. In the case of kaolin tailings from the Amazon, its use for the production of zeolites with zeolite A structure, sodalite and faujasite (13X zeolite) is already observed. In the present study, the results of the synthesis and characterization of P1-type zeolite are presented, in addition to its application as an adsorbent for methylene blue dye. Obtaining zeolite P1 was monitored by X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, thermal analysis and scanning electron microscopy. The results showed that zeolite was successfully obtained without impurities, high degree of crystallinity, thermal stability above 300° C and very distinct and defined morphology. Dye adsorption results showed that zeolite P1 was able to adsorb up to 90% of methylene blue. Thus, it can be said that the kaolin tailings from the Amazon can be reused to obtain new zeolitic materials that are of great scientific relevance.

Keywords: Zeolite P1. Amazon. Kaolin tailings. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Tripé da sustentabilidade.....	15
Figura 2. Objetivos do desenvolvimento sustentável - Agenda 2030.....	16
Figura 3. Unidade básica de uma zeólita.....	17
Figura 4. Unidades de construção secundária.....	18
Figura 5. Zeólita do tipo Gis semelhante a zeólita P1.....	19
Figura 6. Métodos de síntese de zeólitas.....	21
Figura 7. Formação da estrutura de uma zeólita e suas aplicações.....	22
Figura 8. Aplicações de zeólitas na biomedicina.....	23
Figura 9. adsorção de Paraquat por Zeólita FAU. a) Zeólita sem ; b) com uma c) com duas d) com quatro moléculas de Paraquat sorvidas por célula unitária.....	24
Figura 10. Estrutura do corante azul de metileno.....	25
Figura 11. Imagem de adsorção química.....	26
Figura 12. Imagem de adsorção física.....	26
Figura 13. mapa de localização dos rejeitos de Caulim.....	28
Figura 14. Rota de síntese da zeólita P1.....	29
Figura 15. Metodologia de determinação do pH _{pzc} da zeólita NaP1.....	32
Figura 16. . Metodologia das soluções para criação da curva de calibração.....	33
Figura 17. teste de adsorção de azul de metileno por zeólita P1.....	34
Figura 18. Difratoograma da amostra Gizeo-P1. Em que: P: Zeólita P1.....	35
Figura 19. Espectros de IV da zeólita P1.....	37
Figura 20. Espectros de Raman.....	37
Figura 21. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra RCJar.....	39
Figura 22. . Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Gizeo-P1.....	39
Figura 23. . TG, DSC e DTG Zeólita P1.....	40
Figura 24. . Ponto de carga zero da zeólita P1.....	41
Figura 25. . Parâmetro de erro dos dados de absorvância do azul de metileno.....	42
Figura 26. Efeito do tempo de contato da zeólita com corante azul de metileno.....	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Geral	13
2.2. Específicos.....	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 Mineração no Brasil	14
3.2 Caulim como material de partida para produção verde de zeólitas	14
3.3 Zeólitas	16
3.3.1 Estruturas e composição química.....	16
3.4 Zeólita P1.....	19
3.5 Métodos de síntese	20
3.6 Aplicações de zeólitas	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Área de estudo	28
4.1. Rota sintética para obtenção da zeólita.....	28
4.2. Caracterização de zeólitas	29
4.3. Determinação do ponto de carga zero	31
4.4. Teste de adsorção	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1. Caracterização dos rejeitos e das zeólitas	34
6. CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

A economia brasileira possui grande contribuição das indústrias de extração de minérios, segundo o Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) de 2018, o Brasil encontra-se entre os 10 principais produtores de Caulim no mundo, sua produção interna está alocada principalmente no norte do país, e é possível que essa produção tenha crescido nos anos posteriores, pois a demanda por caulim mostrou-se crescente. O caulim é usado pelas indústrias na composição de diversos produtos, como: catalisadores, tintas, cimento, plásticos em geral, cosméticos, cerâmicas, rações e principalmente na indústrias de papel.

Juntamente com a grande produção de minérios, no processo de beneficiamento, há a consequente geração de rejeitos, materiais não interessantes para a produção industrial, que são depositados em reservatórios extensos. Hoje eles são motivos de grande preocupação, principalmente após o rompimento de grandes reservatórios de rejeitos de minério, como o caso da represa da mineradora Samarco, localizada em Mariana/MG (2015), e o recente desastre da barragem de rejeitos em Brumadinho/MG (2019), ambas causadoras de catástrofes ambientais e sociais alarmantes. Com isso faz-se necessário que esses rejeitos ganhem uma finalidade afim de diminuir a criação de reservatórios de grandes proporções e com isso reduzir os riscos de problemas como contaminação do solo e da água, comprometimento da biodiversidade e problemas sociais que o rompimento destes podem acarretar.

No beneficiamento do Caulim são gerados dois tipos de rejeitos: o primeiro formado por quartzo (10% da produção bruta) e o segundo formado por caulinita (26% da produção bruta), geralmente alocados em lagoas para sedimentação (MAIA et al, 2008). O segundo tipo possibilita a produção de zeólitas sintéticas de baixo custo, pois são ricos em Si e Al (SANTANA *et al.*, 2012). Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos terrosos ou alcalinos, composto por SiO_2 e Al_2O_3 (WASEM *et al.*, 2015). Sua estrutura possui cavidades e canais de dimensões moleculares que lhe proporcionam uma superfície interna grande em relação a sua massa (WASEM *et al.*, 2015).

As zeólitas são muito utilizadas no mercado devido sua capacidade de adsorção única, troca iônica, peneira molecular e outras propriedades, podendo ser encontradas comercialmente em forma natural ou sintética (POLAT *et al.*, 2004). Na área ambiental as zeólitas sintéticas tem chamado atenção como adsorventes de baixo custo, principalmente quando sintetizadas a partir de

subprodutos (BERTOLINI, 2019). Na literatura podem ser observados alguns estudos de aplicação de zeólitas na recuperação e despoluição ambiental, como: adsorção de metais pesados (DAL-BOSCO et al., 2004; OLIVEIRA, 2011; FERREIRA, 2018; ANDRADES, 2018) e adsorção de pesticidas (Bajuk-BOGDANOVIĆ et al., 2017; JEVREMOVIĆ et al., 2019; MOJIRI et al., 2020).

Atualmente há um plano de ação global, chamado de agenda 2030, contemplando 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável, com metas a serem cumpridas pelos países a fim de promover melhor qualidade de vida aos seres humanos nos dias presentes e também as gerações futuras. Dar utilidade para os rejeitos de caulim por meio da aplicação na retenção de corantes poluentes, pode contribuir para atender alguns objetivos dessa agenda, e com isso praticar desenvolvimento sustentável. Diante disso, ter como matéria prima os rejeitos de caulim para síntese de zeólitas, diminuindo os impactos ambientais causados pelo seu armazenamento em grandes áreas, ao mesmo tempo que transforma um material sem utilidade em algo interessante para as indústrias, faz-se necessário.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Síntese, caracterização de zeólita P1 a partir de rejeitos de caulim da Amazônia e investigação de aplicação dessa zeólita como adsorvente de corante azul de metileno, visando diminuir riscos de problemas socioambientais.

2.2. Específicos

- Caracterização química e mineral de rejeitos de caulim do Jari (Amapá);
- Síntese de zeólita P1 por método de fusão alcalina;
- Caracterização dos materiais zeolíticos por difração de raios x, Espectroscopia de infravermelho e Raman, Análise térmica e Microscopia eletrônica de varredura.
- Aplicação da zeólita P1 como adsorvente de azul de metileno
- Determinação da porcentagem de adsorção pela zeólita
- Diminuir os riscos de catástrofes socioambientais causadas por rompimento de barragens de minério

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Mineração no Brasil

O Brasil possui grande potencial no setor de mineração, mundialmente (GONÇALVES, 2015). Segundo o instituto brasileiro de Mineração, indústria da mineração contribui para seu desenvolvimento, pois participa fortemente na geração empregos, contribui para o Produto Interno Bruto e participa em grande parte das exportações. A produção e demanda de insumos minerais tem crescido continuamente, junto com o crescimento populacional, causando grande pressão sobre a Amazônia, detentora de muitas jazidas de minérios (CORDANI & JULIANI, 2019).

A região amazônica possui as principais reservas brasileiras de caulim, localizadas na região norte (SANTANA et al, 2012). Apesar de apresentar importante contribuição na economia, a extração de minérios, como o caulim, também pode gerar perdas na qualidade ambiental (MAIA et al, 2008). No processo de tratamento ou beneficiamento do minério, com intuito de adquirir material apto a utilização, há a separação do concentrado e do rejeito, no beneficiamento do caulim os rejeitos líquidos são lançados em rios e os sólidos são aterrados, possuidores de contaminantes do solo, flora e fauna (MUNIZ & OLIVEIRA-FILHO, 2006).

Com as rigorosas legislações ambientais, a criação de tecnologias permite que os resíduos sejam utilizados para diversas aplicações, com intuito de reduzir problemas ambientais causados pelo descarte do descarte indevido (WASEM et al, 2015). Reduzir impactos causados pela poluição do solo e da água são importantes para que haja melhoria na qualidade do meio ambiente, garantindo melhor qualidade de vida (MUNIZ & OLIVEIRA-FILHO, 2006).

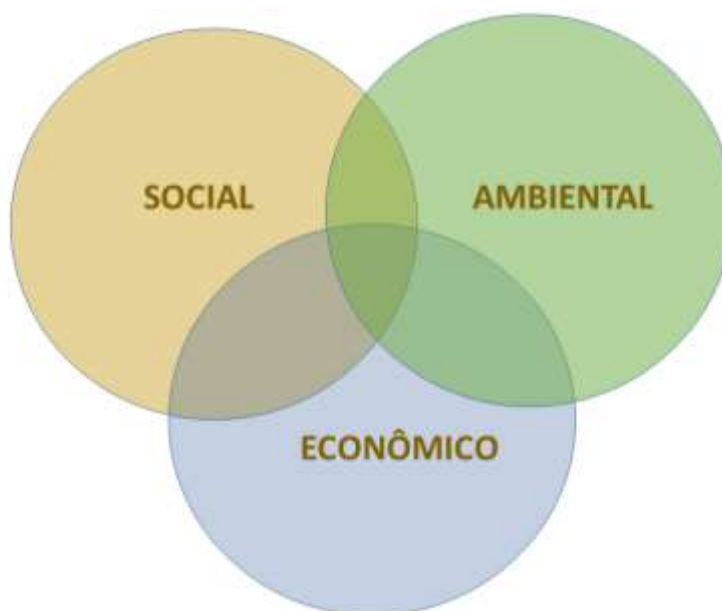
3.2 Caulim como material de partida para produção verde de zeólitas

Buscar métodos de síntese de zeólitas de maneira mais sustentável e verde vem se tornando uma preocupação para cientistas, como Meng et al., (2016) que buscaram sintetizar zeólitas de forma mais ecológica, eliminando o uso de solventes, reduzindo os modelos orgânicos de síntese e usando modelos não tóxicos. Partindo da ideia de produção sustentável, alguns produtos podem servir de matéria prima mais barata e ecológica para síntese de zeólita, como: minerais argilosos, cinzas de carvão, cinzas de incineração de resíduos sólidos das zonas municipais, escórias industriais. A utilização de resíduos para sintetizar zeólitas possui vantagens como a redução nos custos de produção, diminui os riscos de problemas ambientais, dá nova utilidade e valor a materiais que a princípio não eram interessantes para indústrias (NG; ZOU; MINTOVA, 2013).

O caulim, um tipo de argila composta essencialmente por minerais do grupo caulinita (RIBEIRO et al., 2007) é um dos recursos naturais mais usados como matéria-prima para sintetizar zeólitas, devido ter estrutura em camadas, composta por sílica e alumina como principais constituintes (LUZ, 1995; HARTATI et al., 2020). Os rejeitos gerados na mineração de caulim geram impactos ambientais consideráveis, visto que necessitam de grandes áreas para permanecerem os descartes (LONGHI *et al.*, 2016). A mineração brasileira nos últimos anos investiu atenção na reutilização desses produtos, pensando na valorização dos rejeitos e na diminuição dos custos de sua destinação final (LONGHI et al., 2016).

Tendo como matéria prima os rejeitos de caulim, por exemplo, podem ser sintetizadas zeólitas do tipo faujasita, sodalita, zeólita A, analcima, chabazita e outras, que são usadas com diferentes finalidades, como: uso em produtos cosméticos, medicamentos, detergentes, adsorção de materiais pesados e agricultura (MORAES, 2014). Portanto é notável que os rejeitos de caulim podem ser promissores na indústria de síntese de diversos tipos de zeólitas, contribuindo para uma síntese mais verde e sustentável, buscando atender as três demandas da sustentabilidade, como ilustra a figura abaixo.

Figura 1. Tripé da sustentabilidade



Fonte: autora

Além de atender ao tripé da sustentabilidade, essa produção de zeólitas a partir de rejeitos de caulim, pode contribuir para atender alguns objetivos da agenda 2030 (figura 2), sendo contemplados nessa síntese, os objetivos: 9 – “Indústria, inovação e infraestrutura”, em contruir infraestruturas resilientes, industrialização inclusiva e sustentável e fomentar a inovação; objetivo 11 – “cidades e comunidades sustentáveis”, em tornar as cidades e comunidades inclusivos, seguros e sustentáveis; objetivo 12 – “consumo e produção sustentáveis”- assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis; e objetivo 15 – “vida sobre a terra” – proteger, recuperar e promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres, usar as florestas de forma sustentável, eliminar a desertificação, deter a degradação da terra e combater a perda da biodiversidade.

Figura 2. Objetivos do desenvolvimento sustentável - Agenda 2030.



Fonte: ONU, Brasil.

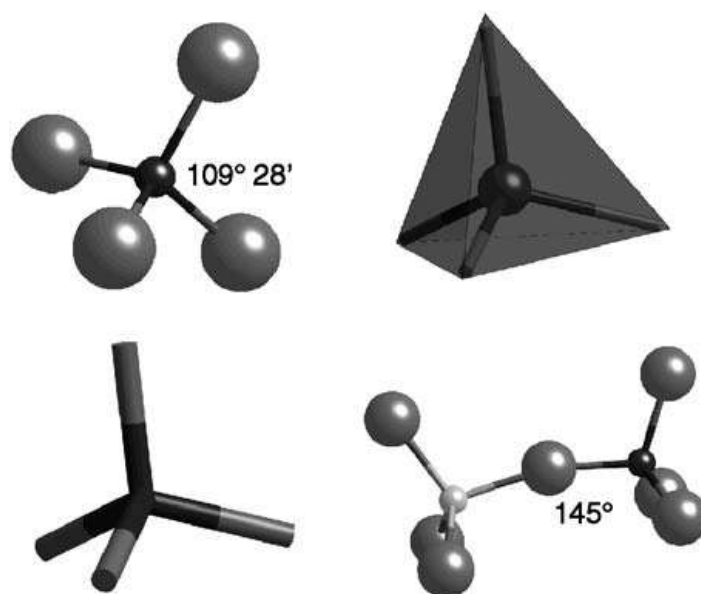
3.3 Zeólitas

3.3.1 Estruturas e composição química

O termo zeólito ou zeólita vem do grego zeo e líthos, que significa pedra que ferve. Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, com composição cristalina de geometria precisa e poros de tamanhos iguais, que formam canais de dimensões moleculares, compostas de tetraedros TO_4 ,

estruturados em redes cristalinas tridimensionais, em que T pode ser um átomo de Si ou Al, ligado a átomos de oxigênio (ABDULLAHI; HARUN; OTHMAN; 2017; ILIĆ; WETTSTEIN, 2017; LUZ, 1995; PAYRA; DUTTA, 2003; WEITKAMP, 2000) como mostra a figura 3. Sua estrutura possui cavidades abertas semelhantes a canais e gaiolas, que geralmente podem estar ocupadas por moléculas de água ou cátions (HARTATI *et al.*, 2020).

Figura 3. Unidade básica de uma zeólita.



Fonte:(LOBO, 2003)

Uma zeólita é formada por três componentes: componente estrutural (framework), componente extraestrutural (extraframework) e componente adsorvido (molécula de água) (LOBO, 2003). Essa composição pode se dar pela seguinte expressão (PAYRA; DUTTA, 2003):



Em que:

$M_{n/m}^{m+}$: parte extraestrutural de cátions

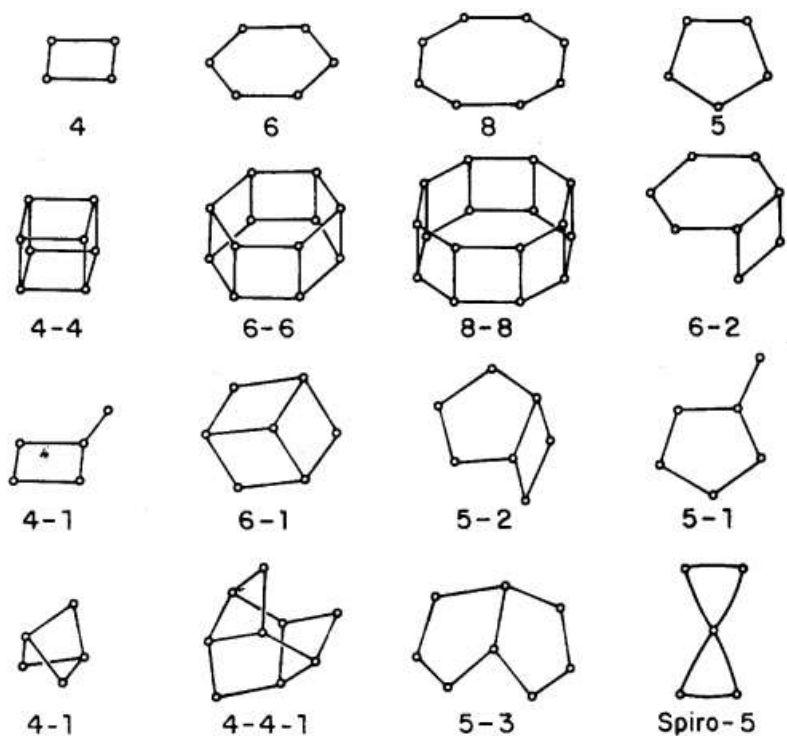
$[Si_{1-n}Al_nO_2]$: parte estrutural

nH_2O : fase sorvida

A parte de cátions extraestrutural é mutável por íons e com isso permite a propriedade de rica troca de cátions que as zeólitas possuem (PAYRA; DUTTA, 2003), visto que as ligações entre os íons e as moléculas dos poros são fracas e podem ser rompidas facilmente, sem comprometer a estrutura do material zeolítico (JHA; SINGH, 2011; YOLDI et al., 2019). As zeólitas também podem acomodar em sua estrutura novos elementos (como Sódio, Potássio, Magnésio, Boro, Germânio, Zinco e Fósforo), moléculas de água e moléculas orgânicas (LOBO, 2003; JHA; SINGH, 2011; PAYRA; DUTTA, 2003).

Unidades de construção compostas complexas ou unidades de construção secundárias podem ser formadas através da ligação de unidades básicas de construção (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007; LOBO, 2003). Essas unidades secundárias podem conter até 16 átomos, em que são formados anéis simples ou duplos, de quatro, seis ou oito tetraedros, como mostra a figura 3 (LUZ, 1995; BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 4. Unidades de construção secundária.



Fonte: (LUZ, 1995)

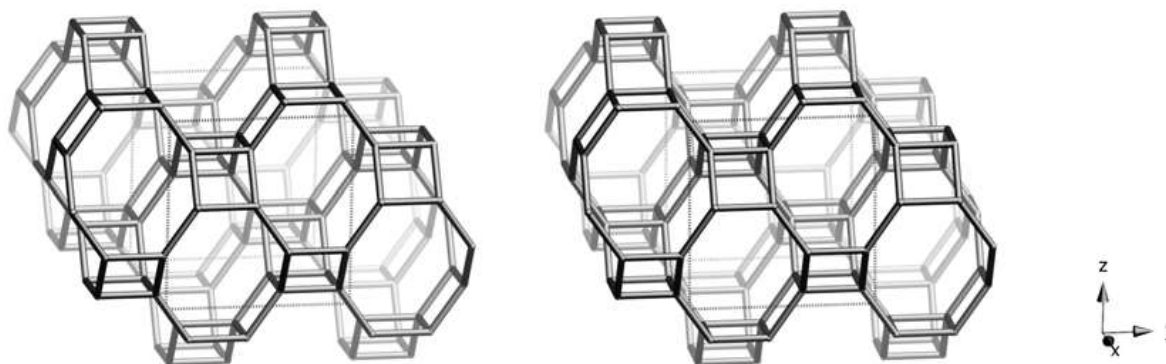
As subunidades podem ser agrupadas em diferentes combinações permitindo a construção de unidades terciárias, abrangendo unidades com cadeias diversas e propiciando a formação de vários zeólitos, como a zeólita A, X, Y, sodalita e outras diversas (BRAGA e MORGON, 2007).

As zeólitas são encontradas na natureza, formadas a partir de rochas sedimentares ou vulcânicas, geralmente em locais alcalinos (HARTATI et al., 2020). Contudo há limitações quanto ao seu uso pelas indústrias, devido a fatores como: a presença de impurezas indesejáveis; sua composição química pode mudar de um depósito para outro ou de um veio para outro em um mesmo local; e as ações de catalisadores não são otimizadas pela natureza (WEITKAMP, 2000). Devido as diversas aplicações que elas apresentam, surgiu o interesse de pesquisadores por buscar novos materiais e diferentes formas de sintetizar zeólitas (SANTOS, 2018).

3.4 Zeólita P1

Zeólitas do tipo P1 possuem sistema cristalino do tipo ortorrômbico e possuem estrutura semelhante a estrutura das zeólitas do tipo Gis (Gismondine) e é relacionado topologicamente com a zeólitas natural gobbinsite (HANSEN et al., 1990), como na figura 5.

Figura 5. Zeólita do tipo Gis semelhante a zeólita P1.



Fonte: Baerlocher et al., 2007

Há ampla aplicação de zeólitas do tipo P em diferentes tipos de estudos. Contudo estudos com a aplicação de zeólitas do tipo P1 são mais escassos quando comparados com zeólitas P, exemplos de aplicações de zeólitas P1 são: como adsorventes de corantes (TSAI et al., 2009) e metais

pesados (BARKAT et al., 2015), como removedoras de amônio da água (LIU et al., 2018) e como estabilizadoras de solos (FUNGARO et al., 2004).

3.5 Métodos de síntese

As zeólitas só começaram a ser comercializadas quando os métodos de síntese foram desenvolvidos em laboratórios (HARTATI et al., 2020). A descoberta e observação de zeólitas naturais se deu há séculos atrás, contudo, estudos relacionados a ciência e tecnologia desses materiais teve maior impulso a partir da década de 1950, com as descobertas de métodos de síntese industrial que proporcionaram a produção de zeólitas em larga escala, inspirada na pesquisa de síntese zeolítica do professor Barrer, realizadas em meados dos anos 1930 e 1940 (PAYRA; DUTTA, 2003).

A composição da estrutura de uma zeólita depende das condições em que ela foi sintetizada (PAYRA; DUTTA, 2003). Alguns parâmetros podem influenciar no resultado de sua síntese, como: rota de síntese, temperatura, pressão, tempo de síntese (VEGERE et al., 2020), a forma física e composição química dos reagentes utilizados, visto que o caminho de síntese para uma estrutura desejada pode estar entrelaçado com a rota de uma estrutura diferente (SINGH; DUTTA, 2003). Por isso, para sintetizar cada tipo de zeólita é necessário que essas variáveis sejam ajustadas para cada tipo desejado (BRAGA e MORGON, 2007).

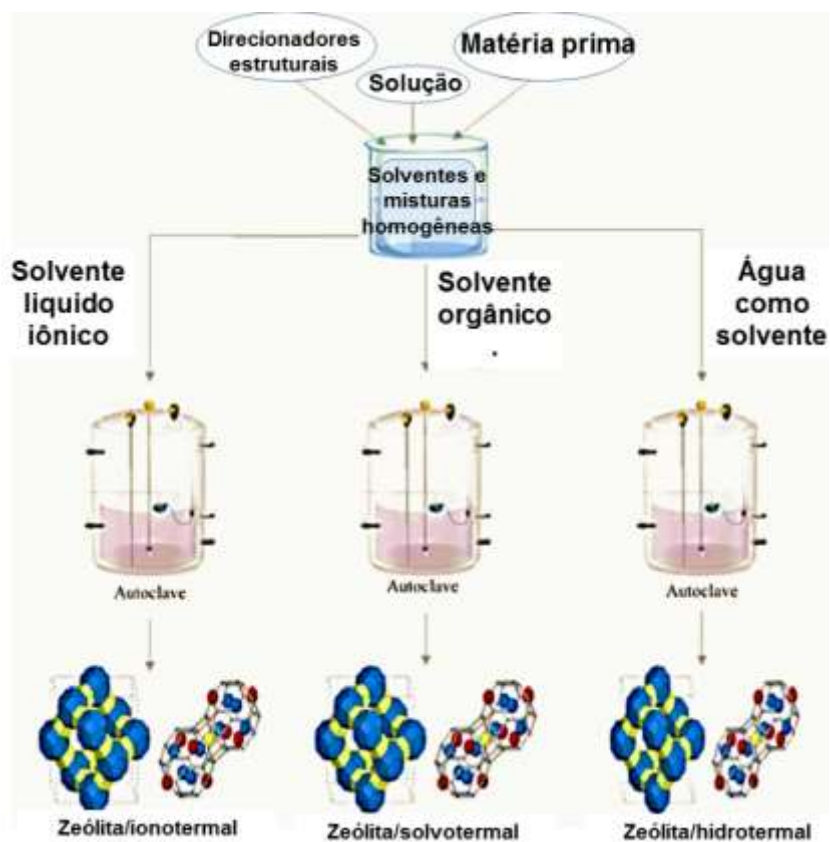
Para descrever a composição de uma zeólita é usado frequentemente o termo razão Silício/Alumínio (Si/Al) (LOBO, 2003). A razão de silício e alumínio determina a densidade de carga negativa das zeólitas, quanto maior o número de Al maior a possibilidade de troca catiônica para elas (BRAGA; MORGON, 2007). A medida que a proporção de Si/Al aumenta, também aumentam a estabilidade hidrotérmica, hidrofobicidade e resistividade ácida (PAYRA; DUTTA, 2003; YOLDI et al., 2019) enquanto a hidrofiliabilidade e concentração de cátions diminuem (YOLDI et al., 2019). Estruturas de zeólitas sintetizadas com proporção de alumínio e silício 1:1 são raras, exemplos existentes deste tipo são as zeólitas do tipo sodalita, faujasita, zeólita A e P (HEALEY et al, 2000).

As zeólitas podem ser sintetizadas a partir de solventes aquosos, com uma composição definida, em condições pré-determinadas de pressão e temperatura (BRAGA et al., 2012). Em fase líquida a síntese de zeólitas pode ser realizada por meio de três métodos: Hidrotermal, Solvotermal e Ionotermal (MGBEMERE et al., 2017), como mostra a **figura 6.** O método

hidrotermal de síntese é amplamente utilizado para a produção de zeólitas, sendo considerado o método predominante de síntese (GRECCO; RANGEL, 2013; RODRIGUES, 2013) e também o mais antigo (MGBEMERE et al., 2017). Ele consiste na cristalização de reação multifásica, sendo pelo menos uma fase líquida, uma amorfa sólida, e a fase cristalina é obtida como resultado (VEGERE et al., 2020).

O método solvotermal é similar ao hidrotermal, contudo compreende a síntese de zeólitas em solução não aquosa com material levado a temperaturas relativamente altas (FENG; LI, 2017). Já a síntese Ionomtermal/Inotérmica é o método de sintetizar materiais inorgânicos funcionais mais recente desenvolvido, sua reação é similar aos métodos solvotermal e hidrotermal, entretanto há a utilização de líquidos iônicos em sua síntese (FENG; LI, 2017). Ela ocorre quando há formação de zeólitas usando líquido iônico sujeito a temperaturas moderadas, com limite de temperatura de até 100°C (FENG; LI, 2017; REYNOSO, 2016).

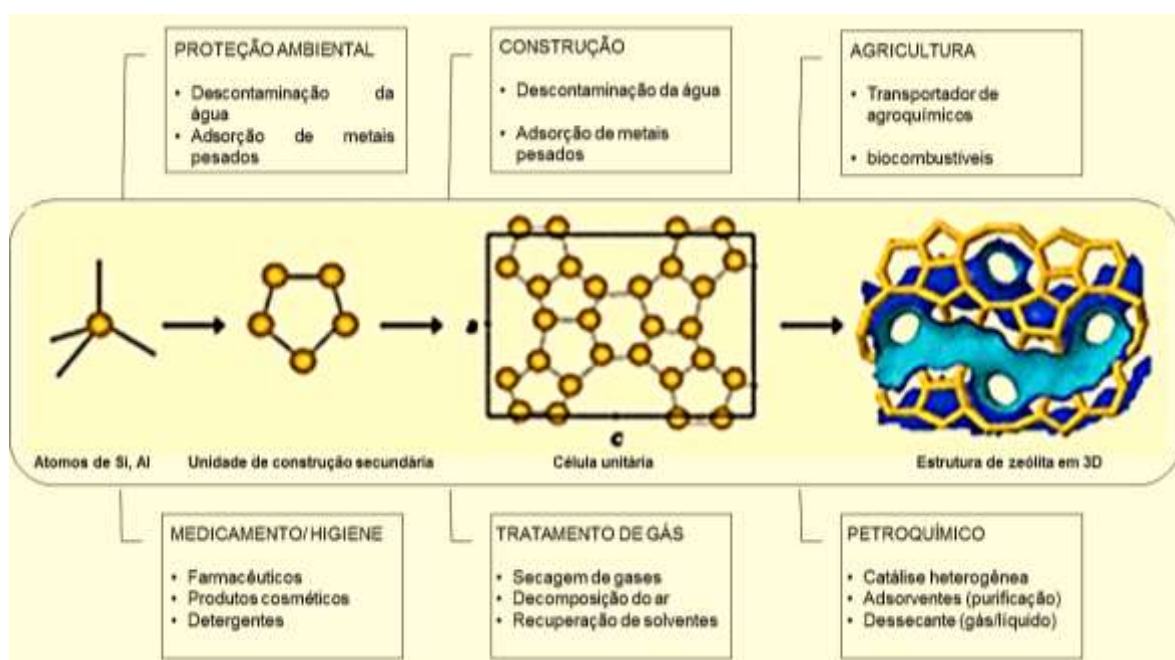
Figura 6. Métodos de síntese de zeólitas



3.6 Aplicações de zeólitas

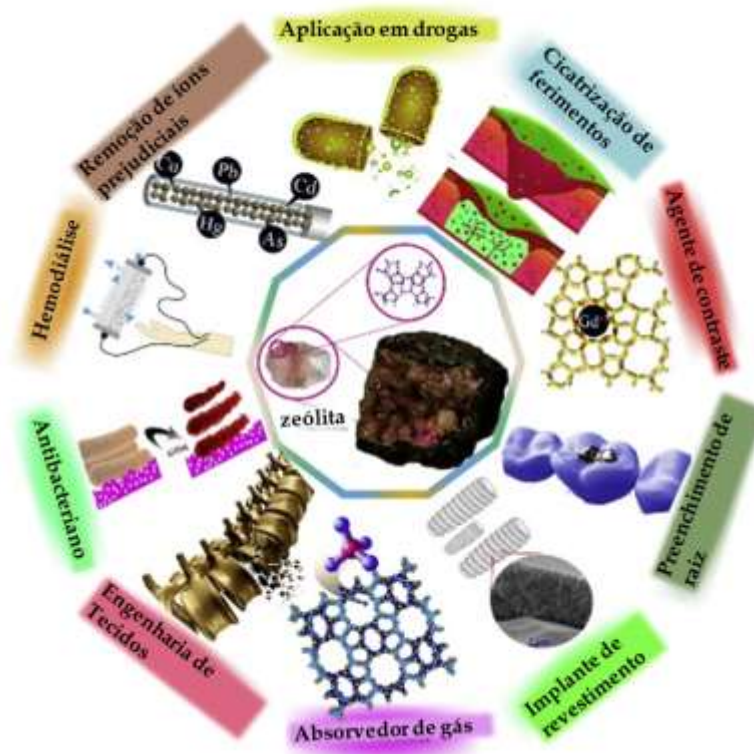
Zeólitas são minerais utilizados em diversas aplicações, devido a suas características específicas como alto grau de hidratação, baixa densidade, grande volume de vazios quando desidratada, estabilidade da estrutura cristalina, propriedade de troca de cátions, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas (LUZ, 1995). Sua grande área de superfície interna, lhe confere utilidade em áreas distintas de aplicação, desde a utilização em composição na indústria petroquímica à adsorção de metais pesados (**figura 7**). Fonte: Adaptado de NG; ZOU; MINTOVA (2013).

Figura 7. Formação da estrutura de uma zeólita e suas aplicações



Na área das ciências biomédicas estudos com a aplicação de zeólitas estão em expansão e devem crescer nos próximos anos, devido as características peculiares que as zeólitas apresentam (SERATI-NOURI et al., 2020). Nessa área há aplicações dessas estruturas em cicatrização de ferimentos, preenchimento de raiz dental, hemodiálise, absorção de gases, e outras aplicações que podem ser ilustradas na figura 8.

Figura 8. Aplicações de zeólitas na biomedicina



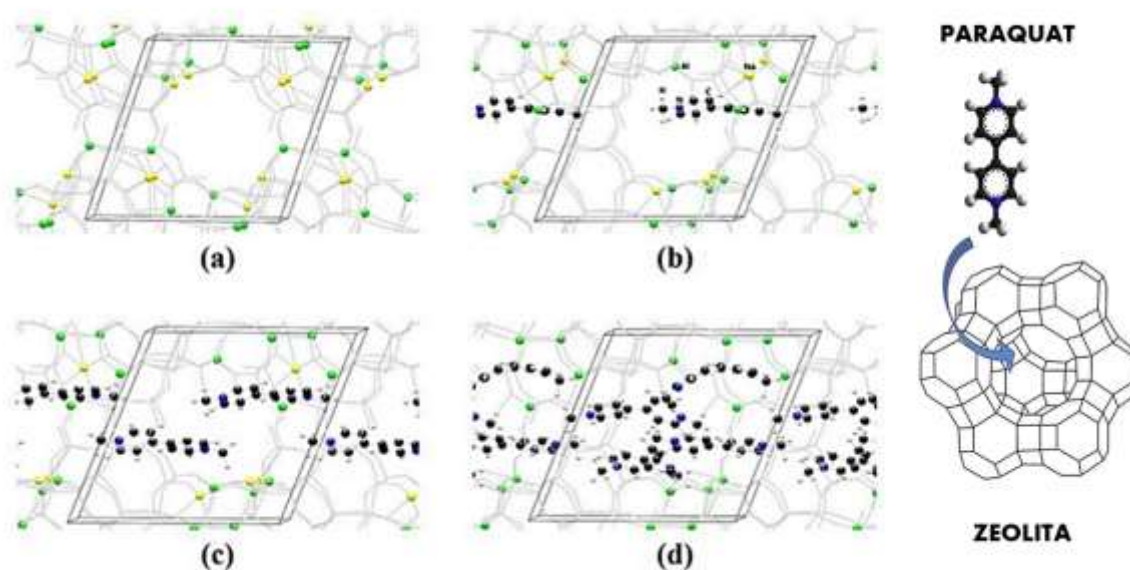
Fonte: SERATI-NOURI et al., 2020 (adaptado pela autora)

Na agricultura as zeólitas são utilizadas como condicionadores de solo, como carreadores de nutrientes, além de servirem como substrato em produção de mudas (GRUGIKI, 2007) e como fertilizantes naturais (AAINAA et al., 2018). Yuan et al. (2017) realizou um estudo com aplicação de zeólitas do tipo F como fertilizantes de liberação lenta de potássio, e obteve resultados positivos quanto a eficiência da zeólita para este objetivo

Com as crescentes preocupações ambientais, esses materiais porosos também tem ganhado espaço importante em aplicação nessa área. Zeólitas naturais, por exemplo, por possuírem pH torno de 7-8,5 ao serem adicionadas ao solo podem reduzir a acidez do solo, ao mesmo tempo que fornecem cátions como cálcio, magnésio e potássio que são interessantes para a produção de culturas (HERMASSI et al., 2020) além de possuírem a capacidade de melhorar a infiltração e condutividade hidráulica do solo (NAKHLI et al., 2017).

As zeólitas são amplamente conhecidas pela sua capacidade de adsorção de diversos materiais. Elas são utilizadas na separação de espécies poluentes e recuperação de espécies úteis (NG; ZOU; MINTOVA, 2013), como adsorventes de agrotóxicos (BARBOSA *et al*, 2018) e metais pesados (MGBEMERE *et al*, 2017). Como exemplo de adsorção tem-se um estudo realizado por KEAWKUMAY *et al*. (2019), em que foi constatado que a zeólita do tipo FAU é eficiente na adsorção do pesticida Paraquat no interior de seus poros, como mostra a figura 10.

Figura 9. adsorção de Paraquat por Zeólita FAU. a) Zeólita sem ; b) com uma c) com duas d) com quatro moléculas de Paraquat sorvidas por célula unitária.

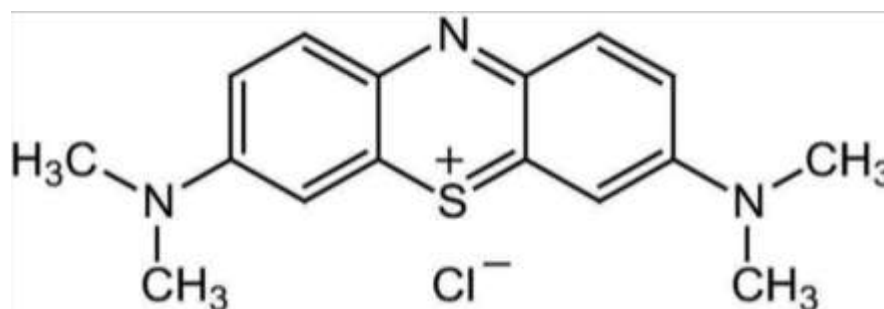


Fonte: KEAWKUMAY *et al*. (2019) (adaptado pela autora)

3.7 Corante azul de metileno

O azul de metileno é um corante comum, perigoso e amplamente utilizado (MUNIYANDI *et al*., 2021), principalmente para tingir seda, algodão e madeira (ZAMEL; KHAN, 2021). Ele é uma tiazina catiônica, utilizado em diversas aplicações, desde como corante a aplicações na área medicinal (SUBAIHI;NAGLAH, 2022), sua estrutura é apresentada na figura abaixo.

Figura 10. Estrutura do corante azul de metileno



A exposição excessiva a esse corante tem efeitos nocivos, como: náuseas, diarreia, necrose, vômitos, diarreia e problemas oculares (SUBAIHI;NAGLAH, 2022). Sua inalação pode causar o surgimento de curtos períodos de batimentos cardíacos acelerados ou dificuldade de respirar (ZAMEL; KHAN, 2021).

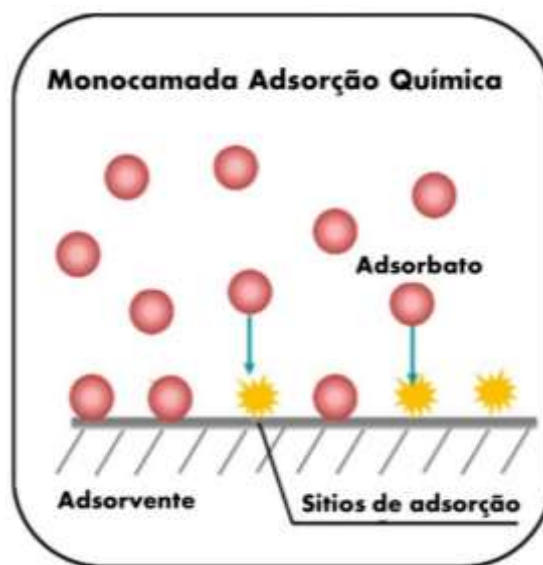
3.8 Adsorção

Adsorção pode ser definida como um fenômeno em que moléculas presentes em um meio fluido aderem a uma superfície sólida, como resultado de forças não balanceadas dessa superfície que atraem essas moléculas por um tempo finito (MELO, 2009). É basicamente definido como um fenômeno de superfície, em que os adsorbatos são aderidos ou transferidos para os adsorventes (WANG; GUO, 2020). A intensidade da adsorção leva em consideração alguns fatores, como: temperatura, natureza e concentração do adsorbato (substância adsorvida), natureza e agregação do adsorvente (parte sólida) e o adsorvente (fluido em contato com o adsorvente) (MELO, 2009). A adsorção, dependendo das forças, pode ser classificada como adsorção química e física.

a) Adsorção Química

Na adsorção química ou quimissorção ocorre a troca efetiva entre moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, formando ligações relativamente fortes que ocasionam em uma reação química, sendo essa adsorção ocorrente em sítios ativos específicos, denominada de adsorção localizada (NASCIMENTO *et al.*, 2014), como representado na figura 11.

Figura 11. Imagem de adsorção química

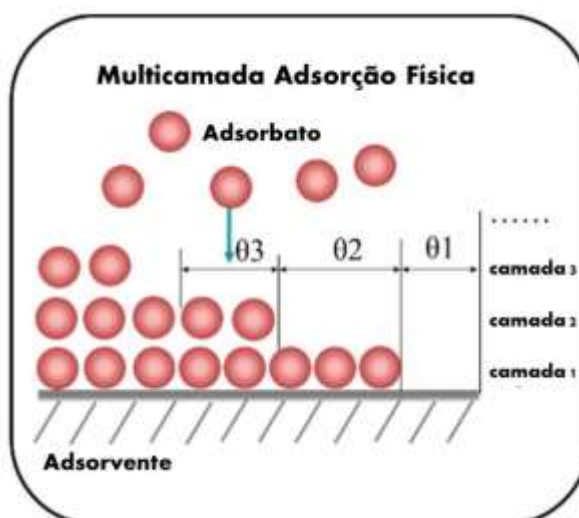


Fonte: (WANG; GUO, 2020).

Adsorção Física

Na adsorção física ou fisissorção (figura 12) ocorre interação de Van de Waals entre o adsorvente e o adsorbato, nesse processo a energia que é liberada não rompe ligações químicas, assim a molécula adsorvida permanece com a mesma identidade (SOARES, 2010). Essa adsorção é denominada como não localizada, por poder ocorrer em toda a superfície do material adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 12. Imagem de adsorção física



Fonte: (WANG; GUO, 2020).

Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção permitem dados da capacidade máxima de adsorção, que é algo significativo no campo de avaliação dos adsorventes (SOARES, 2010; WANG; GUO, 2020), possibilitam a classificação da adsorção em física ou química, e por meio das relações de concentração de adsorbato (em meio sólido e líquido) à temperatura determinada e geram modelos matemáticos através de gráficos (SOARES, 2010). A descrição, através de curvas, da relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução, em contato com o adsorvente, são realizadas pelas isotermas (ANTUNES, 2012). Exemplos de isotermas de adsorção são: Isotermas de Langmuir e Isotermas de Freundlich.

Isotermas de Langmuir

A equação de Langmuir é utilizada para descrever a adsorção, com base em três suposições: a primeira diz que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, não depende da extensão de cobertura da superfície, possibilitando adsorção constante; a segunda suposição é que há sítios específicos para a adsorção, sem haver interação com as moléculas do soluto; e a terceira diz que a superfície do adsorvente pode ser totalmente coberta por uma camada monomolecular e dessa forma ocorre a adsorção máxima (ALLEONI et al, 1998; VAKHARKAR, 2005). A equação é descrita por:

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L.C.b_L}{1+K_L.C} \quad (2)$$

Em que:

$\frac{x}{m}$: massa do soluto por unidade de massa do adsorvente;

K_L : constante relacionada à energia de ligação soluto/superfície/adsorvente;

C : concentração de equilíbrio do soluto

b_L : quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida

Isotermas de Freundlich

Sendo uma das isotermas mais amplamente usadas em adsorção (WANG; GUO, 2020), diferente da isoterma de Langmuir, a equação de Freundlich supõe que a energia de adsorção

diminui logaritmicamente quando a superfície do adsorvente é coberta pelo soluto (ALLEONI et al, 1998). A equação é descrita como:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C^{b_F} \quad (3)$$

Em que:

$\frac{x}{m}$: massa do soluto por unidade de massa do adsorvente

K_F e b_F : constantes empíricas

C : concentração de equilíbrio do soluto

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

Os rejeitos de caulim utilizados nesse estudo foram coletados na bacia de rejeitos da mina de caulim localizada na cidade de Vitória do Jari, no extremo sul do estado do Amapá, como mostra a figura 13. A extração do caulim nessa região ocorre desde 1976 pela empresa CADAM S/A (COSTA, 2019).

Figura 13. mapa de localização da mina dos rejeitos de Caulim



Fonte: Google Earth (adaptado pela autora)

4.1. Rota sintética para obtenção da zeólita

a) Zeólita P1

Para a síntese de zeólita P1, foi empregado o rejeito de caulim e o método de fusão alcalina, em tratamento hidrotérmal com modificações pela metodologia de Ma et al. (2014). Inicialmente, foi obtido um material fundido que foi resultado da mistura de 4 g de NaOH + 1 g de rejeito a 200 °C por 4 h. O produto gerado foi resfriado, pulverizado e misturado com 50 mL de H₂O para obtenção de um gel branco que foi agitado e tratado hidrotérmicamente por 48 h a 90 °C. O produto final foi lavado com água deionizada, secado a 70 °C e pulverizado para caracterização mineral, como é ilustrado na figura 14.

Figura 14. Rota de síntese da zeólita P1



Fonte: autora

4.2. Caracterização de zeólitas

Para realizar a caracterização de zeólitas são necessárias algumas técnicas, como difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica, que são descritos abaixo:

Difração de raios X - A difração de raios X é a técnica de base que busca determinar a estrutura e composição de um material cristalino (VIMONSES *et al* 2009). Ela ocorre quando os

raios x são incididos em um material com um ou mais orifícios, há interação desses raios com a matéria e por meio do espalhamento em uma estrutura com estado cristalino, ocorre a difração desses raios pelos cristais (NAPOLITANO et al, 2007).

Essa técnica de caracterização é vantajosamente utilizada em argilominerais devido sua simplicidade e rapidez de aplicabilidade, confiabilidade nos resultados, e possibilidade de analisar as fases diferentes de um material, além de mostrar a forma como os elementos químicos estão ligados (ALBERS, *et al* 2002). Ela pode determinar o grau de cristalinidade e a estrutura de um material, permite também identificar e analisar quantitativamente as fases, parâmetros da cela unitária, textura e tamanho dos poros (SANTOS, 2018).

Algumas aplicações da análise de difração de raios-x são listadas por Perego (1998), que são elas: determinação de parâmetros cristalográficos (dimensões da cela unitária e simetria da rede Coordenadas atômicas e parâmetros térmica, substituição isomorfa em locais de rede, porosidade intra-rede), determinação de características físicas e morfológicas (tamanho do cristalito, cristalinidade, tensão da rede, Orientação preferida dos cristalitos) e Identificação e quantificação de fases cristalinas.

Neste trabalho a técnica de difração de raios X (DRX), método do pó, foi utilizada para identificação das fases minerais dos rejeitos e produtos sintéticos. Dessa forma, foi empregado um difratômetro de bancada D2Phaser (Bruker) disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Novos Materiais (LSCNM) do Instituto de Engenharia e Geociências (UFOPA). Este equipamento possui um goniômetro de varredura vertical e um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) de 400 W de potência, com uma geometria de Bragg-Brentano no modo contínuo, velocidade de varredura de $0,25^\circ / \text{min}$, tendo como sistema de detecção um detector rápido modelo LynxEye. A tensão foi de 30 kV e 10mA, respectivamente.

Espectroscopia de infravermelho e Raman- A espectroscopia de infravermelho pode ser definida como um complemento feito à análise de DRX, visto que é usada para avaliar a cristalinidade de um material, como a zeólita (LUZ, 1995). Ela faz parte da pequena parte de técnicas que fornecem informações sobre a estrutura e composição das fases amorfas de um material, por isso é tida como uma ferramenta de utilidade para a caracterização molecular de inorgânicos, principalmente pela contribuição peculiar na caracterização componentes do solo compostos de fração argila (FARMER PALMIERI, 1975).

Essa análise possui algumas vantagens de aplicação quando comparadas com outras técnicas, como: necessita de pouca quantidade de amostra, é uma análise rápida e fácil de preparar em curto espaço de tempo (FERRARESI *et al.*, 2012).

Neste estudo os espectros de infravermelho no médio (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos utilizando-se pastilhas prensadas a vácuo contendo 0,200 g de KBr e 0,0013 g de amostra pulverizada e um espectrômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier da Bruker, modelo Vertex 70, disponível no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências (UFPA).

Microscopia eletrônica de varredura - Como uma análise microestrutural, a microscopia eletrônica de varredura permite a observação morfológica dos cristais formados (SANTOS, 2018). Ela faz análise do material por meio da irradiação de um feixe fino de elétrons e com a interação desses elétrons com o material são emitidas radiações que ao serem captadas fornecem informações específicas sobre a amostra analisada (RIGO, 2013).

Para os estudos de MEV as amostras foram pulverizadas e dispersas em suportes impregnados com grafite e metalizadas com ouro. O instrumento utilizado foi um microscópio da marca LEO-Zeiss, 430 Vp, em condições de análise utilizando imagens secundárias obtidas a 20 KV, com distancia de trabalho de 11 mm, da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Análise térmica – Análise térmica é o grupo de técnicas em que uma substância tem uma de suas propriedades físicas medida em função de temperatura e essa substância encontra-se submetida a um programa controlado de temperatura (GIOLITO, 1988).

As curvas de TG e DTA foram obtidas num termoanalisador Stanton Redcroft que tem um forno cilíndrico vertical, com conversor digital acoplado a um microcomputador. As análises foram feitas em um cadinho de platina, com aquecimento de 20°C/min, temperatura inicial e final variando de 20°C a 1100°C, respectivamente, realizada no LCM da UFPA.

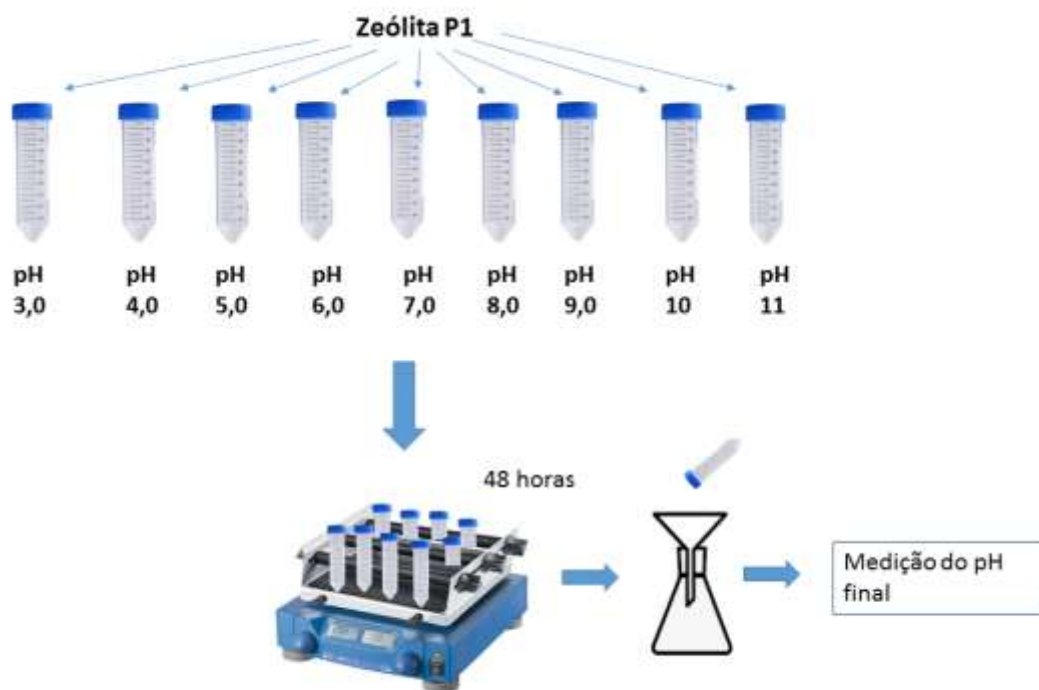
4.3.Determinação do ponto de carga zero

O pH_{pzc} da zeólita NaP1 foi medido tendo como base o método de mudança de pH reportado por Liu, Li e Zhou (2021). As etapas de medição específicas são como segue: Uma solução de NaCl (0,01 mol/L) foi preparada e seu pH foi ajustado para 3,0-11,0, com 0,1 mol/L de NaCl e 0,1

mol/L de HCl. Subsequentemente, 20mg de adsorvente adsorvente (zeólita NaP1) foi adicionado a 20ml de soluções de NaCl com diferentes valores de pH e agitado por um oscilador termostático a 250 rpm e 25°C por 48 horas. como pode ser apresentado na figura abaixo. O pH final das amostras foi medido e anotado.

Após coletados, os dados de variação de pH foram colocados em planilha Excel para gerar gráfico de definição do pH_{pzc} da amostra de zeólita P1.

Figura 15. Metodologia de determinação do pH_{pzc} da zeólita NaP1

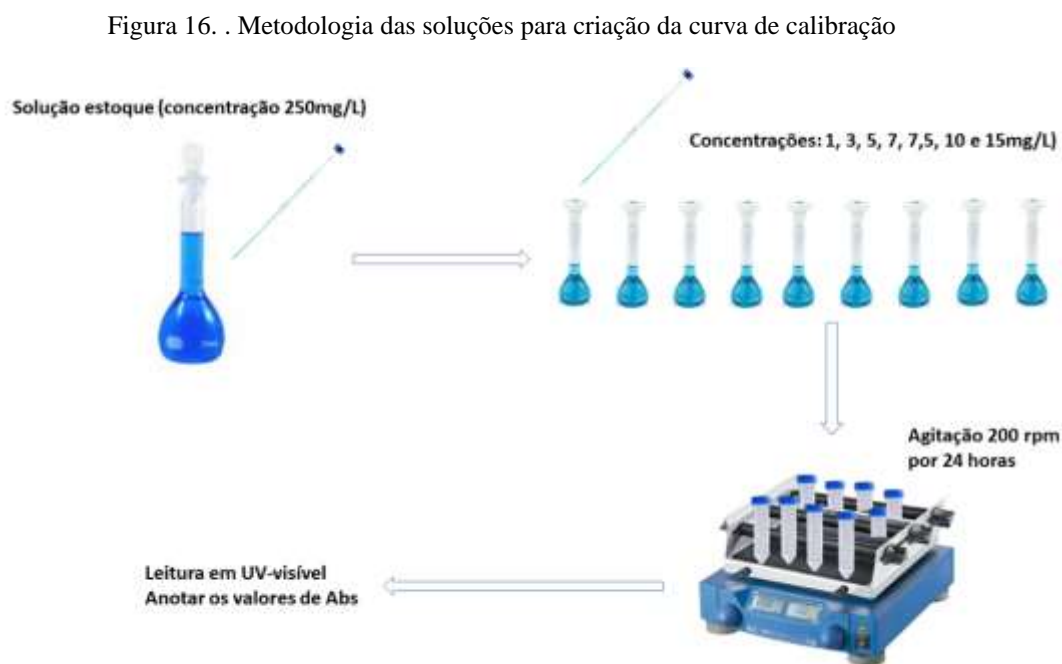


Fonte: Autora

4.4. Teste de adsorção

Para os testes de adsorção este trabalho teve como base a metodologia descrita por Liu et al. (2018), com adaptações. Foram feitos testes com três concentrações e 3 tempos de contato diferentes. Para isso primeiramente foi preparada uma solução estoque, com concentração de 250 mg/L. a partir dela foi construída a curva de calibração, com as seguintes concentrações: 1mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 7 mg/L, 7,5 mg/L, 10mg/L e 15mg/L, por meio da lei da diluição.

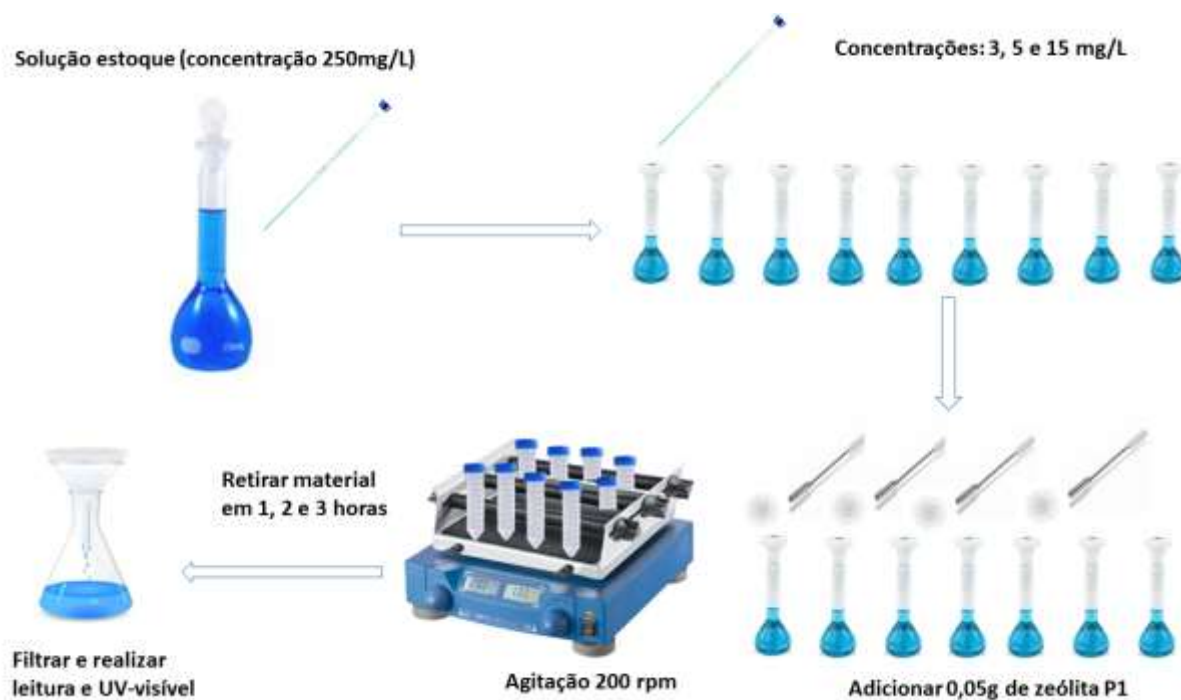
Após o preparo dessas soluções em diferentes concentrações foi realizada a leitura no UV-visível e coletados os valores de absorvância e plotados na planilha do Excel, como mostra a metodologia na figura abaixo:



Fonte: autora

A partir da solução mãe foram criadas três concentrações para estudo de tempo de contato com a zeólita P1. Para verificar o efeito do tempo foram estudadas: 1, 2 e 3 horas, em 3 concentrações (3mg/L, 5 mg/L e 15 mg/L). Em tubos de falcon foram adicionadas às soluções de 25 ml de azul de metileno 0.05g de zeólita P1, colocadas em agitação a 200rpm em temperatura ambiente, em tempo determinado. A cada hora uma solução foi retirada, filtrada e lida sua absorvância em UV-visível. Para posterior tratamento em planilha do excel. O teste pode ser ilustrado na figura abaixo.

Figura 17. teste de adsorção de azul de metileno por zeólita P1



Fonte: autora

A eficiência de remoção do azul de metileno e a quantidade de azul de metileno adsorvida, pela zeólita foram estimadas pela seguintes equação, respectivamente:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\%, \text{ e}$$

$$qe = \frac{V(C_0 - C)}{m},$$

Em que C_0 representa a concentração inicial e C a concentração final; V : volume em L; m : massa em g.

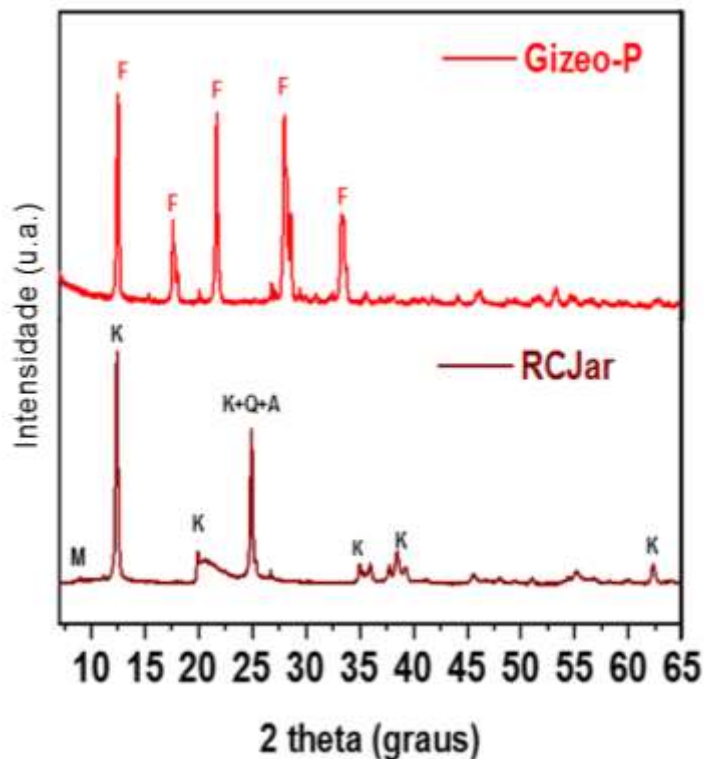
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos rejeitos e das zeólitas

5.1.1. Difração de Raios-x

Os difratogramas obtidos para as amostras de rejeitos de caulim e para zeólita sintetizadas são apresentados no figura 18.

Figura 18. Difratograma da amostra de caulim e de zeólita Na-P1. Em que: P: Zeólita P1



Fonte: autora

O padrão DRX da amostra RCJar mostrou picos em torno de 12° e 24° (theta) que são referentes ao mineral caulinita, sendo a fase principal na amostra. Picos adicionais de minerais como quartzo (PDF 01-082-0511), anatásio (PDF 01-086-1157) e muscovita (PDF 00-007-0042) foram identificados em 25,3°, 26,67° e 8,8° (2 theta), respectivamente. Esses resultados estão de acordo com a mineralogia destes rejeitos de caulim da Amazônia, descrita por Maia et al. (2008), que mostrou em seus resultados que os rejeitos de caulim possuem em sua maior parte caulinita, com os principais picos nos planos (001) e (002) em que também reportaram uma mineralogia composta por quartzo, anatásio e muscovita em pequena quantidade. Os picos encontrados neste estudo também corroboram com os resultados encontrados por SILVA et al, (2019) na caracterização de rejeitos de caulim da região do Jari.

No padrão DRX da amostra Gizeo-P1 foram observados picos mais intensos nas posições 12,3°, 17,5°, 21,6°, 27,9°, 28,5°, e 33,2° (theta), que correspondem respectivamente aos planos: (011), (002), (112), (031), (301) e (123), tais representantes da estrutura de zeólita do tipo P.

5.1.2. Composição química média do caulim

A composição química média dos rejeitos é apresentada na Tabela 1. Conforme observado, há um predomínio de SiO₂ com média em torno de 44,85%, que pode ser relacionada a fase mineral pertencente ao grupo dos silicatos, como a caulinita e quartz. Outro elemento que também se destaca é o Al₂O₃ com um percentual de 36,91% em média referente aos minerais caulinita e muscovita. E finalmente, o TiO₂ com média de 1,89%, correspondente ao mineral anatásio. Esses valores são semelhantes aos encontrados no estudo de Santana et al., (2012), em que foram encontrados maiores porcentagens de SiO₂ e Al₂O₃, sendo eles os componentes principais dos rejeitos de caulim da Amazônia.

Tabela 1. Composição química média da amostra de caulim por análise de FRX.

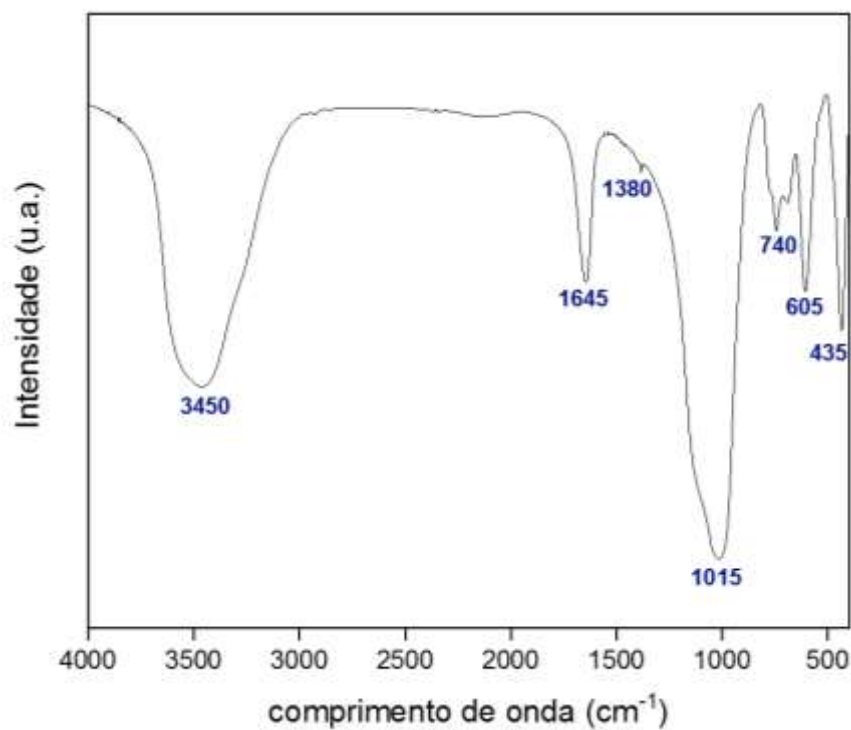
FRX da amostra de rejeito de caulim – Jari												
Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F	Soma
Peso (%)	44,85	36,91	2,02	0,02	<0,01	0,04	0,04	1,89	<0,01	0,18	13,98	99,92

P.F = Perda ao fogo

5.1.3. Infravermelho e Raman

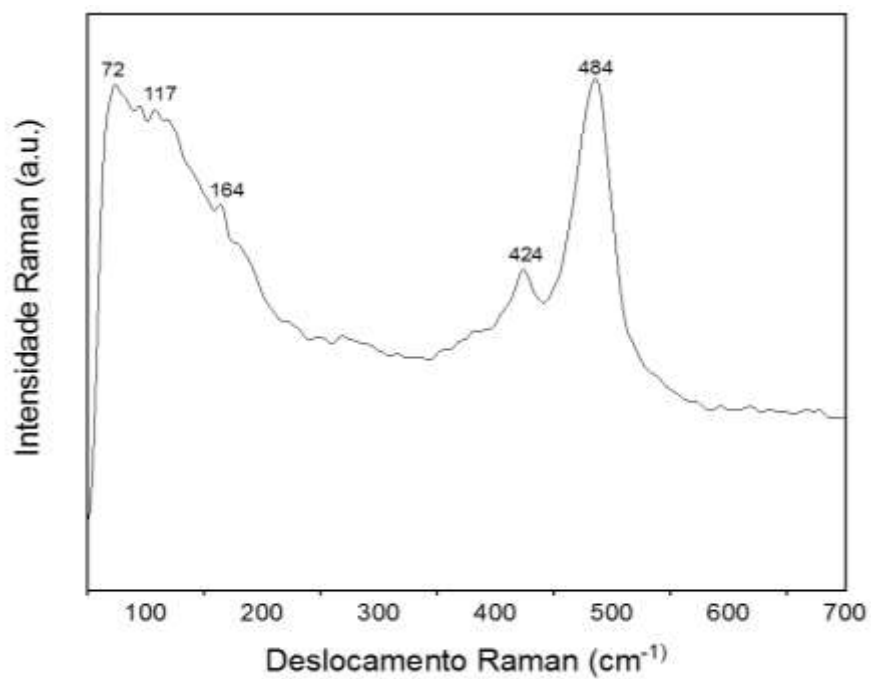
Para complementar a caracterização dos materiais, foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho na região e Raman, que são apresentadas na figura 19 e 20, respectivamente.

Figura 19. Espectros de IV da zeólita P1.



Fonte: autora

Figura 20. Espectros de Raman



Fonte: autora

Na espectroscopia de infravermelho foram observadas 7 bandas presentes na zeólita P1. O primeiro pico é encontrado aproximadamente em 3450 cm^{-1} . Em zeólitas, as bandas em torno de 4000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} correspondem ao alongamento da vibração dos grupos OH e moléculas de água que podem estar presentes nos poros das zeólitas (BYRAPPA; KUMAR, 2007).

Os picos em torno de 1600 cm^{-1} podem indicar picos de absorção de água (YUZAY et al., 2010). Os espectros infravermelhos em torno de 1500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} indicam características estruturais de cada zeólitas, funcionando como um “impressão digital” de cada uma (BYRAPPA; KUMAR, 2007). Como observado neste estudo, em que a partir do pico 1600 os picos de cada amostra possuem diferenças notáveis. Picos em torno de 1000 são característicos de materiais zeolíticos, como visto nas três amostras (975 , 980 e 1015cm^{-1}), associados ao modo de alongamento assimétrico do tetraedro.

Na zeólita P1 o pico em torno de 740 cm^{-1} , corresponde a vibrações de alongamento simétrico relacionado a ligações externas à zeólita, a banda em 605cm^{-1} corresponde ao anel duplo presente na estrutura da zeólitas P1 e a vibração do tetraedro é encontrada no pico 435cm^{-1} (SHARMA et al., 2016).

O espectro Raman, na faixa 50 a 700 cm^{-1} mostrou picos que confirmam as análises anteriores, bem como picos em: 72 , 117 , 164 , 424 e 484cm^{-1} . Na literatura ainda são escassos estudos relacionados a espectroscopia Raman em zeólita do tipo P1, especificamente.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de rejeito de caulim (RCJar) e das zeólitas obtidas são apresentados nas figuras 21 e 22.

Figura 21. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra RCJar.

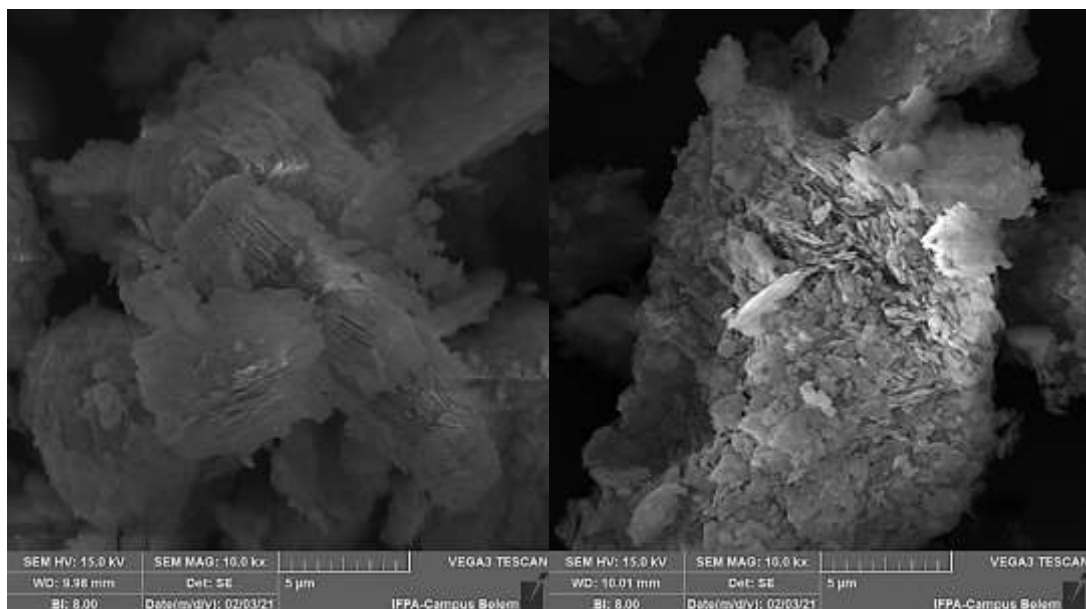
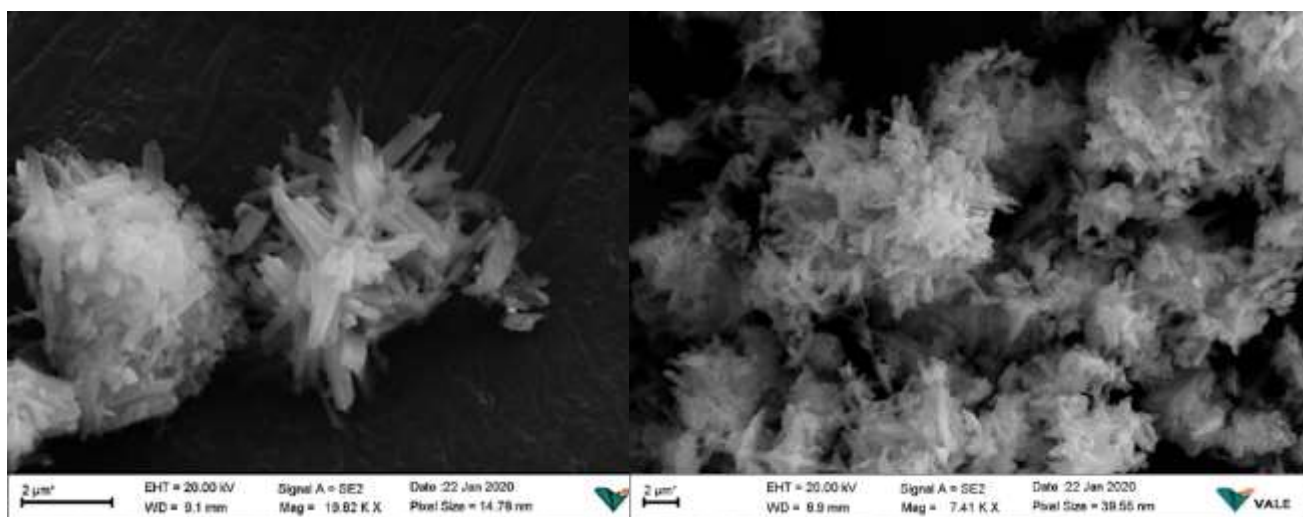


Figura 22. . Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Gizeo-P1



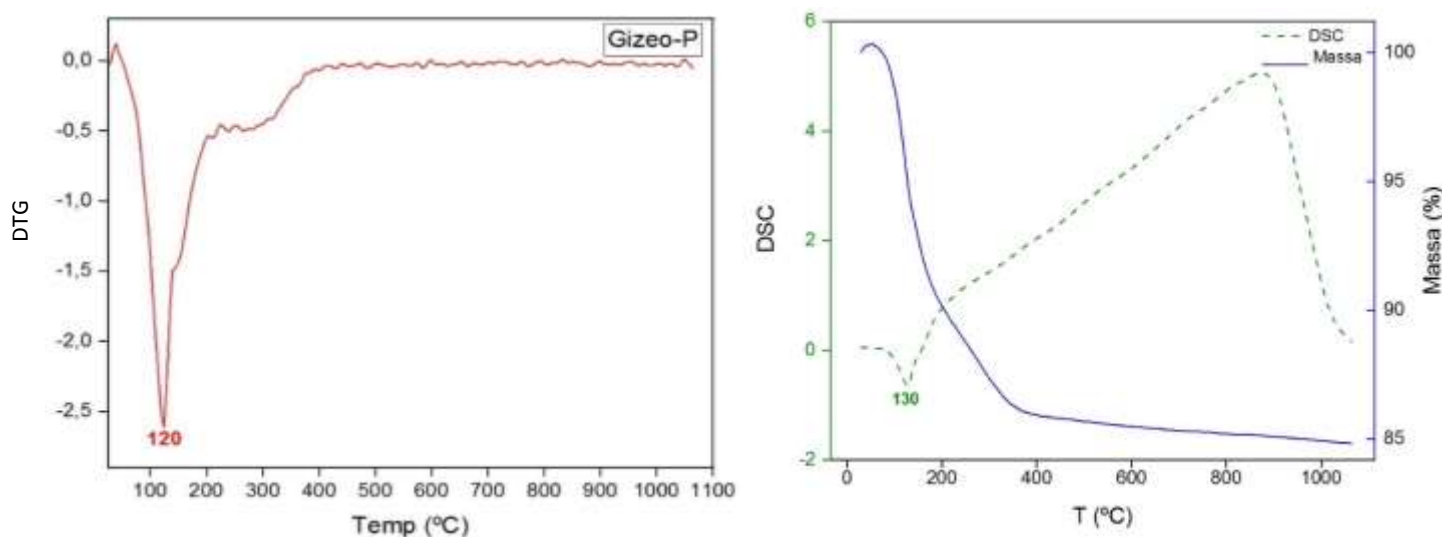
A microscopia eletrônica de varredura é importante para caracterizar zeólitas, pois evidencia morfologicamente as diferenças entre a sua matéria-prima e o produto formado (BESSA, 2016). Os resultados das análises de MEV da amostra RCJar mostram estruturas semelhantes a placas empilhadas, que confirmam os resultados de difração de raios-x, composto majoritariamente por caulinita, ela por sua vez possui estrutura em forma de placas pseudo-hexagonais que podem ocorrer de forma empilhada ou não, como nas estruturas de caulim amazônico, descritas por Santos et al. (2013).

A amostra Gizeo-P1 apresentou morfologia semelhante a das estruturas zeólitas do tipo GIS, onde está inserida a zeólitas P1. Na literatura foi observado que há dificuldade ao diferenciar morfologicamente as zeólitas P1 e P2, devido a alta semelhança visual entre ambas, por isso ressalta-se a importância de analisá-las por meio de difração de raios-x, afim de diferenciá-las sem erros (OLEKSIK et al. 2016). As zeólitas do tipo apresentam diferentes morfologias, dependendo da razão Si/Al e condições sintéticas (LIU et al., 2018).

5.1.5. Análise Térmica

Os resultados de fluxo de calor das zeólitas durante o aquecimento são mostrados na figura 23.

Figura 23. . TG, DSC e DTG Zeólita P1



A DSC da zeólita P1 mostrou único pico agudo, em 130°C e a DTG em 120°C. Esse pico endotérmico corresponde a perda de água adsorvida pela estrutura da zeólita (LIU et al., 2018). Em relação a perda de massa, essa amostra apresentou perda significativa de 15% do seu peso, em torno de 400°C. Essa perda em torno de 400 °C se dá devido a decomposição e remoção do grupo OH. O pico exotérmico em aproximadamente 900°C, sem relação com a perda de massa da estrutura, corrobora com os estudos de Xiao, et al., (2015) e Liu et al., (2018), em que explicam que esse pico está relacionado a transformação da estrutura da zeólita P1 e sua decomposição, sendo possível concluir que sua resistência ao calor se dá em torno dessa temperatura

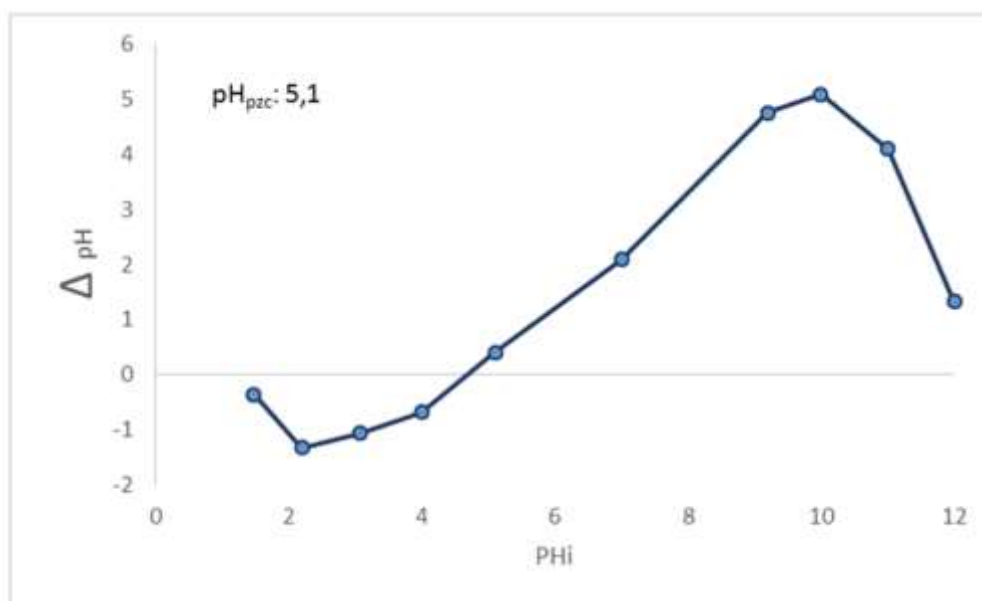
5.2. Zeólita P1 como adsorvente

5.2.1. Ponto de carga zero

Medidas de pH foram realizadas para considerar a influencia do pH na adsorção, pela determinação do ponto de carga zero (pzc) da zeólita P1. O pzc é definido como o pH da solução em que a carga dos sítios de superfície positivos são iguais ao dos negativos, sendo a carga da superfície do adsorvente zero, dessa forma a carga superficial é negativa se o pH for maior que o pH_{pzc} e positiva se o pH for menor que o pH_{pzc} (GULICOVSKI et al., 2008). As características de carga superficial de adsorventes, como as zeólitas, em diferentes valores de pH influenciam na capacidade de adsorção, por isso é importante medir o pH_{pzc} (LIU; LI; ZHOU, 2021).

Neste estudo o pH_{pzc} da zeólita P1 foi encontrado no valor de 5,1, como mostra a figura 24. Logo a sua superfície será ocupada positivamente quando o pH for menor 5,1 e negativamente quando for maior que esse valor.

Figura 24. . Ponto de carga zero da zeólita P1



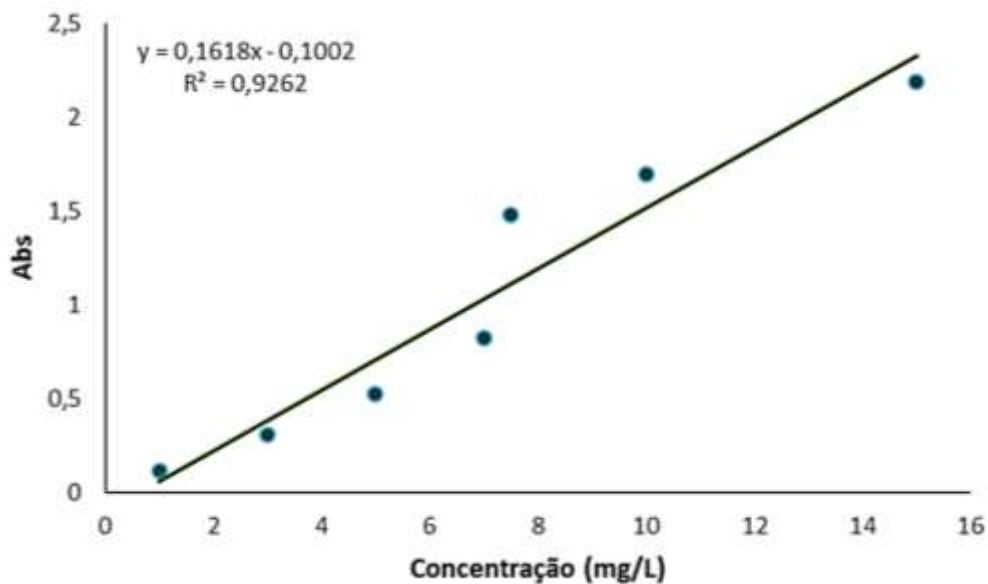
Fonte: autora

5.2.2. Adsorção de corante azul de metileno

A curva de calibração foi realizada com os dados de diferentes concentrações de solução do corante azul de metileno, com relação aos dados de absorvância, como mostra a figura 25, em que por meio do gráfico se obteve a fórmula da equação e o R^2 para verificar a eficácia e

segurança dos resultados, dando este valor de R^2 0,92, que mostra alta seguridade, sendo este valor próximo a 1.

Figura 25. . Parâmetro de erro dos dados de absorvância do azul de metileno



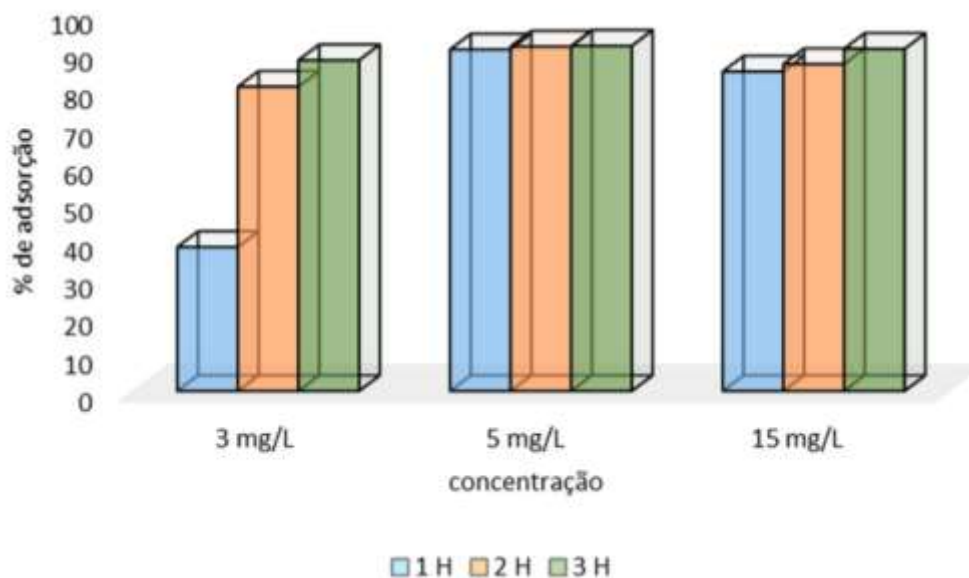
Os resultados dos testes de adsorção apresentaram as seguintes porcentagens de adsorção (ilustrado na figura 26 a seguir):

- Para os testes com concentração de 3mg/L a melhor porcentagem ocorreu com 3 horas de contato da zeólita P1 com a solução, sendo 87% de adsorção de azul de metileno, seguido de 80% de adsorção às 2 horas e 37% à 1 hora.

- Nos testes de adsorção com concentrações de 5mg/L, as 2 e 3 horas apresentaram resultados semelhantes, com 90% de adsorção do corante, sendo 89% de adsorção à 1 hora de contato.

- Em concentração de 15mg/L o tempo de contato da zeólita que mais se destacou foi o tempo de 3 horas, com 90% de adsorção, seguido de 86% e 84% de adsorção, às 2 e 1 hora respectivamente.

Figura 26. Efeito do tempo de contato da zeólita com corante azul de metileno



Esses resultados também podem ser confirmados quando são observados os valores de q_e , em que mostra a quantidade de azul de metileno adsorvida no equilíbrio, como mostra a tabela abaixo. Em relação aos valores de equilíbrio, observa-se neste estudo que na concentração 3 mg/L a melhor adsorção ocorreu em 3 horas. Na concentração de 5 mg/L os valores de equilíbrio se igualaram em 2 e 3 horas. Na concentração de 15 mg/L o maior valor de equilíbrio se deu às 3 horas, com porcentagem de adsorção também maior.

Os valores de q_e são maiores, visto que quanto maior for a concentração inicial de azul de metileno, maior será a quantidade de adsorção de equilíbrio do adsorvente necessário para atingir o equilíbrio da adsorção (LIU; LI; ZHOU, 2021).

Tabela 2. Influencia do tempo de contato da zeólita P1 e Azul de metileno

Conc. (mg/L)	T (h)	q_e (mg/g)	% adsorção
3	1	0,57	37,87
3	2	1,20	80,07
3	3	1,31	87,04
5	1	2,25	89,85
5	2	2,27	90,63
5	3	2,27	90,83
15	1	6,30	84,04
15	2	6,45	86,00
15	3	6,75	90,02

Fonte: Autora

6. CONCLUSÕES

Os rejeitos de caulim da bacia de sedimentos do Jari são compostos majoritariamente por caulinita, com ocorrência de quartzo, anatásio e muscovita. Quimicamente possuem altos teores de SiO_2 (44,85%) e AlO_3 (36,91%).

A zeólita P1 pode ser obtida pelo método de fusão alcalina, com pureza e alta cristalinidade, apresentando estabilidade térmica maior que 300°C , e resistência térmica de até 900°C .

Os estudos de adsorção de azul de metileno tendo a zeólita P1 como adsorvente mostrou que ela pode ser um adsorvente eficaz, com até 90% de adsorção do corante. Sendo o tempo de adsorção com melhores valores às 3 horas de tempo de contato.

Com isso os rejeitos de caulim do Jari se mostraram interessante matéria prima para a obtenção de zeólitas de baixo custo, contribuindo para a produção mais sustentável de materiais e reduzindo o despejo desses rejeitos no meio ambiente.

Por meio do reaproveitamento dos rejeitos de caulim para produção de zeólitas há a contemplação de benefícios para a sociedade amazonica, em que através desse ato é promovida a melhor qualidade de vida, por meio da diminuição de riscos de castástrofes potenciais, gerando mais segurança principalmente para aqueles que residem próximo às bascias usadas para sedimentação. Além da população o meio ambiente, fauna e flora também são contemplados.

REFERÊNCIAS

- AAINAA, H. N.; AHMED, O. H; MAJID, N. M. A. Effects of clinoptilolite zeolite on phosphorus dynamics and yield of Zea Mays L. cultivated on an acid soil. **PLOS ONE**, 13(9), e0204401, (2018). doi:10.1371/journal.pone.0204401
- ABDULLAHI, T.; HARUN, Z.; OTHMAN, M. H. A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. **Advanced Powder Technology**. Vol. 28, Ed. 8, Agosto, Pag. 1827-1840, 2017.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. **Cerâmica**, 48 (305), 2002.
- ANDRADES, R. C. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 2018.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Published on behalf of the structure commission of the international zeolite association by elsevier, sixth revised edition, 2007.
- BAJUK-BOGDANOVIĆ, D.; JOVIĆ, A.; NEDIĆ VASILJEVIĆ, B.; MILOJEVIĆ-RAKIĆ, M.; KRAGOVIĆ, M.; KRAJIŠNIK, D.; DONDUR, V. Characterization and application for pesticide removal. **Materials Science and Engineering: B**, 225, 60–67, (2017).
- BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. **Quím. Nova** vol.41 no.4, São Paulo, 2018
- BARKAT, M., NIBOU, D., AMOKRANE, S., CHEGROUCHE, S., & MELLAH, A. Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Comptes Rendus Chimie**, 18(3), 261–269, 2015. doi:10.1016/j.crci.2014.09.011
- BESSA, R. A. Síntese e caracterização de compósitos de zeólitas magnéticas utilizando caulim para abrandamento de águas. **Dissertação** (mestrado), UFC, 2016.
- BRASIL. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 12 de julho de 1989, P. 11459.
- BERTOLINI, T. C. R. **Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-

graduação em tecnologia nuclear. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 2019.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, 30 (1): 178, 2007.

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

BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Sumário mineral**. Brasília: DNPM, 2018.

CORDANI, U. G.; JULIANI, C. Potencial mineral da Amazônia: problemas e desafios. **Revista de estudios brasileños**. Vol. 6. Numero 11. P. 91-108. 2019

COSTA, W. J. P. **Plano de Mineração do Estado do Amapá 2019-2030**. Agência de Desenvolvimento Econômico do Amapá, 2019.

FARMER, V.C. & PALMIERI, F. **The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy**. GIESEKING, J.E., ed. Soil components. New York, Springer-Verlag, 1975. p.573-670.

FENG, S. H.; LI, G. H. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, 73–104. 2017.

FERRARESI, T. M.; SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L.; SILVEIRA, P. M.; MADARI, B. E. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:1769-1777.

FERREIRA, P. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão em sistemas abertos para adsorção de manganês**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

FUNGARO, D. A.; SILVA, M. G. Utilização da Zeólita Preparada a partir da Cinza Residuária do Carvão como Adsorvedor de Metais em Água. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6B, p.1081-1085, 2002

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, Vol. 36, n1, p.131-142. 2013.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica parte II. **Cerâmica**, São Paulo, v.34, n.225, p.163-164, 1988.

GRUGIKI, M. A. **Uso de zeólita na composição de substratos para a produção de mudas de eucalipto**. Rio de Janeiro: Editora Universidade Rural, 2007, 30 p.

GULICOVSKI, J.J.; ČEROVIĆ, L.J.S; MILONJIĆ, S.K. point of zero charge and isoelectric point of alumina, **mater.manuf.processes** 23(2008) 615-619.

HANSEN, S., HÅKANSSON, U., & FÄLTH, L. Structure of synthetic zeolite Na-P2. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, 46(8), 1361–1362.1990. doi:10.1107/s010827018901262x.

HARTATI, PRASETYOKO, D., SANTOSO, M., QONIAH, I., LEAW, W. L., FIRDA, P. B. D., & NUR, H. A review on synthesis of kaolin-based zeolite and the effect of impurities. **Journal of the Chinese Chemical Society**, 2020.

HEALEY, A. M.;JOHNSON, G. M.; WELLER, M. T. The synthesis and characterisation of JBW-type zeolites.Part A: Sodium/potassium aluminosilicate, $\text{Na}_2\text{K}[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. **Microporous and Mesoporous Materials** 37 (2000) 153–163.

HERMASSI, M., VALDERRAMA, C., FONT, O., MORENO, N., QUEROL, X., BATIS, N. H., & CORTINA, J. L. Phosphate recovery from aqueous solution by K-zeolite synthesized from fly ash for subsequent valorisation as slow release fertilizer. **Science of The Total Environment**, 139002, (2020). doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139002

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. MINERAÇÃO E ECONOMIA VERDE. **Confederação Nacional da Indústria**. Brasília : CNI, 2012.

ILIĆ, B., & WETTSTEIN, S. G. A review of adsorbate and temperature-induced zeolite framework flexibility. **Microporous and Mesoporous Materials**, 239, 221–234, 2017.

JHA, B.; SINGH, D. N. A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. **Journal of Materials Education**. Vol.33 (1-2): 65 - 132 (2011).

JEVREMOVIĆ, A.; BOBER, P.; MIČUŠÍK, M.; KULIČEK, J.; ACHARYA, U.; PFLEGER, J.; MILOJEVIĆ-RAKIĆ, M.; KRAJIŠNIK, D.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J.; ČIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Synthesis and characterization of polyaniline/bea zeolite composites and their application in nicosulfuron adsorption. **Microporous and mesoporous materials**, 287, 2019.

KEAWKUMAY, C.; RONGCHAPO, W.; SOSA, N.; SUTHIRAKUN, S.; KOLEVA, I., ALEKSANDROV, H. A.; VAYSSILOV, G. N.; WITTAYAKUN, J. (2019). Paraquat adsorption on NaY zeolite at various Si/Al ratios: A combined experimental and computational study. **Materials Chemistry and Physics**, 121824. doi:10.1016/j.matchemphys.2019.121824

LIU, B., ZHENG, Y., HU, N., GUI, T., LI, Y., ZHANG, F., ZHOU, R.; CHEN, X.; KITA, H. Synthesis of low-silica CHA zeolite chabazite in fluoride media without organic structural

directing agents and zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, 196, 270–276. (2014) doi:10.1016/j.micromeso.2014.05.019.

LIU, F.; LI, W.; ZHOU, Y. Preparation and characterization of magnetic sodium alginate-modified zeolite for the efficient removal of methylene blue. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 629 (2021) 127403.

LIU, Y., YAN, C., ZHAO, J., ZHANG, Z., WANG, H., ZHOU, S., & WU, L. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. **Journal of Cleaner Production**, 202, 11–22. (2018). doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.128.

LOBO, R. F. Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites. In: AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. (Orgs.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, 2003. p. 12-30.

LONGHI, M. A., RODRÍGUEZ, E. D., BERNAL, S. A., PROVIS, J. L., & KIRCHHEIM, A. P. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **Journal of cleaner production**, 115, 265–272. 2016.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Série Tecnologia Mineral**, 68. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MA, Y., YAN, C., ALSHAMERI, A., QIU, X.; ZHOU, C. Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. **Advanced Powder Technology**, 25(2), 495-499, 2014.

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. **Cerâmica** 54, 345-350, 2008.

MELO, C. R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis, 2009.

MENG, X., WANG, L., & XIAO, F.-S. Sustainable Routes for Zeolite Synthesis. **Zeolites in Sustainable Chemistry**, 3–35. 2016.

MGBEMERE, H. E.; EKPE, I. C.; LAWAL, G. I. Zeolite synthesis, characterization and application areas: A review. **International Research journal of environmental sciences**, Vol. 6 (10), 45-59, 2017.

MOJIRI, A.; ZHOU, J. L.; ROBINSON, B.; OHASHI, A.; OZAKI, N.; KINDAICHI, T.; VAKILI, M. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, 253, 126646, 2020.

MORAES, C. G. **Desenvolvimento de processo de zeólita a utilizando o caulim da Amazônia e aplicação na adsorção de cu +2**. Tese de doutorado. UFPA, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2014.

MUNIYANDI, M.; GOVINDARA, P. G. BHARATH BALJI. Potential removal of Methylene Blue dye from synthetic textile effluent using activated carbon derived from Palmyra (Palm) shell. **Materials Today: Proceedings**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.468> 2214-7853/2021

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da saúde**, v. 4, n. ½, p. 83-100. 2006.

NAKHLI, S. A. A., DELKASH, M., BAKHSHAYESH, B. E., & KAZEMIAN, H. Application of Zeolites for Sustainable Agriculture: a Review on Water and Nutrient Retention. **Water, Air, & Soil Pollution**, 228(12), (2017). doi:10.1007/s11270-017-3649-1

NAPOLITANO, H.; CAMARGO, A.; MASCARENHAS, Y.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**. 2007.

NG, E.-P., ZOU, X., & MINTOVA, S. Environmental Synthesis Concerns of Zeolites. **New and Future Developments in Catalysis**, 289–310. (2013).

OLEKSIK, M. D., GHORBANPOUR, A., CONATO, M. T., MCGRAIL, B. P., GRABOW, L. C., MOTKURI, R. K.; RIMER, J. D. Synthesis Strategies for Ultrastable Zeolite GIS Polymorphs as Sorbents for Selective Separations. **Chemistry - A European Journal**, 22(45), 16078–16088. (2016). doi:10.1002/chem.201602653

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa**. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2011.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, 2022.

PAYRA, P.; DUTTA, P.K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. (Orgs.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, 2003. p. 12-30.

PEREGO, G. (1998). Characterization of heterogeneous catalysts by x-ray diffraction techniques. **Catalysis today**, 41(1-3), 251–259. Doi:10.1016/s0920-5861(98)00054-6

PERES, F., MOREIRA, J.C., and DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F., and MOREIRA, J.C., orgs. **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente** [online]. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003. p. 21-41. ISBN 85-7541-031-8.

POLAT, E.; KARACA, M.; DEMIR, H.; ONUS, N. USE OF NATURAL ZEOLITE (CLINOPTILOLITE) IN AGRICULTURE. **Journal of Fruit and Ornamental Plant Research**. vol. 12, 2004 Edição especial.

REYNOSO, Y. Q. S. **Síntesis y caracterización de membranas de zif, soportadas en alúmina**. Tese de mestrado, Universidad Autónoma Del Estado De México, Ciencia de materiales, 2016.

RIBEIRO, F. B.; EGREJA FILHO, F. B.; FABRIS, J. D.; MUSSEL, W. N.; NOVAIS, R. F. Potential use of a chemical leaching reject from a kaolin industry as agricultural fertilizer. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Vol.31 no.5 Viçosa Sept./Oct. 2007.

RIGO, R. T. **Síntese e caracterização de membranas zeolíticas tipo MFI e aplicação em separação de aromáticos**. Dissertação (Mestrado), Universidade do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências exatas e da Terra, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, 2013.

RODRIGUES, E. C. **Estudo da influencia do tempo de reação e do teor de Na na síntese de zeólitas**. Dissertação de mestrado, UFPA, Belém, 2013.

SANTANA, D. L.; SARAIVA, A. C. F.; NEVES, R. F.; SILVA, D. L. Zeólita A sintetizada a partir de rejeitos do processo de beneficiamento de caulim . **Cerâmica** 58 (2012) 238-243

SANTOS, S. C. A.; ROCHA JUNIOR, C. A. F.; SILVA, L. N.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência. **Cerâmica** 59 (2013) 431-441.

SANTOS, J. R. **Síntese da zeólita SSZ-13 com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ utilizando cloreto de colina e sementes de cristalização**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-graduação em engenharia química. Maceió, 2018.

SERATI-NOURI, H., JAFARI, A., ROSHANGAR, L., DADASHPOUR, M., PILEHVAR-SOLTANAHMADI, Y., & ZARGHAMI, N. (2020). Biomedical applications of zeolite-based materials: A review. **Materials Science and Engineering: C**, 11225. doi:10.1016/j.msec.2020.111225

SERVATAN, M., ZARRINTAJ, P., MAHMUDI, G., KIM, S.-J., GANJALI, M. R., SAEB, M. R., & MOZAFARI, M. Zeolites in drug delivery: progress, challenges and opportunities. **Drug Discovery Today**. (2020). doi:10.1016/j.drudis.2020.02.005

SHARMA, P.; SONG, J.-S.; HAN, M. H.; CHO, C.-H. GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. **Scientific Reports**, 6(1). (2016). doi:10.1038/srep22734.

SILVA, E. B.; CANCIO, A. K. C.; COUTO, N. A. F.; LIMA, G. A.; MARINHO, K. L. L.; FIGUEIRA, B. A.M.; MAIA, A. A. B. Síntese e caracterização de zeólita 4A dopada com Ba²⁺ a partir de rejeitos de caulim da Amazônia. In: MARTINS, E. (org). **A gestão ambiental e sustentável na Amazônia**. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.1 ed. Cap. 3. Pag. 43-51.

SINGH, R.; DUTTA, P. K. MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis. In: AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. (Orgs.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, 2003. p. 12-30.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Revista Tecno-lógica**, Santa-cruz do sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

SUBAIHI, A.; NAGLAH, A. M. Facile synthesis and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles using L-lysine and L-serine for efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry** (2022) 15, 103613.

TSAI, W.-T.; HSIEN, K.-J.; HSU, H.-C. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, 166(2-3), 635–641. (2009) doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.071

VAKHARKAR, A. S. "Adsorption studies for arsenic removal using modified chabazite". University of South Florida. **Tese de Mestrado**, 2005.

VEGERE, K.; KRAVCEVICA, R.; KRAUKLIS, A. E.; JUHNA, T. Comparative study of hydrothermal synthesis routes of zeolite A. **Materials Today: Proceedings**. 2020.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, 148: 354, 2009.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 127279 (2020).

WASEM, A., BOER, S. C., SABEDOT, S., CUNHA, A. C. B. da. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral. **Revista Matéria** 2015, v. 20, n.1, pp.193-202, 2015.

WEITKAMP, J. *Solid State Ionics*. 2000,131,175.

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

YIN, X., LONG, Z., WANG, C., LI, Z., ZHAO, M., & YANG, S. (2019). A time- and cost-effective synthesis of CHA zeolite with small size using ultrasonic-assisted method. **Ultrasonics Sonochemistry**, 104679. (2019) doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104679.

YUAN, J., YANG, J., MA, H., & CHANG, Q. Preparation of Zeolite F as Slow Release Fertilizers from K-Feldspar Powder. *ChemistrySelect*, 2(33), 10722–10726, 2017. doi:10.1002/slct.201702120.

YUZAY, I. E., AURAS, R., SOTO-VALDEZ, H., & SELKE, S. Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, 95(9), 1769–1777. (2010).doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.011

XIAO, M., HU, X., GONG, Y., GAO, D., ZHANG, P., LIU, Q., LIU, Y., WANG, M. Solid transformation synthesis of zeolites from fly ash. *RSC Adv.* 5 (122), (2015), 100743e100749

ZAMEL, D.; KHAN, A. U. Bacterial immobilization on cellulose acetate based nanofibers for methylene blue removal from wastewater: Mini-review. **Inorganic Chemistry Communications** 131 (2021) 108766.

ZEMA, M., TARANTINO, S. C., & MONTAGNA, G. Hydration/Dehydration and Cation Migration Processes at High Temperature in Zeolite Chabazite. **Chemistry of Materials**, 20(18), 5876–5887. (2008). doi:10.1021/cm800781t